

***Yarrowia lipolytica* İLE TEKSTİL BOYAR
MADDELERİNİN RENGİNİN GİDERİMİ**

**DECOLORIZATION OF TEXTILE DYES BY
*Yarrowia lipolytica***

AMAL HAJO HASSAN IBRAHİM

PROF. DR. NİLÜFER CİHANGİR

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Biyoloji Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

Yarrowia lipolytica İLE TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN RENGİNİN GİDERİMİ

AMAL HAJO HASSAN İBRAHİM

Doktora, Biyoloji Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilüfer CİHANGİR

Haziran 2024, 88 sayfa

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya kirliliği, günümüzde karşılaştığımız en büyük çevre sorunlarından biridir. Biyolojik yaklaşımlar çevre dostu olmaları ve boyanın giderilmesinde büyük etkiye sahip olmaları nedeniyle boya kirliliğinin çözümünde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658 kullanılarak yapılan biyodegradasyon ve adsorpsiyon teknikleri, azo boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için iki farklı biyolojik yaklaşım olarak incelenmiştir. Biodegradasyon çalışmalarında farklı parametreler araştırılmıştır. En yüksek renk giderme yüzdesi (%97), reaktif sarı 18(RY18) için pH 7'de, asit kırmızı 18 (AR18) için pH 9'da ve bazik mavi 41 (BB41) için pH3'te %92 gözlenmiştir. Üretim ortamında karbon ve nitrojen kaynaklarının etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda, glukoz ve fruktoz gibi karbon kaynaklarının, amonyum sülfat, pepton ve amonyum klorür gibi nitrojen kaynaklarının en uygun olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlara dayanarak, 150 rpm'lik bir dönüş hızının, 50 mg/L'lik bir boya konsantrasyonunun, 3 mL'lik bir inokulum miktarının ve 30 °C'lik bir sıcaklığın, renk giderme işlemi için optimal olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, biyosorbent olarak Aljinat içerisine tutuklanmış hücreler ve biyokütle kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin renk giderme oranı, Aljinat içerisine tutuklanmış hücrelerden daha yüksek

bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri RY18, AR18 ve BB41 için sırasıyla pH 2, pH 2 ve pH 9'da saptanmıştır. Adsorban miktarının ve başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm deneyleri, adsorpsiyon davranışının Langmuir modelini takip ettiğini göstermiştir. Bu da boya ile adsorban arasındaki etkileşimin tek katmanlı adsorpsiyon olduğunu ve adsorban yüzeyinin homojen olduğunu göstermektedir. Kinetik deneydeki yalancı ikinci derece, işlemin kimyasal adsorpsiyon yoluyla gerçekleştirildiğini gösterdi. Termodinamik bulgulara göre artan sıcaklıkla boya adsorpsiyonunun arttığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler; Azo boyası, Biyodegradasyon, Adsorpsiyon, Biyokütle, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon izotermi, Kinetik, Termodinamik.

ABSTRACT

DECOLORIZATION OF TEXTILE DYES BY

Yarrowia lipolytica

AMAL HAJO HASSAN IBRAHIM

Doctor of Philosophy, Department of BIOLOGY

Supervisor: Prof. Dr. Nilüfer CİHANGİR

June 2024, 88 pages

One of the major environmental problems we have today is dye pollution, primarily caused by the textile industry. Biological approaches play a crucial role in addressing dye pollution due to their environmental friendliness and significant effect on dye removal. In this study, degradation and adsorption techniques using *Yarrowia lipolytica* NBRC1658 were examined as two different biological approaches to remove azo dyes from an aqueous environment. In degradation approach different parameters were investigated. The highest decolorization percentage 97% was observed at pH 7 for reactive yellow18(RY18), at pH 9 for acid red 18(AR18) and 92% at pH3 for basic blue41(BB41). When examining the impact of carbon and nitrogen sources in the degradation process, it was observed that glucose and fructose are the optimal carbon sources, while ammonium sulfate, peptone, and ammonium chloride are the preferred nitrogen sources. The experimental findings revealed that the optimal conditions for the decolorization process are as follows: a temperature of 30 °C, a rotation speed of 150 rpm, a dye concentration of 50 mg/L and an inoculum size of 3 ml. adsorption studies were carried out using biomass and fungal cells entrapped in alginate beads as biosorbent. The rate of decolorization was found to be higher in biomass compared to cells entrapped within alginate beads. The highest

adsorption capacities were observed at pH 2, pH 2 and pH 9 for RY18, AR18 and BB41, respectively. The adsorption capacity was significantly improved by increasing the adsorbent dosage and initial concentration. Adsorption isotherm experiments showed that the adsorptive behaviour fits the Langmuir model which shows that the dye and adsorbent's interaction was a monolayer adsorption and the adsorbent's surface was homogeneous. The obtained results from the kinetic experiment indicated that the decolorization process was achieved through chemical adsorption, as evidenced by the fitting of the pseudo-second order kinetic model. According to thermodynamic outcomes, adsorption of dyes was increased as the temperature was increasing.

Keywords; Azo dye, Biodegradation, Adsorption, Biomass, Immobilization, Adsorption isotherms, Kinetics, Thermodynamic.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalıőmam boyunca bilgi, ilgi ve yardımını benden esirgemeyen değerli danıőmanım Prof. Dr. Nilüfer CİHANGİR'e saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Doç.Dr. Neslihan İdil, Doç.Dr. Doruk Aracagök ve Doç.Dr. Gözde Koőarsoy Ađçeli'ye, bu çalışmanın yürütülmesinde yol gösterici ve karőılaőılan zorlukların aőılmasında yardımcı olan değerli hocalarıma minnettarlığımı sunarım.

Tez izleme komitesinde bu çalışmada çok büyük desteği bulunan değerli hocam Prof. Dr. Sevgi ERTUĐRUL KARATAY'ye en derin őükranlarımı iletmek isterim.

Doktora programında bana destek olan tüm kiői ve kurumlara baőta arkadaőlarıma ve (YTB: Yurtdıőı Türkler ve Akraba Topluluklar Baőkanlıđı) kurumuna teőekkürlerimi sunuyorum.

Tez süresi boyunca her konuda yanımda olan arkadaőlarım Israa Abdulrahman ve Layali İbrahim, hem de komőularım Nurten ve Mustafa EROL ve Perihan GÖKMEN'e teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sevgili annem ve babama, kardeőlerim en büyük destekçim ve her zaman kahrımı çeken sevgili hayat arkadaőım Hussameldin SALİH'e ve ocuklarım Azzam, Kareem ve Wafi'ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

AMAL HAJO HASSAN İBRAHİM

Mayıs 2024, Ankara

İÇİNDEKİLER

Table of Contents

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Boyar Maddeler	3
2.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi	3
2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	3
2.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.4.1 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırılması	4
2.4.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	6
2.4.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması,	8
2.5. Tekstil Atık Sularının Çevre ve İnsan Üzerine Etkisi.....	9
2.6. Tekstil Atık Sularında Renk Giderme Yöntemleri	10
2.6.1. Kimyasal Yöntemler	10
2.6.2. Fiziksel Yöntemler	14
2.6.3. Biyolojik Yöntemler.....	15
2.7. Adsorpsiyon	17
2.7.1. Adsorpsiyon Tanım	17
2.7.2. Adsorpsiyon Tarihçesi.....	18
2.7.3. Adsorpsiyon Türleri	19
2.7.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
2.7.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzoterm	21
2.7.6. Adsorpsiyon Kinetiği	23
2.7.7. Termodinamik	24
2.8. İmmobilizasyon	26
2.8.1. İmmobilizasyon Yöntemleri:.....	27
2.9. Boyar Maddeler Gideriminde Kullanılan Mikroorganizmalar	28

2.9.1. Funguslar	28
2.9.2. Mayalar.....	29
2.9.3. Algler.....	29
2.9.4. Bakteriler.....	30
2.10. <i>Yarrowia lipolytica</i> NBRC 1658	30
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. MATERYAL	32
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Boyalar	32
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma	32
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Besiyeri ve İçerikleri	32
3.2. YÖNTEMLER.....	33
3.2.1. Boya Çözeltilerinin Spektrum Ölçümü ve Kullanılan Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması	33
3.2.2. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma, Üretimi ve Saklanması.....	33
3.2.3. Çalışmada Kullanılan Biyokütlenin Üretimi.....	34
3.2.4. Çalışmada Kullanılan Tutuklanmış Hücrelerin Üretimi	34
3.2.5. Biyodegradasyon Çalışmalar.....	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Dekolorizasyon Gerçekleştiren <i>Yarrowia lipolytica</i> NBRC 1658 İzolatlarının Elde edilmesi.....	40
4.2. Dekolorizasyon Çalışmalarında Kullanılan Boyar Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri	42
4.3. Biyodegradasyon çalışmalarında, Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	43
4.3.1. Biyodegradasyon için Uygun pH değerinin Belirlenmesi	43
4.3.2. Biyodegradasyon Optimum Süresinin Belirlenmesi	46
4.3.3. Biyodegradasyon Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi	46
4.3.4. Biyodegradasyon için Uygun İnokulum Miktarının Belirlenmesi.....	47
4.3.5. Biyodegradasyon için Uygun Karbon Kaynağının ve Konsantrasyonun Belirlenmesi	48
4.3.6. Biyodegradasyon için Uygun Azot Kaynağının ve Konsantrasyonun Belirlenmesi	50
4.3.7. Biyodegradasyon için Uygun Sıcaklık Belirlenmesi	52
4.3.8. Biyodegradasyon için Uygun Çalkalama Hızı Belirlenmesi.....	54
4.4. Adsorpsiyon Çalışmalar için Optimum Koşulların Belirlenmesi	55
4.4.1 Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine pH değerinin Etkisi.....	55
4.4.2. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi .	59

4.4.3. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Boya Konsantrasyonun Etkisi	60
4.4.4. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	63
4.4.5. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik ...	64
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	70
4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	70
4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	73
4.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	76
KAYNAKLAR	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Tez kapsamında Kullanılan Boyaların Özellikleri	32
Çizelge 3.2 Boyar maddeler adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisini incelenmek için ayarlar	38
Çizelge 4.1 Farklı karbon kaynaklarının RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi	49
Çizelge 4.2. Farklı azot kaynaklarının RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi	51
Çizelge 4.3, pH değerinin farklı adsorbanların adsorpsiyonu üzerindeki etkisine ilişkin bazı çalışmalar.....	58
Çizelge 4.4. Biyokütle ve tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i> üzerine Reaktif sarı 18 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	68
Çizelge 4.5 Biyokütle ve tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i> üzerine asit kırmızı 18 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	68
Çizelge 4.6 Biyokütle ve tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i> üzerine bazik mavi 41 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	69
Çizelge 4.7 Langmuir İzotermine Ait değerler.....	72
Çizelge 4.8 Başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına göre R_L değerleri.....	73
Çizelge 4.9 Freundlich adsorpsiyon İzotermine Ait değerler.....	75
Çizelge 4.10 Bazı boyaın çeşitli adsorbanlara adsorpsiyon izotermilerinin karşılaştırılması.....	75
Çizelge 4.11 RY18, AR18 ve BB41 boyalar gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon parametreler ve deneysel ve hesaplanan qe değerleri	80
Çizelge 4.12 Bazı boyaın çeşitli adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin karşılaştırılması.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 SDA da üretilen <i>Yarrowia lipolytica</i> NBRC1658....	Error! Bookmark not defined.
Şeki 4.2 Çalışmada kullanılan biyokütle	41
Şekil 4.3 Çalışmada kullanılan aljinat içerisinde tutuklanmış hücreler.....	41
Şekil 4.4 Reaktif sarı18 boyasına ait kalibrasyon eğrisi.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.5 Bazik mavi 41 boyasına ait kalibrasyon eğrisi.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.6 Asit kırmızı 18 boyasına ait kalibrasyon eğrisi	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.8 pH7 de Reaktif sarı 18 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular.....	44
Şekil 4.7 Farklı pH değerlerinin biyodegradasyon üzerine etkisi	44
Şekil 4.9 pH9 da Asit kırmızı 18 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular.....	45
Şekil 4.10 pH3te Bazik mavi 41 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular.....	45
Şekil 4.11 RY18, AR18 ve BB41 boyar maddelerinin zamana karşı dekolorizasyon oranı. ...	46
Şekil 4.12 Boya konsantrasyonu değişiminin RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi.....	47
Şekil 4.13 İnokulum konsantrasyonunun RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi.	48
Şekil 4.14 Renk giderme üzerinde farklı glukoz konsantrasyonlarının etkisi	50
Şekil 4.15 Renk giderme üzerinde farklı amonyum sülfat konsantrasyonlarının etkisi.....	52
Şekil 4.16 Sıcaklık değerinin RY18, AR18 ve BB41 boya üzerine etkisi	53
Şekil 4.17 Çalkalama hızının RY18, AR18 ve BB41 boya üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.18 RY18, AR18 ve BB41 boya renk giderme üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.19 RY18, AR18 ve BB41 boya renk giderme üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.20 RY18, AR18 ve BB41 boya renk giderme üzerine etkisi.....	57
Şekil 4.21 RY18, AR18 ve BB41 boya renk giderme üzerine etkisi.....	57
Şekil 4.22 RY18,AR18 ve BB41 üzerindeki biyokütle miktarının etkisi	59
Şekil 4.23 RY18, AR18 ve BB41 üzerindeki tutuklanmış hücrelerin miktarının etkisi	60
Şekil 4.24 RY18,AR18 ve BB41 için başlangıç boya konsantrasyonunun biyokütle adsorbantı üzerine etkisi	61
Şekil 4.25 RY18, AR18 ve BB41 için başlangıç boya konsantrasyonunun tutuklanmış hücreler adsorbantı üzerine etkisi	62
Şekil 4.26 RY18, AR18 ve BB41'in farklı temas sürelerinde biyokütle üzerine adsorpsiyon verimliliği	63
Şekil 4.27 RY18, AR18 ve BB41'in farklı temas sürelerinde tutuklanmış hücrelere adsorpsiyon verimliliği.....	64
Şekil 4.28 RY18, AR18 ve BB41'in farklı sıcaklıkta biyokütle üzerine adsorpsiyon verimliliği	65
Şekil 4.29 RY18, AR18 ve BB41'in farklı sıcaklıkta tutuklanmış hücreler üzerine adsorpsiyon verimliliği.....	66

Şekil 4.30 RY18, AR18 ve BB41'un biyokütle üzerine adsorpsiyonunun termodinamik.....	67
Şekil 4.31 RY18, AR18 ve BB41'un tutuklanmış hücreler üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	67
Şekil 4.32 A. biyokütle ile RY18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile RY18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4.33 A. biyokütle ile AR18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile AR18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4.34 A. biyokütle ile BB41 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile BB41 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi	72
Şekil 4.35 A. biyokütle ile RY18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile RY18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi	74
Şekil 4.36 A. biyokütle ile AR18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile AR18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi	74
Şekil 4.37 A. biyokütle ile BB41 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile BB41 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi	74
Şekil 4.38 Biyokütle ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	77
Şekil 4.39 Tutuklanmış hücreler ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	77
Şekil 4.40 biyokütle ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	78
Şekil 4.41 Tutuklanmış hücreler ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	Gram
L	Litre
mL	Mililitre
g/ml	Gram/mililitre
g/L	Gram/litre
mg/g	Miligram/gram
ppm	Part per million
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı (Revolution Per Minute)
°C	Santigrat Derece
J/mol	Joule per mole
KJ/mol	kilojoule per mole

Kısaltmalar

NaOCl	Sodyum hipoklorit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
Fe II	Demir
CO ₂	Karbon dioksit
UV	Ultraviyole
Al ₂ (SO ₄) ₃	Alüminyum sülfat
FeCl ₃	Demir klorür
FeSO ₄	Demir sülfat
pH	Hidrojen potansiyeli
HCL	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
SDA	Sabourod dekstroza agar
(NH ₄) ₂ SO ₄	Amonyum sülfat
NaNO ₃	Sodyum nitrat

KNO_3	Potasyum nitrat
NH_4Cl	Amonyum klorür
Q_e	Adsorpsiyon kapasitesi
q_m	Maksimum adsorplama kapasitesi
q_e	Dengede adsorbe edilen adsorban miktarı
C_e	Dengedeki adsorbat konsantrasyonu
ABS d.ö.	Renk giderilmeden önce ölçülen absorbans değeri
ABS d.s.	Renk giderilmeden sonra ölçülen absorbans değeri
K_L	Langmuirin izoterm sabiti
K_F	Freundlichin izoterm sabiti
(ΔG°)	Standart Gibbs serbest enerji değişiminin
(ΔH°)	Standart entalpi değişiminin
(ΔS°)	Standart entropi değişiminin

1. GİRİŞ

Tarih öncesi çağlardan beri insanlar giysileri, ciltleri ve diğer nesnelere renklendirmek için boyalar kullanmışlardır. 19. yüzyılın başlarına kadar tüm boyalar öncelikle likenler, bitkiler, mantarlar ve böcekler gibi organik maddelerden elde ediliyordu. Kistik boyalar ve ticari boyalar, 1986 yılında piyasaya sunulmalarından bu yana öncelikle kâğıt, boya, gıda işleme ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır [1,2]. Boyalar, kullanım amacına göre çeşitli kategorilere ayrılır [3]. Azo boyalar, tekstilleri renklendirmek için kullanılan ticari boyaların %70'ini oluştururlar [4].

Endüstriyel olarak kullanıldıktan sonra çevreye büyük ölçüde zarar verilmektedir [5]. Örneğin, tekstil endüstrisi tarafından üretilen renkli atık sular, su kirliliğinin ana nedenlerinden biridir [6]. Ayrıca çeşitli boyaların ve bunların aktif bileşenlerinin mutajenik, teratojenik veya kanserojen olduğu ve yaşayan ekosistemler için önemli bir sağlık riski oluşturduğu bulunmuştur [7].

Atık su boyasının arıtılmasında sıklıkla elektro flokülasyon, ozonlama, ışınlama, membran filtrasyonu, iyon değişimi ve elektrokimyasal yıkım gibi kimyasal-fiziksel işlemler kullanılır [8]. Ancak biyolojik yöntemlerin maliyet ve çevre açısından kemo fizik tedavilere göre avantajları bulunmaktadır. Ayrıca kullanımı kolay, güvenli ve etkilidirler ve ikincil kontaminasyona neden olmazlar. Bakteriler, mantarlar, Aktinomisetler, algler ve mayalar gibi belirli mikroorganizma türleri, boyaları nötrleştirme yetenekleriyle bilinmektedir [9]. Adsorpsiyon, karbon nanotüpleri, kitin, bambu aktif karbon, yer fıstığı kabuğu ve kitosan gibi adsorbanların bir malzemenin yüzeyine yapıştığı bir süreçtir. Bu, en etkili biyolojik yöntemlerden biridir [10]. Biyosorpsiyon ajanlarıyla karşılaştırıldığında, mantar biyokütelleri olağanüstü yüzey bağlama özellikleri gösterir [11]. Bununla birlikte, mikroorganizmaların hareketsizleştirilmesi, boya bozunma işlemlerini sürdürmek için etkili bir yöntem olarak önerilmiştir ve atık su arıtımını geliştiren çok sayıda hareketsizleştirme yöntemi geliştirilmiştir [12].

Yarrowia lipolytica Ascomycetous, dimorfik, aerobik bir mayadır. *Yarrowia lipolytica*'nın polialkoller, organik asitleri ve uzun zincirli hidrokarbonları substrat olarak kullanma konusundaki benzersiz fizyolojik yeteneği, başlangıçta endüstriyel

ilgiyi çekmiştir. Ayrıca maya, piruvat, sitrik asit ve izositrat gibi çeşitli karbon kaynaklarından önemli miktarda organik asit üretir [13].

Bu mayadan elde edilen biyokütle kullanılarak çevresel kirleticilerin arıtıldığı gösterilmiştir. Remazol Parlak Mavi R (RBBR) boyasının giderimi, motife edilmiş ve kimyasal olarak motife edilmiş *Yarrowia lipolytica* biyokütlesi kullanılarak incelenmiştir [14]. Bu çalışmada, azo boyalarının (RY18, AR18 ve BB41) dekolorize edilmesi için canlı mikroorganizmalar, biyokütle ve immobilize *Yarrowia lipolytica* kullanımı incelenmiştir. Degradasyon ve adsorpsiyon gibi mekanizmalar üzerinden boya giderimi gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın amacı, etkili bir adsorban olarak kullanılacak bir boya giderme teknolojisi geliştirmektir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Boya maddeleri, genellikle renkli maddeler olup kromofor ve oksokrom (fonksiyonel grup) olarak adlandırılan iki temel bileşeni içerirler. Bu bileşenler, boyanın renklenme ve kalıcılık özelliklerinden sorumludur [15]. Boyar maddeler, 400 ila 700 nm arasındaki ışığı emebilme özellikleriyle tanımlanır ve renkli olarak görünmek için ışığı emerler. Tekstil endüstrisinde kullanılan boya maddeleri genellikle doğal yapıya sahiptir. Endüstriyel sektörlerinde sentetik boyalar daha yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu boyalar tekstil endüstrisinde yün, pamuk, ipek, deri gibi malzemeler için kullanılmaktadır. Bu madde, nesnelere renklendirilmesinde kullanılır. Sentetik boyalar, tekstilin dışında plastik malzemeler, sentetik lifler, lastik sanayi, ağaç-selüloz sanayi gibi başka alanlarda da kullanılır [16].

2.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi

İnsanlar tarih boyunca eşyaları renklendirmek için boyaları kullanmıştır. Bu boyalar, doğal kaynaklardan elde edilen malzemelerle yapılmıştır.19.yüzyılın ortalarına kadar, doğal kaynaklardan elde edilen boya, bitki, böcek, mantar ve likenler gibi tüm malzemelerle yapılmıyordu [17]. 1856 yılında William Henry Perkin, dünyanın ilk ticari sentetik boyasını keşfetmiştir. 19 yüzyılın sonlarından itibaren sentetik boya üretimi ve geliştirilmesi hızla artmıştır. 20. yüzyılın başlarında doğal boyaların yerini sentetik boyalar almıştır. 2000'li yıllarda yapılan araştırmalara göre, Çin, Hindistan, Doğu Avrupa, Tayvan ve Güney Kore gibi ülkelerde yaklaşık 600.000 ton boya üretilip tüketilmiştir [18,19]. Türkiye'de (İstanbul) bir tekstil fabrikasında deşarj edilen boya atıksu miktarı 143.000 kg iken, boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların miktarı 667 tondur [20].

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Boyar maddeler, endüstriyel boyama ve baskı işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari boyalar çok çeşitli renklerde mevcuttur; Işığa, sıcaklığa, arıtma ve mikrobiyal bozunmaya karşı oldukça dirençlidirler. Endüstriyel atıklarda boyalar bulunmasına rağmen sorunlara neden olabilmelerine rağmen toksik değildirler. Ancak

Azo Boyalardan gelen boyalar çevreye salındıklarında anaerobik koşullar altında kanserojen aminlere parçalanırlar [21].

2.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar, farklı özelliklere göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada kimyasal yapı, bileşimsel özellikler, çözünürlük ve kullanım alanları gibi çeşitli faktörler dikkate alınabilir [22].

2.4.1 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırılması

2.4.1.1. Azo boyar maddeler

Organik boyalar arasında en büyük sınıfı oluşturan azo boyaların miktarı oldukça büyük bir öneme sahiptir. Küpe ve kükürt boyaları dışındaki tüm boya türleri, boyama yöntemlerinde kullanılan azo gruplarını içerir. Bu nedenle, tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan en az 3000 farklı türde azo boyalar bulunmaktadır [23].

Azo grubu hiçbir doğal boyada bulunmaz. Bu sınıftaki tüm boyalar sentez yoluyla elde edilir [21].

Azo boyalar yapılarında bulunan amino veya oksijen grupları nedeniyle bazik veya asidik özellikler gösterirler. Azo boyaların asidik yapısı, moleküler yapılarında sülfogruplarının bulunmasıyla artar. Sülfogrubunu içeren azo boyalar, farklı formlarda kullanılmaktadır. Bu formlar sodyum (çözünür azo boyalar), baryum ve kalsiyum (çözünmez azo boyalar) olabilir. Bünyesinde sülfogrupları bulunmayan azo boyalar suda çözünmezler. Bu tip boyalar, pigment boyaları grubuna aittir [1].

2.4.1.2. Nitro ve nitröz boyar maddeler

Bu boya sınıfı, kimyasal yapılarında nitro veya nitröz grubu bulunan ve elektron verme özelliği gösteren bir grup içerir. Nitro veya nitröz grupları ile elektron veren gruplar, birbirleriyle orta düzeyde etkileşim gösterir. Ayrıca, nitröz bileşikler diğer boyaların sentezinde de kullanılır.

Nitro veya nitröz grupları, azo boyaların kimyasal yapısında önemli roller oynar. Bu gruplar, boyaların renklendirme özelliğini etkiler ve farklı renk tonları elde edilmesini sağlar. Nitro veya nitröz grupları, elektronlarını diğer gruplara aktararak boyaların renklenmesine katkıda bulunur [22].

2.4.1.3. Polimetin boyar maddeler

Polimetin boyaları, geniş bir renkli bileşik grubunu temsil eder. Bu boyalar, yapılarındaki q yüküne göre sınıflandırılabilir. Q değeri pozitif olduğunda katyonik polimetin boyalar, negatif olduğunda anyonik polimetin boyalar ve q değeri yüksüz olduğunda nötr polimetin boyalar olarak adlandırılır [1].

2.4.1.4. Arilmetin boyar maddeler

Arilmetan boyaları, organik bileşiklerin renklendirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir sınıftır. Bu boyalar, genellikle organik sentezlerde ve boyama endüstrisinde önemli bir rol oynar. Arilmetan boyalarının farklı türleri, Ar-X=Ar formülündeki farklı X gruplarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Arilmetan boyaları ve aza analogları, Ar-X=Ar formülüyle genel olarak ifade edilir. Bu boyaların reaksiyonlarının çoğu, X grubunun elektrofilik doğasına dayanır ve bu grup, absorpsiyon sisteminin temel bir parçasıdır. Bu boyalar, organik sentezlerde, boyama endüstrisinde ve diğer uygulama alanlarında kullanılan önemli renklendirme maddeleridir [21].

2.4.1.5. Aza annulen boyar maddeler

Huckel kuralına göre, elektron sayısının aromatiklik oluşumu üzerindeki etkisini belirler. 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik kabul edilir ve elektronların düzleme yayılması ve delokalizasyonu gerekmektedir. Monosiklik halkalar, ardışık C=C ve CC bağlarından oluşan yapılar olarak adlandırılır ve benzen gibi moleküller bu kategoriye örnek olarak verilebilir [21].

2.4.1.6. Karbonil boyar maddeler

Karbonil boyaları moleküler yapılarında konjuge çift bağlar ve en az iki karbonil grubu içeren bileşiklerdir. İndigo ve antrakınon, bu karbonil boyalarının iki önemli alt sınıfını temsil eder. İndigo bitkilerden elde edilen doğal bir pigmentken, antrakınon ise sentetik olarak üretilen ve çeşitli endüstrilerde kullanılan bir bileşiktir [21].

2.4.1.7. Kükürt boyar maddeler

Kükürt boyaları, suda çözünmeyen aromatik aminler, fenoller, kükürt ve sodyum sülfid veya sodyum polisülfid reaksiyonuyla oluşan renkli organik bileşiklerdir. Bu bileşikler genellikle Bm-S-S-Bm formülüyle gösterilir. Yıkama işleminden sonra, monomer molekülleri liflere çekilir. Havadaki oksijen tarafından oksitlenir ve lifin içinde orijinal,

suda çözünmeyen formuna geri döner. Bu özellikleri nedeniyle küpe boyasına benzer davranış sergilerler [22].

2.4.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

2.4.2.1. Küpe boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen ve karbonik asit grupları içeren boyalardır. Suda indirgenerek çözünür hale gelmiştir ve bu hali ile hem bitkisel hem de hayvansal liflerin boyanmasında sorunsuz olarak kullanılabilir. Daha sonra elyafa tutunurken oksitlenerek tekrar çözünmez hale gelir. Sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için indirgeyici bir madde olarak atmosferik oksijeni kullanır. İndirgeme, boya molekülünde bulunan keto grubunu bir enol grubuna dönüştürür. Küpe boyaları özellikle pamuk boyamada kullanılmaktadır [24].

2.4.2.2. Direkt boyarmaddeler

Sülfonik asitlerin genellikle sodyum tuzları olduğu belirtilmektedir. Bu tuzlar bazen karboksilik asitlerin sodyum tuzları da olabilir. Direkt boyalar ve asit boyalar arasında yapısal olarak net bir sınır olmadığından, bu boyaların boyama yöntemleri farklılık gösterir. Yapısal olarak birçoğu azo boyalar grubuna aittir. Doğrudan selüloz liflerine bağlanabilir. Direkt boyalar ucuzdur ve boyama prosedürü çok basittir

Liflerin boyandığında bile yıpranmaması gibi avantajları nedeniyle önemini halen korumaktadır. Genel olarak, selüloz liflerini boyamak için yaygın olarak kullanılır. Ayrıca kağıt, deri, yün, ipek ve naylonu boyamak için de kullanılır [25].

2.4.2.3. Reaktif boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde selüloz elyaflarının boyanmasında en yaygın olarak kullanılan bir boyadır [26]. Suda çözünen boyalar grubuna ait reaktif boyalar aynı zamanda liflerle kovalent bağ oluşturan tek boyalardır [27]. Reaktif boyaların yaklaşık yarısı azokromojenlere dayanmaktadır. Azo boyalar, çok çeşitli renk ve yapıya sahip bir sentetik boya grubudur [28]. Tüm reaktif boyaların yapısı, kromoforu tutan renklendirici grup, moleküler çözünürlüğü sağlayan grup ve üç ana reaktif gruptan oluşur [29].

Dünyada pamuğun kullanımının artması sonucunda, Reaktif azo boyaların kullanımı da giderek artmaktadır[28]. Azo boyalarının biyolojik bozunmaya karşı direnci, bu boyalar tarafından nehirlerin ve yeraltı sularının ciddi şekilde kirlenmesine yol açar [30].

2.4.2.4. Dispers boyarmaddeler

Bunlar hidrofobik özelliklere sahip olan ve suda çözünmeyen veya az çözünen boyalardır. Dispers boyalar iki şekilde gelir. Toz boyar maddeler ve Sıvı boyar maddeler [31].

Dispers boyalar, düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerdir ve amino ve hidroksil grupları içerirler. Boyama süreci sırasında, elyaf ile boya arasında amino ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağları oluşur, bu nedenle Van der Waals kuvvetleri önemli bir rol oynar. Polyester lifler hidrofobik özelliklere sahip olduğundan, büyük moleküler boyalar liflere kolayca nüfuz edemez. Ona göre, polyester boyamada en çok kullanılan boyalar dispersiyon boyalardır [25].

2.4.2.5. Asit boyarmaddeler

Renk İndeksine dahil edilen en büyük boya grubudur. Yaklaşık 2300 farklı asit boya bulunurken bunların %40'ı üretilmektedir. Asit boyalar anyonik bileşiklerdir ve çoğunlukla yün, poliamidler, ipek ve modifiye akrilikler gibi nitrojen içeren kumaşları boyamak için kullanılır. Boya, kumaşların NH_4^+ katyonuna bağlanır [32].

Boyama işlemi asidik çözeltilerde yapıldığından ve çoğunlukla organik asitlerin tuzlarından oluştuğu için bu adı taşıyan asit boyaların. Genellikle hayvansal liflere (yün ve ipek) uygulandığı, ancak bitkisel liflerde kullanılmadığı bilinmektedir.

Anyonik bileşik formunda, esas olarak yün, poliamid ipek ve modifiye akrilik gibi fabrikalarda kullanılır. Birçok asit boyası azo bileşikleridir [25].

2.4.2.6. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyalar, renk indeksindeki boyaların yaklaşık %5'ini oluşturur. Bu boyalar genellikle kloratlar veya organik bazların asetatları şeklinde bulunur. Bazik boyalarda renkli kısımlar katyonlardır ve lifin asit gruplarına bağlanırlar [33]. Bazik boyaların çoğu diarilmetan, triarilmetan, antrakinon veya azo bileşiklerinden oluşur. Bu boyaların en belirgin özellikleri, yüksek parlaklık ve yoğunlukta renkler üretebilme yetenekleridir [25].

2.4.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması,

Boyalar, suda çözünebilme özelliklerine bağlı olarak suda çözünen boyalar ve suda çözünmeyen boyalar olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.4.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boya molekülleri genellikle en az bir tuz oluşturan bir gruba sahiptir. Eğer boya sentezi için kullanılan hammadde suda çözünen gruplar içermiyorsa, çözünürlüğü sağlamak için o grubun daha sonra boya molekülüne eklenmesi gerekebilir. Ancak tercih edilen yöntem, iyonik gruplar içeren başlangıç malzemelerin boya sentezi sırasında kullanılmasıdır. Suda çözünen boyalar, tuz oluşturabilen grupların özelliklerine göre üç kategoriye ayrılırlar [22].

2.4.3.1.1. Anyonik boyarmaddeler

Suda çözünebilen bir grup olarak, en yaygın olarak sülfonik asitlerin sodyum tuzlarını ve kısmi bir karboksilik asidi içeren boyalar bulunur. Bu tür boyalar, boya özelliklerine göre sınıflandırılan asit ve direkt boyalar gibi örneklerdir [22].

2.4.3.1.2 Katyonik boyarmaddeler

Molekülde çözünürlüğü sağlayan bazik bir grup olan $-NH_2$, asitlerle tuz halinde bulunur. Bu tuzlar, bu gruptaki boyaların inorganik asitler (örneğin HCl) veya organik asitler (örneğin COOH) ile reaksiyonu sonucunda oluşur ve tuz olarak kullanılır [24].

2.4.3.1.3. Noniyonik boyarmaddeler

Bu boya molekülleri hem asidik hem de bazik grupları içerir. Bu gruplar arasında bir iç tuz oluşur. Boyama işlemi sırasında, bu boyalar bazik veya nötr bir ortamda davranarak anyonik boyalar gibi hareket ederler [22].

2.4.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyalar, tekstil ve diğer endüstrilerde kullanıldığında farklı gruplara ayrılabilir. Bu gruplar substratta çözünebilen boyalar, organik çözücülerde çözünebilen boyalar, elyaf içinde geçici olarak polikondensasyonu çözebilen boyalar ve pigmentlerdir [22].

2.5. Tekstil Atık Sularının Çevre ve İnsan Üzerine Etkisi

Tekstil endüstrisi, büyük miktarda su kullanımıyla boyama işlemi gerçekleştirdiğinden dolayı, sıvı atık üretimi açısından önemli bir sektördür[34]. Çoğu boya, suda 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda dahi bulunabilir. Textil proseslerinden kaynaklanan atık sular, boya miktarı açısından genellikle 10 ila 200 mg/L arasında değişiklik gösterir [35].

Boyama işleminden sonra, renkli atıksular içinde büyük miktarda boya bulunur ve bu atıklar alıcı ortama deşarj edilir. Bu atıkların çevresel etkileri arasında önemli bir faktör vardır. Özellikle hidrosülfür varlığı, suyun ışığı geçirmesini engellerken, oksijen konsantrasyonunda büyük bir azalmaya neden olur [36].

Tekstil boyama atık sularının neden olduğu kirlilik, su ortamı ile sınırlı değildir. Ayrıca, boyalar ve tekstil atıkları çevresel açıdan çok önemli ekolojik işlevlere sahiptir. Bu atıklar, yaban hayatı için yaşam alanı sağlama, toprak erozyonunu önleme ve toprak verimliliği için organik madde sağlama gibi önemli roller üstlenir. Ancak, yapılan araştırmalar farklı bitki türleri üzerinde toksik etkilere sahip olduklarını ve çimlenme oranı ile biyokütle üzerinde olumsuz etkiler yarattığını bildirmiştir [37]. Azo boyaların özellikle anaerobik koşullar altında kanserojen maddelere dönüşmesi, önemli bir sorun oluşturmaktadır [38].

Azo boyaların toksisitesi nedeniyle sucul ekosistemdeki mikroorganizma sayısının azalması, mikroorganizmaların organik bileşikleri mineralize etme yeteneğinin azalmasına neden olur. Bu durum, kirleticilerin arıtımı için önemli olan iki faktör olan mineralizasyonun yanı sıra biyotransformasyonu da etkiler.

Boya-mikroorganizma kompleksi, oldukça organize organizmalar tarafından sindirilebilir ve böylece besin zincirine girebilir. İnsanlar bu su canlılarını besin olarak tükettikleri için boya insan vücuduna girmiş olur [39].

Azo boya içeren ürünler insan vücudu ile temas eder. Proteinlerle reaksiyona girdiğinde ter dahil hücreleri etkiler ve ciddi sağlık sorunlarına neden olur [40].

2.6. Tekstil Atık Sularında Renk Giderme Yöntemleri

Boya fabrikasından çıkan atık suların boya miktarı sadece 0,6-0,8 g/L olduğundan, asıl kirlilik kaynağının atık sudaki boya miktarı değil, boyanın dayanıklılığı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum, atık sudaki boya gidermek için etkili boya giderim tekniklerinin araştırılması ve geliştirilmesi ihtiyacını vurgulamaktadır [41].

Geleneksel tekstil boyama atık suyu arıtma prosesleri, farklı aşamalardan oluşur. Bu aşamalar genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma süreçlerini içerir. Adsorpsiyon, pıhtılaşma, flokülasyon, membran filtrasyonu, ozonlama, elektrokimyasal, radyaliz, bakteriyel, alg, mantar ve ileri oksidasyon işlemleri gibi çeşitli fiziksel, biyolojik ve kimyasal giderim tekniklerinin tekstil atıklarının rengini gideriminde kullanılmaktadır [42].

Fiziksel ve kimyasal yöntemler çok pahalı olmaları, arıza yapmaları, tehlikeli yan ürünleri olmaları veya çok fazla enerji gerektirmeleri nedeniyle uygulanabilir teknolojiler değildir [43].

2.6.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının arıtılması için kimyasal yöntemler, en yaygın tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır. Bu durumun en önemli nedeni, atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin, uygulanan doz veya kullanılan kimyasal bileşenlerde yapılan ayarlamalarla kolayca tolere edilebilmesidir. Tekstil endüstrisi atıksu arıtmasında en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler arasında oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon ve cucurbituril kullanımı bulunur [44].

Oksidasyon

Renk giderme için en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler arasında oksidasyon bulunur. Oksidasyon, kullanımının kolay olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Kimyasal oksidasyon, atıksudaki boyar maddeleri ortadan kaldırmak için boya molekülündeki aromatik halkayı parçalar.

Oksidasyon prosesi, çeşitli oksidantlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ozon, oksijen, hava, hidrojen peroksit, permanganat, klor ve hipoklorit gibi güçlü oksitleyiciler oksidasyonda kullanılabilir [45].

Ozon ile oksidasyonu

Ozonun kullanımı 1970'lerin başından itibaren yaygınlaşmıştır. Ozon, güçlü bir oksidandır. Boyaların kimyasal yapısında bulunan ve renk oluşumundan sorumlu olan azos, sülfino ve metal kompleksleri gibi bileşikler oksitleyerek rengi giderir. Yapılan birçok çalışma, ozonlamanın belirgin renkleri ortadan kaldırdığını göstermektedir. Ancak, rengin ozon tedavisi ile giderilmesi, rengin türüne bağlı olarak değişebilir [1].

Ozonun renk giderme performansı yüksektir ancak bu yöntemin büyük miktarlarda bile etkili olduğu ve hızlı tepki verdiği düşünülmektedir. Yüksek kararsızlığından dolayı son derece etkili bir oksitleyici madde olarak kabul edilir [21].

Ozonun önemli bir avantajı, gaz halinde uygulanabilmesi ve diğer yöntemlerden farklı olarak çamur oluşturmamasıdır. Ancak, ozonlamanın dezavantajları da vardır. Örneğin, ozonun yarı ömrü kısa olduğundan ve çamur oluşumuyla ilişkili maliyetin yüksek olmasından dolayı ozonlama işleminin sürekli olarak tekrarlanması gerekebilir [46].

Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu, klorlu bileşiklerin kullanımıyla gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde, klor iyonu (Cl⁻) boya molekülündeki amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasına neden olur. Azo bağı, boyaların renkli özelliklerinden sorumlu olan bir bağıdır. Klor iyonunun amino grubuyla etkileşimi, azo bağının yapısının bozulmasına ve boyanın renginin giderilmesine yol açar. Bu sayede, renkli atık suyun oksidasyonu ve renk giderimi sağlanmış olur. Klorlu bileşikler, oksidasyon potansiyelleri nedeniyle etkili bir şekilde boya moleküllerini parçalayabilir ve atık suyun kalitesini iyileştirebilir. Son yıllarda, klorun alıcı ortam üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle boya gideriminde klorlu bileşiklerin kullanımı azalmıştır. Klorlu bileşikler, boya giderme işleminde etkili olabilir, ancak klor gibi ağır bir kimyasal madde kullanmanın çevresel etkileri ve potansiyel riskleri vardır. Klorlu bileşiklerin sucul ekosistemlere, su kaynaklarına veya alıcı ortamlara salınması, su kalitesini olumsuz etkileyebilir ve doğal yaşama zarar verebilir [47].

Fenton ayırıcı (H₂O₂-Fe (II) Tuzları)

Fenton ayırıcı, boya giderme işlemlerinde kullanılan bir kimyasal bileşiktir. Bu yöntemde, genellikle hidrojen peroksit (H₂O₂) ve demir (II) tuzları (Fe (II)) kullanılır. Fenton ayırıcı, arıtma sürecinde iki aşamada gerçekleştirilir: ön oksidasyon ve

pıhtılaşma. Atık suyun Fenton ayırıcısıyla arıtılması, adsorbe edilebilir organik halojenlerin yanı sıra renk giderimini de sağlar. Ayrıca, metal-kompleks boyalardaki ağır metaller, nötralizasyon adımında demir oksit ile çöktülebilir. Bu nedenle, Fenton ayırıcısının kullanımı, H₂O₂ kullanılan yöntemle göre daha faydalı olabilir [46].

Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem, boya moleküllerini CO₂ ve H₂O'ya dönüştürmek için hidrojen peroksit varlığında ultraviyole (UV) ışınlarının kullanılmasını içerir. Bu işlem, yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikallerinin oluşmasıyla gerçekleşen parçalanma sağlar. Basitçe söylemek gerekirse, UV ışığı, hidrojen peroksiti aktive eder ve onun iki hidroksil radikaline ayrılmasına neden olur. Bu hidroksil radikalleri, boya moleküllerinin yapısını bozarak onları daha basit bileşenlere dönüştürür, bu da CO₂ ve H₂O'yu içerir. Bu yöntem, boya giderme işlemlerinde etkili bir seçenek olarak kullanılır ve hidrojen peroksit ve UV ışığı kombinasyonunun boya moleküllerinin parçalanması için güçlü bir oksidasyon etkisi sağladığı bilinir.

Bir araştırmada, cıva lambalarının yerine lazer destekli fotokimyasal işlemlerin kullanılması önerildi. Ancak, bu yöntemin enerji verimliliği açısından iyi bir performans sergilemediğini gösteren çalışma sonuçları elde edildi. Bu nedenle, daha verimli bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerektiği vurgulandı [46].

Genel olarak pH 7'de yüksek UV radyasyon yoğunluğu gözlenir. Renk giderimi için etkili sonuçlar elde etmek için, farklı boyalar ve boya çözeltileri için oksitleyici maddelerin varlığına bağlı olarak optimum miktarlarda hidrojen peroksit kullanılması gerekmektedir. Bu şekilde, peroksitten daha yüksek oksitleyici kapasiteye sahip olan maddeler içermeyen boyalar için etkili bir renk giderimi sağlanabilir [47].

Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal reaksiyonlar için geliştirilen bu yöntem, 1990'lı yılların ortalarında ortaya çıkmıştır. Elektrokimyasal reaktörler, bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve bir enerji kaynağından oluşur. Bu reaktörlerde, yük, iletken bir sıvı içindeki elektrotlar ile reaktif maddeler arasındaki arayüzde iletilir. Katotta, yük reaktif maddelere aktarılarak oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük, reaktif maddelerden elektroda aktarılarak oksidasyon derecesini artırır. Bu oksidasyon durumundaki değişiklikler, türlerin kimyasal özelliklerinde ve formlarında

değişikliklere yol açar. Bu yöntem, çeşitli kimyasal dönüşümleri elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla gerçekleştirmek için kullanılmaktadır [21].

Bu yöntemin boya gideriminde etkin kullanımı, bazı önemli avantajlara sahiptir. Öncelikle, çok az veya hiç kimyasal kullanımı gerektirmez ve çamur oluşumunu engeller. Ayrıca, oldukça etkili bir şekilde boya giderimi sağlar ve ekonomik bir seçenek sunar. Bu nedenle, bu yöntem, çevre dostu ve maliyet etkin bir şekilde boya giderimi için tercih edilen bir seçenektir [44].

Bu yöntemin ana dezavantajı, potansiyel olarak tehlikeli bileşiklerin üretilebilmesidir. Diğer bir dezavantaj ise yüksek akış hızlarının renk reddini doğrudan azaltmasıdır. Elektrik tüketiminin maliyeti, diğer yöntemlerdeki kimyasalların maliyetiyle karşılaştırılabilir düzeydedir [21].

Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde, pıhtılaşma ve çöktürme sağlamak için kimyasal maddeler kullanılır. Atık suya eklenen bu kimyasallar sayesinde, çözünebilir maddeler ve kolloidler flokülasyon yoluyla uzaklaştırılır. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç gibi kimyasallar en yaygın kullanılanlardır. Kimyasal çöktürme deneylerinde, uygun dozlarda kullanılan kimyasalların orta ila yüksek düzeyde renk giderimi sağladığı görülmüştür. Ancak, kimyasal çöktürmede işletme maliyetleri, inşaat maliyetlerinden daha önemlidir [48].

Cucurbituril İle Arıtım

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehit bileşiklerinden oluşan bir polimerdir. Adını, Cucurbitaceae familyasına ait balkabağını andıran şeklinden almıştır. Araştırmalar bu bileşiğin çeşitli tekstil boyalarında kullanıldığını göstermektedir. Çok iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdi [46].

Endüstriyel uygulamalar için uygun olan prosesler, sabit yataklı adsorptif filtreler gerektirir. Bu sayede adsorbantın fiziksel kuvvetlere bağlı olarak sızması ve katyon varlığı nedeniyle cucurbituril'in ayrışması önlenir. Son araştırmalar, kimyasal mekanizmaların anlaşılmasına, pH, sıcaklık ve hidroliz sürecinin etkilerinin incelenmesine odaklanmıştır [21].

2.6.2. Fiziksel Yöntemler

İyon Değişimi

Atık su işleme sırasında, atık su iyon değişim reçinesinden geçerken, mevcut değişim bölgesi doyana kadar devam eder. Bu yöntemle, boya içeren atık sular içerisinde bulunan katyonik ve anyonik boyalar giderilebilmektedir. Bu prosesin avantajları arasında, rejenerasyon yoluyla adsorban kaybının olmaması, uygulamadan sonra solventin sertleşebilmesi ve çözünebilir boyanın etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi bulunmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı maliyetidir. Organik solventler oldukça pahalı olabilir. Ayrıca, iyon değişim yöntemi, dispers boyaların etkili bir şekilde uzaklaştırılması için çok etkili olmayabilir [46].

Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu, sıvıların veya gazların bir membran üzerinden geçirilerek partiküllerin veya bileşenlerin ayrılmasını sağlayan bir işlemdir. Bu işlemde, membranlar, gözenekli yapıları sayesinde seçici geçirgenlik sağlar. Bu sayede, istenmeyen maddelerin ayrılması veya arıtılması mümkün olur.

Membran filtrasyonu, birçok endüstriyel alanda ve su arıtma süreçlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Örneğin, içme suyu arıtımında, membran filtrasyonu mikroorganizmaları, virüsleri, bakterileri ve partikülleri tutarak temiz su elde etmek için kullanılır.

Membran filtrasyonu birkaç farklı türde gerçekleştirilebilir. En yaygın kullanılan türler arasında mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz bulunur. Bu türler arasındaki temel fark, membranın gözenek boyutu ve seçicilik derecesidir. Mikrofiltrasyon, daha büyük partiküllerin ayrılmasında kullanılırken, ultrafiltrasyon daha küçük partikülleri ve bazı moleküllerin ayrılmasını sağlar. Nanofiltrasyon, daha küçük iyonların ayrılmasında etkilidir ve ters ozmoz en küçük partiküllerin ve iyonların ayrılması için kullanılır.

Membran filtrasyonunun avantajları arasında yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi, kolay işletme ve düşük kimyasal tüketimi bulunur. Bununla birlikte, membranların tıkanma riski vardır ve periyodik temizlik veya değiştirme gerekebilir. Ayrıca, yüksek maliyetli olabilir ve işletme parametrelerine dikkatlice uyum sağlamayı gerektirebilir [46].

Adsorpsiyon

Son yıllarda, adsorpsiyon teknikleri kirleticilerin giderilmesinde geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında yüksek etkinlikleri ve kararlılıkları nedeniyle artan ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, ekonomik açıdan avantajlı bir yöntem olup yüksek kalitede ürün oluşumuna olanak sağlar. Adsorpsiyon süreci, birçok fizikokimyasal faktörden etkilenen boya-adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı, parçacık boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi faktörlerle belirlenir.

Renk giderimi için en yaygın kullanılan yöntem, aktif karbon ile adsorpsiyondur. Aktif karbon, özellikle katyonik boyalar, mordanlar ve asit boyalar için etkili bir renk giderme yöntemidir. Ancak, dispers boyalar, direkt boyalar, tekne boyları, pigmentler ve reaktif boyalar gibi bazı diğer boya türleri için aktif karbonun etkinliği daha az olabilir.

Aktif karbonun pahalı bir malzeme olması, geri dönüşüm ve yeniden kullanım performansında düşüşe neden olsa da, bu dezavantaj, daha fazla aktif karbon kullanarak ortadan kaldırılabılır [22].

2.6.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma, endüstriyel proseslerden kaynaklanan organik maddelerin alıcı sistemden uzaklaştırılması için temel bir prosestir. Bu yöntem, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıkların arıtılmasında önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha düşük maliyetli ve çeşitli boya türlerine uygulanabilen bir seçenektir [1].

Birçok çalışma, tekstil boylarını parçalayabilen ve renklerini solgunlaştırabilen mikroorganizmaların varlığını göstermiştir. Biyolojik sistemlerde canlı organizmaların kullanılması, çevre koşullarına daha hızlı uyum sağlama yetenekleri nedeniyle fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha avantajlıdır [21].

Biyodegradasyon, birçok farklı bakteri ve fungus türü tarafından aerobik ve anaerobik koşullarda gerçekleştirilebilir. Renk giderimi için alternatif olarak, genetiği değiştirilmiş mikroorganizmalar ve enzimler kullanılarak biyosorpsiyon yöntemi de uygulanabilir. Ayrıca, bitkilerle yapılan arıtma da mümkündür ve bu sürece fitoremediasyon adı verilir [1].

2.6.3.1 Biyodegradasyon

Biyodegradasyon, doğal mikroorganizmaların veya enzimlerin organik maddeleri, bileşikleri veya kirleticileri doğal olarak parçalayarak daha basit bileşenlere dönüştürme sürecidir.

Bilinen bazı beyaz çürükçül mantarlar, örneğin akkaz, manganez peroksidaz ve lignin enzimleri gibi, aerobik ortamda tekstil boyalarını yüksek verimlilikle biyolojik olarak parçalayabilirler. Ayrıca, literatürde, bazı bakterilerin anaerobik koşullar altında, aerobik bozunmaya karşı oldukça dirençli olan boyaların biyolojik bozunmasına ilişkin çalışmalara da rastlanmaktadır [49].

Aerobik Koşullarda Biyodegradasyon

Aerobik arıtmada en yaygın kullanılan yöntem aktif çamur yöntemidir. Aktif çamur sistemleri, dengeleme, havalandırma, çökeltme ve dezenfeksiyon gibi süreçleri içerir. Aktif çamur, çözünebilir kolloidlerin mikroorganizmalar tarafından esnek biyolojik kütleye dönüştürüldüğü bir süreçtir. Bu süreçte, mikroorganizmalar havalandırma tankında askıda tutulur.

Mikroorganizmalar, organik maddeleri oksitleyerek onları oksitlenmiş hale getirir veya biyolojik kütleye dönüştürür. Sistemdeki biyokütlenin bir kısmı, çökeltme aşamasında gereken arıtma verimliliğini sağlamak için çamur sistemden uzaklaştırılırken, diğer bir kısmı sisteme geri gönderilmek üzere havalandırma ekipmanına geri gönderilir. Aktif çamur prosesinde, organik maddenin ayrışmasından sorumlu olan bakteriler en önemli mikroorganizmalardır. Bu sistemde genellikle filamentli bakteriler kullanılır [1].

Daha önceki çalışmalarda atık sudaki boyalar aerobik ortamda az miktarda maddenin rengi arıtım yapabilmektedir. Ancak son yıllardaki araştırmalara baktığımızda boyaların aerobik ortamda da bozulabildiğini görebiliriz. Lignin peroksidaz, manganez peroksidaz ve belirli lignini parçalayabilen lakkaz gibi enzimlere sahip bakteri ve mantarlar, aerobik bir ortamda boyaları parçalayabilir [50].

Anaerobik Koşullarda Biyodegradasyon

Son araştırmalar, tekstil atıksu arıtımında anaerobik yöntemlerin kullanımına odaklanmaktadır. Bu yöntem, oksijensiz ortamda gerçekleştirilen arıtım adımlarından oluşur. Özellikle aerobik ortamda bozunamayan reaktif azo boyalar için anaerobik

bozunma yöntemi oldukça etkilidir. Bu süreçte, organik maddeler oksijensiz bir ortamda metan, karbondioksit ve suya dönüştürülür [1].

Boyalar genellikle sitotoksik, mutajenik veya kanserojendir. Öyle olmasa da anaerobik bozunmayla üretilen aminler bu özelliklere sahip olabilir. Bu nedenle, anaerobik sistemler, aerobik arıtma öncesinde bir ön arıtma yöntemi olarak önerilmektedir. Aromatik aminler, aerobik ortamda aromatik bileşiğin halka açılması ve hidroksilasyonu yoluyla mineralize edilebilir. Bu şekilde, boya içeren atık suyun temizlenme sürecinde, kombine anaerobik-aerobik işlemlerle ilk aşamada etkili bir renk giderimi sağlanırken, aerobik aşamada dirençli aromatik aminler anaerobik ortamda giderilebilir [44].

2.6.3.2. Biyobirikim

Bu yöntem, tekstil endüstrisi atıksularında bulunan boyalara karşı oldukça dirençli olan ve geleneksel yöntemlerle arıtılamayan mikroorganizmaların, bu kirleticileri absorbe ederek hücresel yapılarında biriktirme yeteneğine dayanmaktadır. Genellikle ortak besin ortamlarla gerçekleştirilir.

Bu sayede bu tür atık sularda çoğalabilen mikroorganizmaların üreme verimliliği artar, dolayısıyla mikroorganizmaların bünyelerinde biriken kirleticilerin konsantrasyonu da artar [51].

2.6.3.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, çevresel kirleticilerin (örneğin, ağır metaller, organik bileşikler) biyolojik materyaller tarafından tutulması veya adsorbe edilmesidir. Bu süreç, canlı organizmaların veya biyolojik materyallerin yüzeylerindeki aktif gruplar aracılığıyla gerçekleştirilir. Biyosorpsiyon, çevresel kirleticilerin arıtımında alternatif, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olarak araştırılmaktadır. Ayrıca, biyosorpsiyon, su arıtma, atık yönetimi, madencilik, gıda endüstrisi gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptir [46].

2.7. Adsorpsiyon

2.7.1. Adsorpsiyon Tanım

Adsorpsiyon, genellikle bir faz yüzeyinde gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Bu işlemde, çözelti ortamındaki atomlar, iyonlar veya moleküller, adsorban yüzeye transfer edilir.

Adsorpsiyon, çözeltilerdeki bileşenlerin bir yüzeyde yoğunlaşması ve tutulmasıyla karakterizedir. Bu süreç, birçok endüstriyel uygulamada kullanılan etkili bir ayırma yöntemidir. Adsorpsiyon, bir katının yüzeyinde atomlar, iyonlar veya moleküllerin tutulması sürecini ifade ederken, desorpsiyon ise bu tutulan parçacıkların yüzeyden ayrılması anlamına gelir. Katıya adsorban denirken, katının yüzeyine yapışan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir [52].

Adsorpsiyon işleminde etkili parametreler, adsorplanan ile adsorban yüzeyi arasındaki konsantrasyon, basınç ve yük farkından kaynaklanan kuvvetler ve ayrıca adsorbanın yüzey özellikleridir.

Çözeltideki çözünen maddeler, adsorban yüzeyindeki atom veya moleküllerin dengesiz kuvveti tarafından adsorban yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvveti dengelenir. Bu, çözeltideki çözünen maddelerin adsorpsiyonuna yol açar. Adsorpsiyon işlemi sırasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvet ile adsorbe edilen parçacıklar arasındaki etkileşimin sonucudur [53].

Kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal parçacıkları gibi bazı doğal katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bunun yanı sıra, aktif karbon, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jel, metal oksit katalizörler ve bazı özel seramikler gibi yapay katılar da yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahiptir.

Çözeltiden katıya gerçekleşen adsorpsiyon, çözücü içinde çözülmüş olan katının ya da sistemdeki iki farklı özelliğin (veya her ikisinin) etkisiyle meydana gelir. Bunlar;

1. Adsorpsiyon işleminin ana itici gücü, çözücüye kıyasla çözünen maddenin hidrofobik doğasıdır.

2. Çözünenlerin katılara karşı afinitesi yüksektir.

2.7.2. Adsorpsiyon Tarihçesi

Adsorpsiyon, ilk olarak 1785 yılında Lowitz tarafından incelenen adsorpsiyon, kısa bir süre sonra rafinasyon proseslerinde şekerden rengin giderimi için kullanılmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında ise Amerika'daki su arıtma tesislerinde aktif karbon filtrelerin kullanımı başlamıştır. 1920'lerde, klorofenolle kirlenmiş su kaynaklarında tat ve kokuyu kontrol etmek için aktif karbon tozu kullanılmıştır. Aktif karbon tozu evsel atık su arıtımında ilk kez kullanılmıştır.

20. yüzyılın ortalarında, insanların endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasallar ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenmiş su kaynaklarına olan ilgisi arttıkça, çeşme suyundan organik maddenin uzaklaştırılması için adsorpsiyon sürecine olan ilgi artmıştır [54].

2.7.3. Adsorpsiyon Türleri

Çözelti içindeki parçacıkların adsorban yüzeyine tutunma şekillerine bağlı olarak üç farklı tür adsorpsiyon belirlenebilir. Bu türler, çekici kuvvetin doğasına dayanır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, çözelti içindeki parçacıkların adsorban yüzeyine Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla bağlanmasıdır. Bu tür adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve nispeten düşük enerji seviyeleriyle ilişkilendirilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında meydana gelen ısı değişimi, gazın yoğunlaşma işlemi sırasında açığa çıkan ısıya eşittir. Fiziksel adsorpsiyon, gaz-katı sistemindeki gaz basıncının değiştirilmesinden ve dolayısıyla sıvı-katı sistemindeki çözünen konsantrasyonunun değiştirilmesinden etkilenebilir [53,55,56].

Kimyasal Adsorpsiyon

Çözünen ve adsorban arasında kimyasal bağların oluşumuna kimisorpsiyon denir. Kimyasal olarak adsorbe edilen moleküllerin arayüz içerisinde serbestçe hareket edemediği kabul edilir. Kimisorpsiyon işlemi yüksek enerjili bir adsorpsiyon işlemidir.. Kimisorpsiyon genellikle geri dönüşü olmayan bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha az hassastır ve birden fazla adsorpsiyon katmanına izin vermez. Kimisorpsiyon sırasında açığa çıkan ısının, fizosorpsiyon sırasında açığa çıkan ısıdan daha yüksek olması nedeniyle yüzey bağları oluşur [53,55,56].

Yerdeğiştirme (Değişim) Adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, çözültideki iyonik çözünen maddelerin elektrostatik kuvvetler tarafından bir yüzeyin yüklü alanlarına çekilmesidir. Aynı zamanda yüklü iyonlar için tercih edilen adsorpsiyon modeli molekül boyutuna göre belirlenir [57].

Adsorpsiyon genellikle sıcaklığa göre değişir, ancak yüksek sıcaklıklardaki adsorpsiyon, düşük sıcaklıklardaki adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon, kemisorpsiyonu aktive eder. Öte yandan, düşük sıcaklıkta adsorpsiyon,

fiziksel van der Waals adsorpsiyonudur ve her durumda meydana gelir. Kemisorpsiyon yalnızca bu tür karşılıklı kimyasal etkileşimler olduğunda meydana gelir [58].

2.7.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birkaç faktör vardır:

Yüzey Alanı

Adsorban yüzeyin kimyasal bileşimi, yapısı, yüzey alanı ve porozite gibi özellikleri adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Daha büyük yüzey alanına ve daha fazla poroziteye sahip olan adsorbanlar genellikle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Çözünen maddenin türü ve özellikleri

Çözünen maddenin adsorpsiyon davranışını etkileyen önemli değişkenlerdir. Farklı çözünen maddeler, farklı adsorbanlarda farklı şekillerde davranabilir ve adsorpsiyon süreci, bu özelliklere bağlı olarak değişebilir. Çözünürlük, çözünen maddenin sıvı fazdaki konsantrasyonunu belirler ve adsorpsiyon sürecini etkileyebilir. Lundelius kuralına göre, genellikle çözünürlüğü yüksek olan maddelerin adsorpsiyon derecesi daha düşük olabilir.

Yabancı çözünenlerin etkileri

Genel olarak bir bileşenin adsorpsiyon kapasitesi, ortama eklenen diğer çözünen maddelerin etkisi altında azalır. Ancak tam tersi gözlenmiştir.

Ortam'ın pH değeri

Adsorpsiyon sürecinde çözeltilinin pH değeri adsorpsiyonu etkiler. Bu durum, hidrojen iyonlarının (H^+) ve hidroksil iyonlarının (OH^-) adsorpsiyon yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanabilmesinden kaynaklanır. Hidrojen iyonları, pozitif yüklü adsorban yüzeylerine adsorbe olabilirken, hidroksil iyonları negatif yüklü yüzeylere adsorbe olabilir.

Bununla birlikte, diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltilinin pH değerinden etkilenebilir. Örneğin, pozitif yüklü iyonlar, düşük pH değerlerinde (asidik koşullarda) daha fazla adsorbe olabilirken, negatif yüklü iyonlar yüksek pH değerlerinde (bazik koşullarda) daha fazla adsorbe olabilir.

Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Ekzotermik adsorpsiyonda, sıcaklık arttıkça adsorbe edilen madde miktarı azalır. Bunun nedeni, adsorpsiyon sürecinin sıcaklık artışıyla birlikte enerji açığa çıkaran bir reaksiyon olmasıdır. Bu durumda, artan sıcaklık daha fazla enerji sağlar ve adsorpsiyonun termodinamik olarak daha az tercih edilen bir yöne doğru ilerlemesine neden olur.

Öte yandan, endotermik adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorbe edilen madde miktarı artar. Endotermik adsorpsiyon sürecinde, sıcaklık artışı adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli enerjiyi sağlar. Bu durumda, artan sıcaklık adsorpsiyon sürecini teşvik eder ve adsorpsiyon miktarını artırır.

Adsorban türü

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Adsorpsiyon izotermi, denge konsantrasyonu veya basıncı ile sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen bir maddenin miktarındaki değişimi temsil etmek için geliştirilmiştir. İzotermi elde edilmesi için adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamik ilkelerinden yararlanılır [57].

2.7.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzoterm

Adsorpsiyon dengesini temsil etmek için, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler, adsorbe edilen çözünen madde miktarına karşı adsorbanın birim ağırlığına karşı çözeltilde kalan çözünen madde konsantrasyonunun grafiğini çizerek elde edilir. Çözelti sabit bir sıcaklıkta dengededir. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığı başına düşen adsorban miktarı, konsantrasyon arttıkça artar [53,55].

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzeyine tutunan adsorbat maddesinin çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiğini tanımlar. Bu izoterm, çeşitli deneyler ve analizler yoluyla elde edilebilir ve genellikle grafiksel veya matematiksel bir denklemlerle temsil edilir [59].

Adsorpsiyon izotermi genellikle adsorban optimizasyonu için gereklidir çünkü bunlar adsorban ile adsorbe edilen madde arasındaki etkileşimi temsil eder.

Adsorpsiyon izotermi genellikle farklı konsantrasyonlarda adsorbe edilecek malzemenin bir çözeltisinin bilinen miktarda adsorban ile dengelenmesiyle elde edilir.

Matematiksel olarak bu denge bir adsorpsiyon izotermiyle tanımlanır. Zamanla birçok araştırmacı Jaeger ve Erdos'un genel formülüne dayanarak çeşitli izotermal denklemler kurmuştur [59].

Adsorpsiyon denklemi

Adsorpsiyon sürecini açıklamak için çeşitli izoterm modelleri kullanılır. Langmuir ve Freundlich izotermal modelleri en yaygın olarak kullanılır.

Langmuir Modeli

Langmuir modeli, adsorpsiyon izotermi için yaygın olarak kullanılan bir modeldir. İzoterm, adsorbanın yüzeyine tutunan adsorbat moleküllerinin çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl davrandığını tanımlar. Langmuir modeli, tek katmanlı adsorpsiyonu temsil etmek için kullanılır ve bazı temel varsayımlara dayanır. Bu modelde, adsorbanın yüzeyindeki bir nokta sadece bir adsorbat molekülüne yer sağlayabilir ve bu noktada adsorpsiyon ve desorpsiyon dengede bulunur. Ayrıca, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorbat molekülünün serbest hareket etmesi gerekmektedir [56].

Langmuir izotermi, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin önceden belirlendiği ve her bir aktif bölgenin sadece bir adsorbat molekülüne yer sağladığı ideal bir durumu temsil eder. Bu durumda, adsorpsiyon miktarı, adsorbatın çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak doğrusal bir ilişki gösterir. Başlangıçta, artan adsorbat konsantrasyonu ile adsorpsiyon miktarı hızla artar. Ancak, maksimum doyma noktasına ulaşıldığında, yüzeyin tüm aktif bölgeleri dolu hale gelir ve adsorpsiyon miktarı sabitlenir [59].

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$$

q_m : maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g), q_e : Denge durumunda adsorbe edilen adsorban miktarı (mg/g), C_e : dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L), K_L : Langmuir'in izoterm sabiti [60]

Langmuir izotermine ilişkin önemli bir özellik, boyutsuz ayrılma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. R_L sabiti, adsorpsiyonun uygunluğunu değerlendirmek için kullanılır. R_L değeri, adsorpsiyonun uygunluğunu belirlemek için önemli bir gösterge olarak kullanılır. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, adsorpsiyonun uygun olduğunu

gösterirken, R_L değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun elverişli olmadığını gösterir [61]

Freundlich Modeli

Freundlich, 1926'da adsorpsiyon sürecini temsil eden bir denklem geliştirdi. Freundlich izotermi, Langmuir izotermine dayanan bir takım varsayımlar ve geliştirmelerle matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri heterojendir ve farklı tipte adsorpsiyon alanlarından oluşurlar [59].

Freundlich izotermi'nin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

q_e : Adsorban ünitesinde adsorbe edilen madde miktarı

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boyanın konsantrasyonu

K_F : Freundlich'in izoterm sabiti. Adsorban ve adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir.

n : Adsorpsiyonun gücünü temsil eder. Genellikle 1 ile 10 arasındaki n değerleri iyi adsorpsiyonu gösterir. $1/n$ değeri heterojenlik faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değişebilir. Yüzey ne kadar pürüzlü olursa değeri de sıfıra o kadar yakın olacaktır [60].

2.7.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen adsorpsiyon adımlarının anlaşılmasında önemli bir adımdır. Çözeltideki maddelerin adsorbanlar tarafından adsorpsiyon işlemi esas olarak dört adımdan oluşur [57].

1. Gaz veya sıvı fazdaki maddeler, adsorbanın yüzeyine yayılan bir film tabakasının sınırına adsorbe olurlar. Bu adım genellikle göz ardı edilir, çünkü adsorpsiyon mekanizması bir ölçüde hareketlilik (karıştırma) gerektirir.

2. Madde, film tabakasını geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket ederken sabit bir kısımdan geçer.

3. Sonrasında, madde adsorbanın gözenek alanı boyunca hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye doğru ilerler.

4. Son aşamada, adsorban malzeme, adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlanır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için çeşitli denklemler kullanılır ve bazıları aşağıda açıklanmıştır [59].

Yalancı Birinci Derece Denklem (Lagergren Eşitliği)

k_1 değeri, $\log(q_e - q_t)$ değerinin t değerine karşı grafiğinin çizilmesiyle hesaplanır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303)t$$

Yalancı İkinci Derece Denklem (Ho Eşitliği)

k_2 değeri, t/q_t 'nin t değerine karşı grafiğinin çizilmesiyle hesaplanır.

$$t/q_t = [1/ k_2 q_e^2] + (1/q_e)t$$

k_1 : yalancı birinci derece hız sabitini (min^{-1})

k_2 : yalancı ikinci derece hız sabitini (g/mg.min)

q_e : Adsorpsiyon kısmında adsorbe edilen madde miktarı

q_t : t anında adsorbe edilen kirletici miktarı [57].

2.7.7. Termodinamik

Termodinamik, sıcaklık anlamına gelen "thermo" ve değişim anlamına gelen "dinamik" kelimelerinin birleşiminden oluşan ve sıcaklıktaki değişiklikleri ifade eden bir kelimedir. Sistem, termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirler. Bu değerler, tepkime koşullarına bağlı olarak değişir ve sistemin termodinamik davranışını inceler. Termodinamik, denge halindeki ortamları inceler. Bir değişimin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği konusunda bir fikir verir, ancak oluşum mekanizmasını ve hızını belirtmez [57].

Bir madde, yapısında depoladığı tüm enerjinin toplamı "ısı içeriği" veya "entalpi" olarak adlandırılır ve ΔH^0 ile gösterilir. Ancak, kimyasal bir tepkime gerçekleştiğinde, tepkimeye katılan maddelerle oluşan ürünler arasında ölçülebilir farklılıklar meydana gelir. Kimyasal tepkimelerde, tepkimenin entalpi değişimi olarak da bilinen ΔH^0 , ürünlerin entalpileri toplamının girenlerin entalpileri toplamından çıkarılmasıyla hesaplanır.

Entropi, termodinamik bir sistemden diğer sistemlere aktarılan iş enerjisinin miktarını gösteren bir özellik veya durum fonksiyonudur. Termodinamikte sadece entropi değişiklikleri incelenir ve mutlak entropiler bulunamaz. Sistemin düzensizliği arttıkça, entropisi de artar. Bu durumda, sistemin faydalı iş yapma yeteneği azalır. Adsorpsiyon sırasında ise, malzeme birikim yoluyla daha düzenli hale gelir ve bu da entropinin azalmasına neden olur.

Serbest enerji, genellikle sabit basınç ve sabit hacim işlemlerinde kullanılır. Bunun bir sonucu olarak, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem, en yüksek entropiyi elde etmek ve en az enerjiyi kullanarak en kararlı hale gelmek ister.

Genel olarak, kendiliğinden gerçekleşen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır. Bu da normal ΔG^0 'nun negatif olmasına neden olur.

Kısacası, sistemin sıcaklığının (T), kullanılabilen enerjinin "serbest enerji (ΔG^0)", kullanılmayan enerjinin "entropi (ΔS^0)" ve toplam enerjinin "entalpi (ΔH^0)" olduğunu söyleyebiliriz.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 : Serbest Gibbs enerjisi değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir adsorpsiyon sıcaklığında Gibbs serbest enerjisini belirlemek için:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C$$

$\ln K_C$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe çizilmesi, doğrunun eğiminin ΔH^0 olduğunu ve kesişim noktasının ΔS^0 olduğunu gösterecektir.

$$\ln K_C = [\Delta S^0 - \Delta H^0 / T] 1/R$$

ΔH^0 'nun pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterirken, ΔG^0 'nun negatif değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Bu durumda, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması, adsorpsiyon sürecinin termodinamik olarak uygulanabilir olduğunu gösterir [59].

2.8. İmmobilizasyon

İmmobilizasyon, bir maddenin sabitlenerek hareketsiz hale getirilmesi veya bağlanması anlamına gelir. Serbest enzimler, ortamdan uzaklaştırıldıklarında aktivitelerini kaybeder ve tekrar kullanılamaz hale gelirler. Sürekli bir enzim sistemi oluşturabilmek için bu sorunların çözülmesi gerekmektedir ve bu nedenle enzim immobilizasyonu üzerine yapılan araştırmalar büyük bir önem kazanmıştır [13].

İmmobilize edilmiş enzimler hem sürekli hem de kesikli sistemlerde kullanılabilirliği sayesinde serbest enzimlere göre avantaj sağlar. Bu enzimler, aktif durumda daha uzun süre kalabilirler. Ayrıca, immobilize enzimler substrat fazında çözünmezler, bu da çözünür enzimlerle karşılaştırıldığında sistemleri daha kolay kontrol edilebilir hale getirir. Bu nedenle, özellikle endüstriyel ortamlarda enzim kullanımında immobilizasyon önemli bir rol oynar. İmmobilizasyon sürecinin gerçekleşebilmesi için bir dizi taşıyıcı kullanılması gerekmektedir [62].

Endüstriyel ortamlarda kullanılan çok sayıda enzim gibi lipazlar da immobilize olarak kullanılır. Lipazlar hidrofobik silikat gözeneklerine etkili bir şekilde tutuklanabilir. Bunun için basit ve ucuz bir sol-gel yöntemi kullanılabilir [63].

Hareketsizleştirilmiş enzimlerin serbest enzimlere göre avantajları şunlardır:

- 1-Enzimatik otoliz (autolysis and self-digestion) olasılığı azalır.
- 2-Bazı durumlarda serbest enzimden daha aktif olabilir.
- 3-Sürekli proseslere uygulanabilir.
- 4-Çok uzun süre kullanılabilir ve tekrar tekrar kullanılabilir.
- 5-Çevresel etkilere karşı daha dayanıklıdır.
- 6-Reaksiyon sonunda ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve ürüne enzim bulaşmaz [13].

Hücre immobilizasyon yöntemlerinde, immobilize hücrelerin bir agregası kullanılır. Bir agregat üç parçadan oluşur. Bunlar agregatı, jel veya katı bir materyali ve hücreleri içeren bir solüsyondur [64]. Hücre immobilizasyon yöntemlerini seçerken üç olgu dikkate alınmalıdır. Hücrelerin katalitik aktivitelerini korumak, immobilize hücrelerin uzun ömürlü olması ve ekonomik olması gerekir. İmmobilizasyon işlemleri sırasında canlılık kaybı en aza indirilmelidir.

2.8.1. İmmobilizasyon Yöntemleri:

İmmobilizasyon yöntemleri genellikle hücre ve enzim immobilizasyonu olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir:

1. Suda çözünmeyen taşıyıcılara bağlanma yöntemleri: Bu yöntemde, hücreler veya enzimler, suda çözünmeyen bir taşıyıcı matrise bağlanır. Örnek olarak, jel, membran, polimer veya diğer partiküller kullanılabilir. Bu taşıyıcılar, hücreleri veya enzimleri sabitleyerek onların hareketini sınırlar.

2. Çapraz bağlama yöntemleri: Bu yöntemde, hücreler veya enzimler, kimyasal olarak çapraz bağlanabilir bir madde kullanılarak immobilize edilir. Çapraz bağlayıcılar, hücrelerin veya enzimlerin taşıyıcı matrise bağlanmasını sağlar ve stabiliteyi artırır. Örnek olarak, glutaraldehit gibi bifonksiyonel çapraz bağlayıcılar kullanılabilir.

3. Tutuklama (hapsetme) yöntemleri: Bu yöntemde, hücreler veya enzimler bir matrisin içine hapsedilir. Hapsedilen hücreler veya enzimler, matrisin içinde fiziksel olarak immobilize edilir. Örnek olarak, jel, hidrojel veya mikrokapsülleme gibi materyaller kullanılabilir.

Bu yöntemler, hücre ve enzim immobilizasyonunda yaygın olarak kullanılan temel stratejilerdir. Her bir yöntem, spesifik uygulamalar ve gereksinimler göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

İmmobilizasyon yöntemlerinin fiziksel mekanizması dört farklı kategoriye göre incelenebilir:

1. Yüzeğe Bağlanma (Attachment): Bu kategori, hücrelerin katı bir destek yüzeyine bağlandığı olayları içerir. Bu bağlanma iki şekilde gerçekleşebilir: doğal adsorpsiyon ve kimyasal bağlayıcılar kullanılarak bağlanma.

2. Alıkoyma (Containment) Bariyeri: Bu kategori, hücrelerin bir bariyer arkasında tutulduğu durumları kapsar. Alıkoyma için kullanılan bariyerler, iki sıvı arasındaki yüzey veya mikro/ultrafiltrasyon için kullanılan yarı geçirgen membranlar olabilir. Bu yöntem, hücre süspansiyonlarının organik çözücülerde dağılmış olarak bulunduğu durumlarda kullanılır.

3. Hücre Toplanması (Aggregation): Bu kategori, mikrobiyal hücrelerin toplanmasını, kümeleşmesini ve folikülasyon yapıları oluşturmasını içerir. Folikülasyon ve çapraz

bağlama ajanları, reaksiyonları hızlandırabilir. Örneğin, bira üretiminde, fungus hücrelerinin doğal folikülasyonlarından oluşan kule tipi biyoreaktörler kullanılır.

4. Porlu Matris İçine Tuzaklama (Entrapment): Bu kategori, hücrelerin veya enzimlerin çevrelerinde var olan veya önceden sentezlenen porlu yapıların içine girmesini içerir. Porlu destek malzemelerine bağlı olarak iki alt kategoriye ayrılır: mikroskobik seviyede porlu partiküller veya makroskobik seviyede porlu destek maddeleri olan biyokütle destek partikülleri (BSP'ler). Örneğin, enzim ve hücrelerin polimer jeller içine tuzaklanması, tuzaklama tekniklerinin sıkça kullanıldığı bir yöntemdir.

Bu fiziksel mekanizma kategorileri, immobilizasyon yöntemlerinin temel prensiplerini temsil eder ve uygulama gereksinimleri ve hedeflenen sonuçlar dikkate alınarak seçilir [64].

2.9. Boyar Maddeler Gideriminde Kullanılan Mikroorganizmalar

2.9.1. Funguslar

Filamentli funguslar, birçok ortamda bulunan organizmalardır ve metabolizmalarını farklı karbon ve nitrojen kaynaklarına hızla uyarlayarak hayatta kalabilirler. Fungus sistemlerinin renkli atıkların uzaklaştırılması için oldukça uygun olduğu kabul edilmektedir. Bu, lignin peroksidaz, mangan peroksidaz ve lakkaz gibi lignin parçalayıcı enzimlerin spesifik olmayan özelliklerinden kaynaklanır [65]. Filamentli funguslar kullanılarak renk giderimi, avantajları arasında düşük yetiştirme maliyetleri, yüksek uyarlanabilirlik ve boyanın tamamen mineralizasyon olasılığının yüksek olması yer alır [66].

Boya renk giderme araştırmalarında *Phanerochaete* türlerinin yanı sıra *Trametes*, *Bjerkandera*, *Aspergillus*, *Pleurotus* ve *Phlebia* cinslerine ait türler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Mantarların kullanımı yoluyla boyanın renginin giderilmesi, adsorpsiyon veya enzimatik ayrışma yoluyla sağlanabilir [67].

Fenoloksidaz ve peroksidaz enzimlerinin filamentli mantar boyalarının enzimatik renk gideriminde rol oynadığı ve bu enzimlerin etkisinin azo boyaları oksitlediği tespit edilmiştir [68].

2.9.2. Mayalar

Mayalar, biyolojik arıtmada birçok avantaja sahip olduklarından uzun süredir arıtım işleminde kullanılmaktadır. Mayaların önemli avantajlarından hızlı çoğalır, filamentli mantarlara göre daha hızlı renk değiştirirler ve büyük miktarda ağır metal ve boya biriktirirler [69]

Bu işlemler iki tipte olabilir: biyobirikim ve biyosorpsiyon. Biyobirikim mekanizmaları tipik olarak çoğalmaya devam eden canlı maya hücreleri aracılığıyla meydana gelir.

Renk giderme işleminde biyokonsantrasyonun tercih edilmesinin nedeni biyokütle ayrımının önlenmesidir [70]. Biyoabsorpsiyonda hem ölü hücreler hem de canlı hücreler kullanılabilir. Biyosorpsiyon süreci, maya hücresi yüzeyi ile boya arasında fizikokimyasal bir ilişki veya ölü hücrelere pasif difüzyonu içerebilir. Maya ile adsorpsiyon yoluyla boya gideriminin düşük pH değerlerinde en etkili olduğu gösterilmiştir [70].

Bu mekanizmaların yanı sıra mikroalg ve bakterilerde olduğu gibi renk giderme işlemlerinde de enzimatik biyodegradasyon mekanizmalarını kullanabilirler.

Maya, karbon veya enerji kaynağı olmayan bir ortamda neredeyse hiç üreyemez. Bu nedenle renk giderme işlemi bir karbon kaynağı gerektirir [71].

2.9.3. Algler

Mikroalgler endüstriyel atıklarda da yetişiyor ve suyun biyolojik arıtımı için iyi bir alternatifi temsil eder. Bakteri ve funguslardan farklı olarak güneş ışığını, havadaki karbondioksiti ve nitrojeni kullanabildikleri ve karbon kaynağına ihtiyaç duymadıkları için büyümelerinin daha ucuz olması gibi avantajlara sahiptirler [72]. Algler renk giderme mekanizmaları enzimatik bozunmayı, adsorpsiyonu veya her ikisini birden içerebilir. Bakterilere benzer şekilde algler, azoredüktaz aktivitesi yoluyla azo bağlarını indirgeyerek parçalayabilir [73].

Algler, biyosorpsiyon ve enzimatik degradasyon yoluyla boyaları arıtımında kullanılmıştır. Alglerin adsorpsiyon etkinliğinin boyaların yapısına, organizmanın tipine ve pH'a bağlı olduğu rapor edilmiştir [74]. Düşük pH değerlerinde atık sulardan renk giderimi için hem canlı hem de ölü algler kullanılmaktadır. *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris* ve ölü *Spirogyra* için pH 2'de yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir [51].

2.9.4. Bakteriler

Tekstil atık sularının biyolojik arıtımında en yaygın kullanılan mikroorganizma grubu bakterilerdir. Bu bakteriler, kültürlenmesi kolay olduğu için ve aerobik, anaerobik veya fakültatif koşullar altında hızlı bir şekilde çoğalabildikleri için boya renk giderme çalışmalarında sıkça tercih edilirler. Azo boyaları genellikle aerobik koşullar altında bakteri saldırısına karşı dirençlidir çünkü oksijenin varlığı, azo bağının indirgeyici aktivitesini inhibe eder [75].

Renk giderme işlemi anaerobik koşullar altında gerçekleşiyorsa ortamın organik bir enerji kaynağına sahip olması gerekir. Glikoz, nişasta, asetat ve etanol gibi basit maddeler buna örnektir [50].

Aerobik sistemlerde, azo bağı ilk olarak azoredüktaz tarafından parçalanır ve elde edilen aromatik amin, oksidatif yollarla daha az toksik bir ürüne mineralize edilir [41].

2.10. *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658

Yarrowia lipolytica NBRC 1658, endüstriyel ve araştırma alanlarında yaygın olarak kullanılan bir maya türüdür. Lipit metabolizmasıyla ilişkilendirilir ve yağ asitlerini kullanarak enerji üretebilir. Aynı zamanda biyoteknolojik uygulamalarda lipid üretimi, biyodegradasyon ve biyokütlenin dönüşümü gibi çeşitli alanlarda da kullanılabilir.

Yarrowia cinsinin tanımlanmasında bazı önemli özellikler. Eşsiz üreme, dar bir taban üzerinde çok sayıda yan tomurcuk tarafından meydana gelir. Bazen artroconidia da oluşabilir. Tomurcuk hücreleri genellikle küresel, eliptik veya çubuk şeklindedir. Hem gerçek hem de yalancı hifler oluşabilir. Gerçek hifler, tek bir merkezi mikrofora sahip septalar içerir. Aski, genellikle çift hifadan kaynaklanır ve aynı kökten gelmez. Asci, küresel, kapak şeklinde, yarım küre şeklinde veya az çok köşeli olabilen 1 ila 4 spor oluşturur. *Yarrowia* türleri genellikle şekerleri fermente etme ve nitratları özümseme yeteneğine sahip değildir [76].

Malt ekstraktı agarında 25 °C'de 3 gün boyunca yetiştirilen kültürlerde, hücreler küresel, elipsoid çubuk şeklindeydi ve boyutları (3,0–5,0) x (3,3–15,0) µm arasındaydı. Bu hücreler tek başına, çiftler halinde veya küçük kümeler oluşturarak görülüyordu. Mantar ipliğinin septumunun bir merkezi gözeneği vardır. Aerobik olarak çoğaltıldığında parlak, pürüzsüz ve mat doku karışımıyla beyaz veya krem rengine

dönüşür. Koloninin çevresi düz veya çatlaklıdır. Askosporlar, 25 °C'de 3-7 gün inkübasyonun ardından YM agarda gözlenir [76].

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Boyalar

Bu araştırmada Alptekin Boya ve Kimyevi Maddeleri Ticareti A.S.'den temin edilen Bazik mavi 41, Asit kırmızı 18 ve Reaktif sarı18 boyar maddeleri kullanılmıştır. Bu boyaların özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge3.1. Tez kapsamında Kullanılan Boyaların Özellikleri

	Bazik mavi 41	Asit kırmızı 18	Reaktif sarı 18
CAS No	12270-13-2	2611-82-7	12226-48-1
Renk İndeksi	11105	16255	13245
Moleküler Ağırlık (g/mole)	482,57	604.46	906.12
Sınıf	Tek azo	Tek azo	Tek azo
Maksimum Dalga Boyu (nm)	609	508	410
Kimyasal Formülü	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	C ₂₅ H ₁₆ ClN ₉ Na ₄ O ₁₃ S ₄

1.00 g boyanın 1 L distile su içinde çözülmesiyle 1000 mg/L boya stok çözeltileri hazırlandı. Deneysel çözeltiler, istenen konsantrasyonu elde etmek için stok çözeltilerin belirli bir hacminin seyreltilmesiyle hazırlandı.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma

Tez kapsamında kullanılan *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658 Hacettepe üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Anabilim Dalı laboratuvarından temin edilmiştir.

3.1.3. Çalışmada Kullanılan Besiyeri ve İçerikleri

Yarrowia lipolytica NBRC1658 üretimi için:

Sabouraud Dekstroz Agar (100ml)

Sabouraud Dekstroz sıvı..... 3gr.

Agar – agar2.5 gr.

Distile su..... 100 ml

Biyokütle üretimi ve Dekolorizasyon çalışmaları için (bir liter):

Glukoz 5g Amonyum sülfat1g

KH₂PO₄.....1g MgSO₄.7H₂O.....0.5g

Maya ekstrat 0.1g CaCl₂.2H₂O..... 0.1g

Tüm besi yerleri otoklavda 110°C'de 25 dakika süreyle sterilize edildi.

3.2. YÖNTEMLER

3.2.1. Boya Çözeltilerinin Spektrum Ölçümü ve Kullanılan Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

Biyodegradasyon çalışmaları için, boya içeren ortamın absorbansı, her boya için boyanın maksimum absorbans verdiği dalga boyunda ölçüldü. Bu amaçla, her boya çözeltisinin spektrumunu ölçmek için UV-görünür spektrofotometre ((Shimatdzo UV_1700 Spektrofotometre) kullanıldı. Spektral ölçümler için 300-700 nm aralığı seçildi ve boya çözeltisinin tüm absorbans değerleri bu aralıkta tarandı. Bu tarama işlemi sonucunda maksimum absorbans değeri belirlendi. Bu değer her boya için belirlendi ve sonraki tüm absorbans ölçümleri her boya için bu dalga boyunda yapıldı.

Biyosorpsiyon çalışmaları için, stok boyar madde çözeltileri (1000 ppm) hazırlandı ve distile suyla seyreltildi. Her bir boyar madde için, ilgili boyar maddeyi farklı konsantrasyonlarda (3,125 ppm, 6,25 ppm, 12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm) hazırlamak ve kalibrasyon eğrilerini oluşturmak amacıyla spektrofotometre kullanılarak absorbans değerleri belirlendi. Bu değerler kullanılarak her boyar madde için bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Bu kalibrasyon eğrileri daha sonra, numunelerin ölçülen absorbans değerleri kullanılarak numunelerin konsantrasyonlarını belirlemek için kullanıldı.

3.2.2. Çalışmada Kullanılan Mikroorganizma, Üretimi ve Saklanması

Mikroorganizma, tüplerde yatay olarak yerleştirilmiş SDA (Sabouraud Dekstroz Agar) besiyerine ekim yapıldı ve 30°C'de 3-4 gün boyunca inkübe edildi. Her 3-4 haftada bir, taze besiyerlerine aktarım işlemi gerçekleştirildi. Üretilen stok kültürler, +4°C'de saklanmıştır.

3.2.3. Çalışmada Kullanılan Biyokütle Üretimi

Biyokütle üretimi için kullanılan besiyeri bileşimi (g/l): 5g Glukoz, 1g Amonyum sülfat , 1g KH₂PO₄, 0.5g MgSO₄·7H₂O, 0.1g CaCl₂·2H₂O, 0.1g maya ekstrakt .

Yarrowia lipotica NBRC1658 hücreleri besiyerine ekim yapıp 3 gün boyunca 30°C’de (pH 7, 150 rpm) inkübe edildi.

- İnkübasyon süresinin sonunda biyokütle filtre kağıdından süzülüp distile su ile üç kez yıkandı.

Filtre kâğıdı üzerinde toplanmış biyokütle etüv de 2 gün kurutulmaya bırakıldı.

Kurutulmuş biyokütle toplandı ve taş tokmağı kullanarak öğütülüp toz haline getirildi.

3.2.4. Çalışmada Kullanılan Tutuklanmış Hücrelerin Üretimi

Bölüm 3.2.3'te belirtildiği gibi, üretilen fungus biyokütle (0.25g) on mililitre distile su ile karıştırıldı ve sıvı süspansiyonları hazırlandı. Hazırlanan fungus süspansiyonu % 1.5’lik aljinat çözeltisi içine alındı. Aljinat çözeltisi içine alınan fungus biyomassı iyice karıştırıldı. Steril pastör pipetleri kullanılarak, karışım 2% CaCl₂ çözeltisi içine damlatıldı. Bu işlem sonrasında aljinat içinde tutulan hücreler, serum fizyolojik çözeltisine alındı ve 1-2 saat bekletildi. Ardından, tutulan hücreler distile suyla birkaç kez yıkandı. Ortamdan süzülerek alınan tutulan hücreler daha sonra adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere ayrıldı.

Kalsiyum klorür çözeltisine fungus içermeyen aljinat kürecikler kontrol olarak hazırlanıp, aynı koşullar altında adsorsiyon işlemlerinde kontrol grubu olarak kullanıldı.

3.2.5. Biyodegradasyon Çalışmalar

3.2.5.1. % Biyodegradasyonun Hesaplanması

Biyodegradasyon çalışması öncesinde, 50 ppm konsantrasyonda bulunan 100 mililitre boya içeren besiyerlerinin absorbans değeri spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Biyodegradasyon işleminden sonra, kültürler inkübasyondan alındıktan sonra filtre kağıdı kullanılarak süzüldü. Süzülen örneklerin absorbans değerleri yine spektrofotometre kullanılarak ölçüldü.

% Biyodegradasyon oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı:

$$\% \text{ Biyodegradasyon} = \frac{ABS \text{ d.ö} - ABS \text{ d.s}}{ABS \text{ d.ö.}} \times 100$$

ABS d.ö.: Biyodegradasyon öncesi ölçülen absorbans değeri, ABS d.s: Biyodegradasyon sonrası ölçülen absorbans değeri

3.2.5.2. Kuru Ağırlıkların Hesaplanması

Hücre kitlesindeki değişikliklerin kuru ağırlık olarak (g/mL) ölçümüyle, kültürlerdeki üreme miktarı belirlendi. Bu nedenle, fungal kitlesi önceden tartılmış filtre kağıtları kullanılarak kültür ortamından ayrıştırıldı. Miselyumu içeren filtre kağıtları kuruduktan sonra tartıldı ve 100 mililitre besi yeri için gram kuru miselyum olarak hesaplandı.

3.2.5.3. Biyodegradasyon için Uygun pH değerinin Belirlenmesi

Biyodegradasyon işlemi için kullanılan besiyerinin pH değeri, 1M HCl ve 1M NaOH kullanılarak 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerine ayarlandı. Ardından, 50 ppm boyar madde içeren 250 mL'lik bir Erlenmeyer şişesi içindeki 100 mL besiyeriye eklenerek hazırlandı ve 1 günlük bir kültürden 3 mL inokulum eklenerek inkübe edildi. Bir günlük inkübasyon süresinin sonunda dekolorizasyon oranı hesaplandı.

3.2.5.4. Biyodegradasyon için Uygun İnokulum Miktarının Belirlenmesi

Yatık agardaki stok kültürden steril hazırlanmış besi yerine ekim yapıp ve 1 gün boyunca 30°C'de çalkalayıcı bir inkübatörde inkübe edildi. Daha sonra, steril 100 mL besi yerine 50 ppm boya ilave edip farklı hacimler kültürden inokulum miktarları (1 mL, 2mL, 3mL, 4 mL, 5mL) eklendi. Bir günlük inkübasyon sonunda dekolorizasyon oranı hesaplandı.

3.2.5.5. Biyodegradasyon Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Biyodegradasyon üzerine boya konsantrasyonunun etkisi belirlemek amacıyla farklı (50, 100, 200, 300, 400,500 ppm) konsantrasyonlarda boya içeren besi yerine 3mL kültürden ekim yapıldı. İnkübasyon süresi sonunda. Biyodegradasyonun oranı hesaplandı.

3.2.5.6. Biyodegradasyon Optimum Süresinin Belirlenmesi

4 adet 50 ppm boyar madde eklenmiş 100 mL besiyeri hazırlandı. Bunlara bir günlük kültürden 3 mL inokulum eklenerek inkübasyon işlemi başlatıldı. İnkübasyon süresi sırasıyla 6, 18, 24 ve 48 saat olacak şekilde belirlendi. Her bir süre noktasında kültür durduruldu ve spektrofotometre kullanılarak absorbans değerleri ölçüldü. Biyodegradasyon için en uygun zaman noktası Biyodegradasyonun durduğu zamandır.

3.2.5.7. Biyodegradasyon için Uygun Karbon Kaynağının ve Konsantrasyonun Belirlenmesi

Hazırlanmış besi yerindeki glikozu yerine farklı karbon kaynakları kullanıldı. Öncelikle glukoz içermeyen ortamdan bir ana stok hazırlandı. Ayrılan ortama fruktoz, sakaroz, nişasta, rafinoz, maltoz ve manoz karbon kaynakları eklenerek besiyeri hazırlandı. Ayrıca, bir karbon kaynağı eklenmeyen kontrol kültürü de hazırlandı. Her bir karbon kaynağı olan kültüre 50 ppm boya ve 3 mL inokulum eklenerek inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon süresinin sonunda, Biyodegradasyon için en uygun karbon kaynağı belirlendi.

Daha sonra, uygun karbon kaynağının konsantrasyonunu belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda (0, 1, 2.5, 5, 7.5 g/L) hazırlanan besiyerleri çalkalama hızı 150 rpm ve 30°C sıcaklıkta bir gün süreyle inkübe edildi. İnkübasyonun ardından, uygun karbon kaynağının konsantrasyonunu belirlendi.

3.2.5.8. Biyodegradasyon için Uygun Azot Kaynağının ve Konsantrasyonun Belirlenmesi

Hazırlanan besiyerdeki amonyum nitrat yerine farklı azot kaynakları kullanıldı. Öncelikle, azot içermeyen bir ana stok ortamı hazırlandı. Daha sonra, ayrılan ortama besiyerlerine amonyum sülfat, sodyum nitrat, potasyum nitrat, amonyum klorür ve pepton azot kaynakları eklenerek besiyerleri hazırlandı. Ayrıca, bir azot kaynağı eklenmeyen kontrol besiyeri de hazırlandı. Her bir azot kaynağı olan kültüre 50 ppm boya ve 3 mL inokulum eklenerek inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon süresinin sonunda, Biyodegradasyon için en uygun azot kaynağı belirlendi.

Daha sonra, uygun azot kaynağının konsantrasyonunu belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda (0, 0.1, 0.5, 1, 1.5 g/L) hazırlanan besiyerleri çalkalama hızı 150 rpm ve 30°C sıcaklıkta bir gün süreyle inkübe edildi. İnkübasyon süresinin sonunda, üreme ortamında, uygun azot kaynağının konsantrasyonunu belirlendi.

3.2.5.9. Biyodegradasyon için Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi

50 ppm boya eklenmiş 100 mL besiyerine bir günlük kültürden 3 mL inokulum eklendi. İnkübatörün sıcaklığı 10, 25, 35, 45, 55, 65, 75°C'ye ayarlandı. İnkübasyondan sonra renk giderimi için optimum sıcaklık belirlendi.

3.2.6. Adsorpsiyon Çalışmalar

3.2.6.1. Boyarmaddeler Çözeltisinin Hazırlanması

Reaktif sarı18, asit kırmızı 18 ve bazik mavi 41 boyar maddeleri ayrı ayrı hassas terazide 0,1 g olarak tartıldı. Ardından, her birine 100 mL distile su eklenerek 1000 mg/L'lik stok çözeltisi elde edildi. Bu stok çözeltiler, istenen konsantrasyonlara (50, 100, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L) ulaşmak için distile su ile seyreltildi. Bu çözeltiler, deneylerde kullanıldı.

3.2.6.2. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine pH'ının Etkisi

Hazırlanan stok çözeltiden distile su kullanılarak 100 mg/L'lik çözelti hazırlandı ve pH değerleri 1M HCl ve 1M NaOH kullanılarak sırasıyla 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 olarak ayarlandı. Her biri 15 mL'lik falcon tüplerine 0,01 g biyokütle ve 0,1 g tutuklanmış hücreler hassas terazide tartıldıktan sonra ayrı ayrı eklenmiştir. Daha sonra her bir tüpün üzerine başlangıç derişimleri 100 mg/L olan 10 mL Reaktif sarı 18, asit kırmızı 18 ve bazik mavi 41 boyar madde çözeltileri eklenmiştir. Numuneler, 25°C sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Numunenin absorbans değeri ve çözeltilerin konsantrasyonu, spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.6.3. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Boya Konsantrasyonun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

15 mL'lik falcon tüplerine 0,1 g tutuklanmış hücreler ve 0,01 g biyokütle hassas terazide tartıldıktan sonra ayrı ayrı eklenmiştir. Daha sonra her bir tüpün üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50, 100, 150, 175, 200, 250, 300 ve 350 mg/L olan boyar madde çözeltileri eklenmiştir. Deneyde reaktif sarı 18 ve asit kırmızı 18 çözeltiler pH'ı 2'ye ve bazik mavi 41 çözelti pH'ı 9'a ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 25 °C sıcaklıklarda, 150 rpm çalkalama hızında 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra, çözeltideki boyar maddelerin konsantrasyonu spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, başlangıç konsantrasyonunun etkisini ve adsorpsiyon modelini belirlemek amacıyla çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe aktarılmıştır.

Origin 2023 yazılımı, en popüler iki izoterm olan Langmuir ve Freundlich modellerini tanımlamak için kullanıldı.

Langmuir denkleminin uygun doğrusal formu şöyledir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$$

Freundlich denkleminin uygun doğrusal formu şöyledir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n \log C_e}$$

Nerede q_m : maksimum adsoplama kapasitesi (mg/g), q_e : dengede adsorbe edilen adsorban miktarı(mg/g) , C_e : dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L), K_L : Langmuir'in izoterm sabiti K_F : Freundlich'in izoterm sabiti, n: Adsorpsiyonun gücüü temsil eder.

Langmuir denkleminde, $1/q_e$ değerlerine karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe aktarılırken, Freundlich denkleminde ise $\log(q_e)$ değerlerine karşılık $\log(C_e)$ değerleri grafiğe aktarılır.

3.2.6.4. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Biyokütle Konsantrasyonun Etkisi

Reaktif sarı 18, asit kırmızı 18 ve bazik mavi 41 boyar maddelerin adsorpsiyonunda adsorban dozunun etkisi incelenmiştir. Belirlenen Çizelge 3.2'ye göre, başlangıç konsantrasyonu, pH değeri, biyokütle ve tutuklanmış hücreler miktarı ayrı ayrı ayarlanmıştır. 25°C sıcaklıkta 24 saatlik inkübasyon süresinin ardından, spektrofotometre kullanılarak adsorpsiyon oranları belirlenmiştir.

Çizelge3.2 Boyar maddeler adsorpsiyonda adsorban dozunun etkisini incelenmek için ayarlar

	Reaktif sarı 18	Asit kırmızı 18	Bazik mavi41
Başlangıç konsantrasyon(mg/L)	300	200	175
pH	2	2	9
Biyokütle miktarı (mg)	5-30	5-30	5-30
Tutuklanmış hücreler miktarı (mg)	10-300	10-300	10-300

3.2.6.5. Karıştırma Süresinin Boya Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Etkisi

15 mL'lik falcon tüplerine 0,1 g tutuklanmış hücreler ve 0,01 g biyokütle hassas terazide tartıldıktan sonra eklenmiştir. Daha sonra her bir tüpün üzerine 10 mL başlangıç konsantrasyonu reaktif sarı 18 için 300 mg/L, asit kırmızı 18 için 200 mg/L ve bazik

mavi 41 için 175 mg/L olan çözeltiler eklenmiştir. Deneyde hazırlanan karışım, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakika boyunca örnekler alınarak spektrofotometre kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi ve oranı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çeşitli modellere uygun olarak grafiklendirilmiş ve adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

Origin 2023 yazılımı, 1. mertebe tepkime hız eşitliği ve 2. mertebe tepkime hız eşitliği modellerini tanımlamak için kullanılmıştır.

Yalancı Birinci Derece Denklem (Lagergren Eşitliği)

K_1 değeri, $\log(q_e - q_t)$ değerinin t değerine karşı grafiğinin çizilmesiyle hesaplandı.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2,303)t$$

Yalancı ikinci Derece Denklem (Ho Eşitliği)

K_2 değeri, t/q_t 'nin t değerine karşı grafiğinin çizilmesiyle hesaplanır.

$$t/q_t = [1/ K_2 q_e^2] + (1/q_e)t$$

Nerede K_1 : Yalancı Birinci Derece adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1}), K_2 Yalancı ikinci Derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min), q_e : Adsorpsiyon kısmında adsorbe edilen madde miktarı, q_t : t anında adsorbe edilen kirletici miktarı

3.2.6.6. Boyarmaddeler Adsorpsiyonun Üzerine Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik

15 mL'lik falcon tüplerine 0,1 g tutuklanmış hücreler ve 0,01 g biyokütle hassas terazide tartıldıktan sonra ayrı ayrı eklenmiştir. Daha sonra her bir tüpün üzerine 10 mL başlangıç konsantrasyonu reaktif sarı 18 için 300 mg/L, asit kırmızı18 için 200 mg/L ve bazik mavi 41 için 175 mg/L olan çözeltiler eklenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (15°C , 25°C , 37°C ve 45°C) ve 150 rpm çalkalama hızında 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. Sonrasında spektrofotometre kullanılarak adsorpsiyon oranları belirlenmiştir.

Origin 2023 yazılımı kullanılarak termodinamik parametreler olan serbest enerji (ΔG^0), kullanılmayan enerjinin entropi (ΔS^0) ve toplam enerjinin entalpi (ΔH^0) hesaplandı. Ayrıca, $\ln(K_C)$ değerinin $1/T$ değerine karşı olan grafiği Origin 2023 yazılımıyla çizilerek hesaplandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

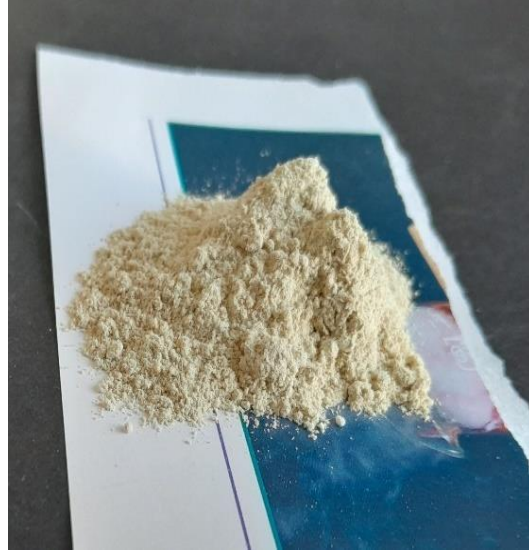
4.1. Dekolorizasyon Gerçekleştiren *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658 İzolatlarının Elde edilmesi

Kullanılan *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658 Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Anabilim Dalı laboratuvarından alınmıştır. Şekil4.1'deki canlı mikroorganizma SDA besiyerine üzerine ekim yapıldı ve hazırlanmış sıvı besiyerine (glukoz, amonyum sülfat, potasyum dihidrojen fosfat, magnezyum sülfat heptahidrat, kalsiyum klorür dihidrat ve maya özü)aktararak biyodegradasyon çalışmaları için kullanıldı.

Adsorpsiyon çalışmaları ise iki çeşit adsorban hazırlandı biyokütle ve tutuklanmış hücreler. Bölüm 3.2.3. belirtildiği gibi *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658 biyokütleyi üretildi ve şekil4.2 görüldüğü gibi toz haline getirildi. Bölüm 3.2.4. belirtildiği gibi aljinat içerisinde tutuklanmış hücreler hazırlandı ve şekil4.3 görüldüğü gibi boncuk haline getirildi ve daha sonra adsorpsiyon işlemlerinde kullanıldı.



Şekil 4.1 SDA da üretilen *Yarrowia lipolytica* NBRC1658



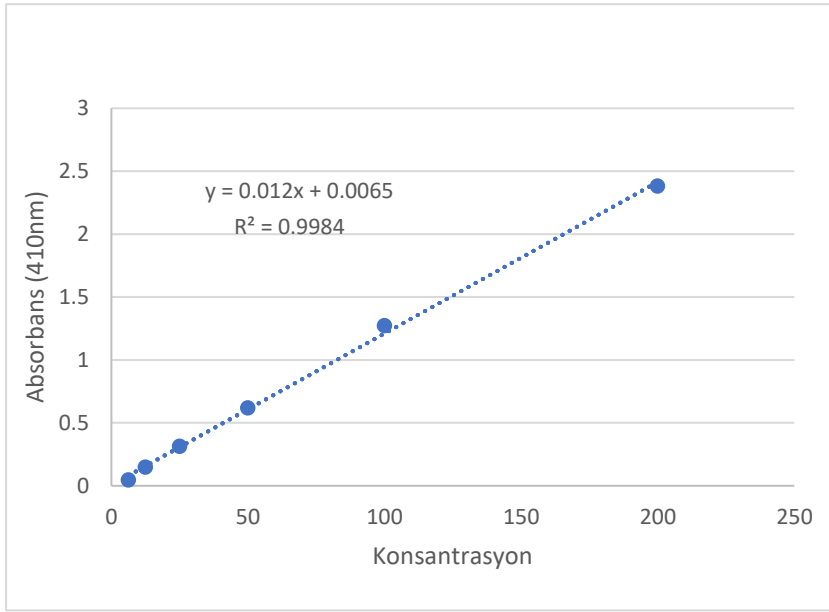
Şekil 4.2 Çalışmada kullanılan biyokütle



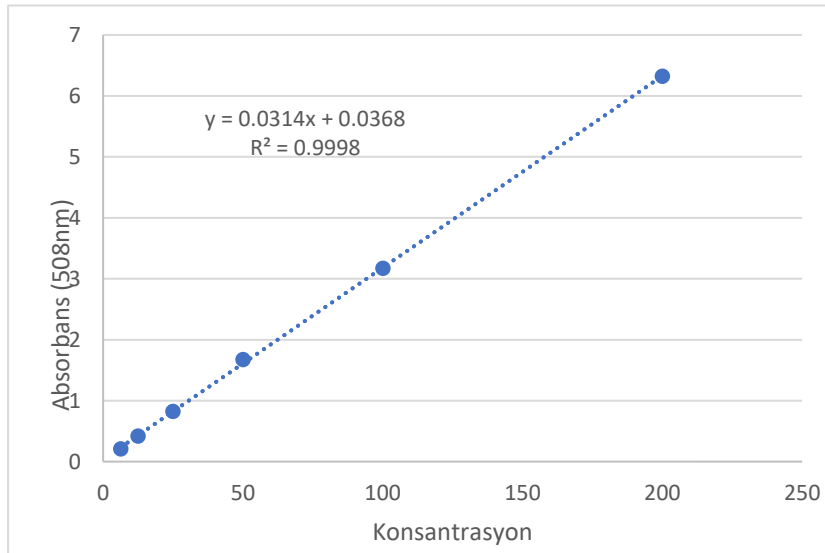
Şekil 4.3 Çalışmada kullanılan aljinat içerisinde tutuklanmış hücreler

4.2. Dekolorizasyon Çalışmalarında Kullanılan Boyar Maddelerin Kalibrasyon Eğrileri

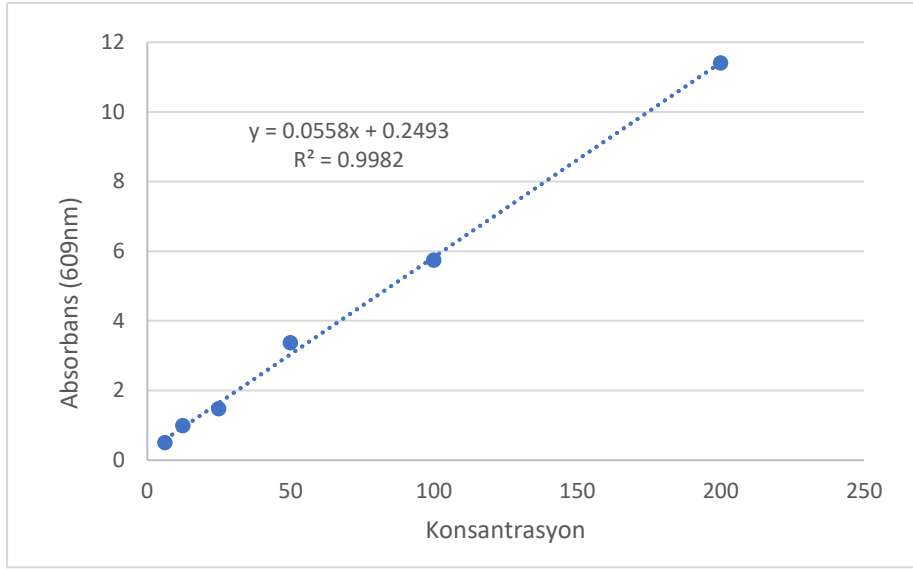
Reaktif sarı 18, asit kırmızı 18 ve bazik mavi 41 boyar maddelerine ait kalibrasyon eğrileri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da sunulmaktadır.



Şekil 4.4 Reaktif sarı 18 boyasına ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.5 Bazik mavi 41 boyasına ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.6 Asit kırmızı 18 boyasına ait kalibrasyon eğrisi

4.3. Biyodegradasyon çalışmalarında, Optimum Koşulların Belirlenmesi

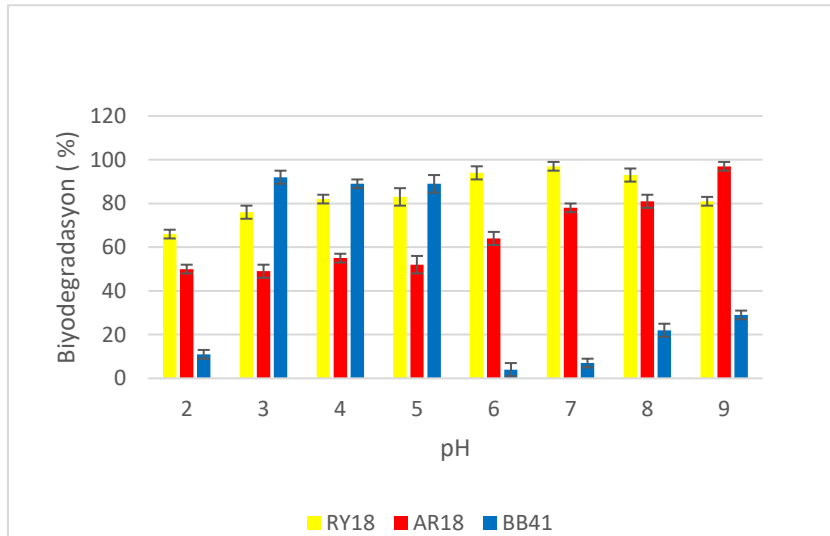
4.3.1. Biyodegradasyon için Uygun pH değerinin Belirlenmesi

Biyodegradasyon için uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla, farklı pH değerleri (pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) içeren besiyerlerinde biyodegradasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonucunda, her bir pH değeri için biyodegradasyon etkinliği değerlendirilmiş ve optimum pH değeri belirlenmiştir. Şekil4.7, farklı pH değerlerinde değişen dekolorizasyon oranlarının gösterilmiştir. Bu çalışmanın bulgularına göre, en yüksek biyodegradasyon yüzdesi %97 reaktif sarı 18 için pH 7, asit kırmızı18 için PH 9 ve %92 bazik mavi 41 için pH3 te izlenmiştir (şekil 4.8, 4.9 ve 4.10).

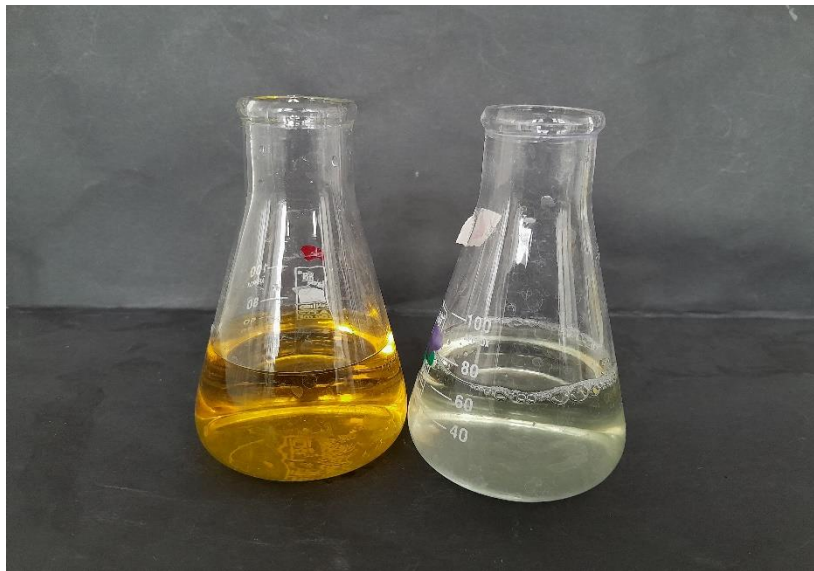
Aracagök ve Cihangir, aynı mikroorganizma ile yaptıkları çalışmada Reaktif siyah 5 boyar maddesi kullanılarak pH 7'da %97 oranında biyodegradasyon sağladılar [77] . Yang ve arkadaşları 2005 yılında *Debaryomyces Polymorphus* suşları renk giderme için 5 ila 7 arasında uygun bir pH ile kullanıldığında benzer sonuçlar elde etmişlerdir [78].

1999 yılında Chen ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada, pH değerinin boyaların renk giderme verimliliği üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve renk giderme için en uygun pH değerinin çoğu boya için genellikle 6,0 ile 10,0 arasında olduğu bildirilmiştir [79]. Pearce ve ark. (2003), beyaz çürükçül mantarlar tarafından renk giderimi için

optimum pH'in genellikle nötr veya hafif alkali bir pH olduğunu ve renk giderim oranının, boya yapısıyla herhangi bir ilişki olmaksızın kuvvetli asit veya kuvvetli alkali koşullar altında hızla düşme eğiliminde olduğunu bildirmiştir ancak çalışmamızda maksimum renk giderme veriminin boya yapısına göre değiştiğini gözlemlenmiştir [80]. Young (1997) tarafından yapılan çalışmada, azo bazlı bir boyanın asidik koşullar altında beyaz çürüklük mantarları tarafından daha verimli bir şekilde parçalandığını göstermiştir [81].



Şekil 4.7 Farklı pH değerlerinin biyodegradasyon üzerine etkisi



Şekil 4.8 pH7 de Reaktif sarı 18 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular



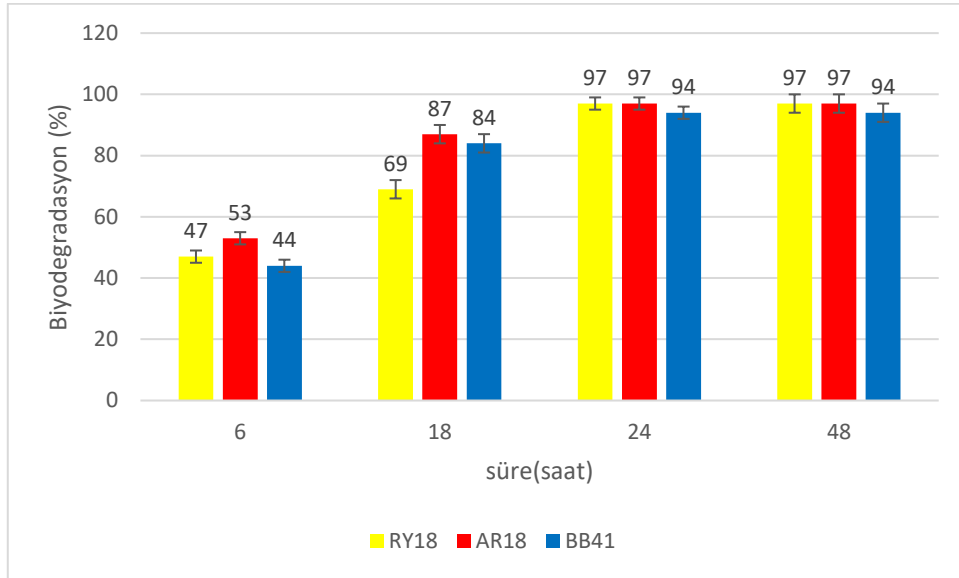
Şekil 4.10 pH 3te Bazik mavi 41 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular



Şekil 4.9 pH 9 da Asit kırmızı 18 boyası kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular

4.3.2. Biyodegradasyon Optimum Süresinin Belirlenmesi

Renk giderme süresini belirlemek amacıyla, boya içeren ortama bir günlük *Yarrowia lipolytica* NBRC1658 kültürünün ekilmesinden 6, 18, 24 ve 48 saat sonra spektrofotometrik bir ölçüm gerçekleştirildi. Sonuçlara göre, RY18, AR18 ve BB41 içeren ortama 24 saat eklendikten sonra sırasıyla %97, %97 ve %94 oranında renk giderme elde edildi (şekil4.11)

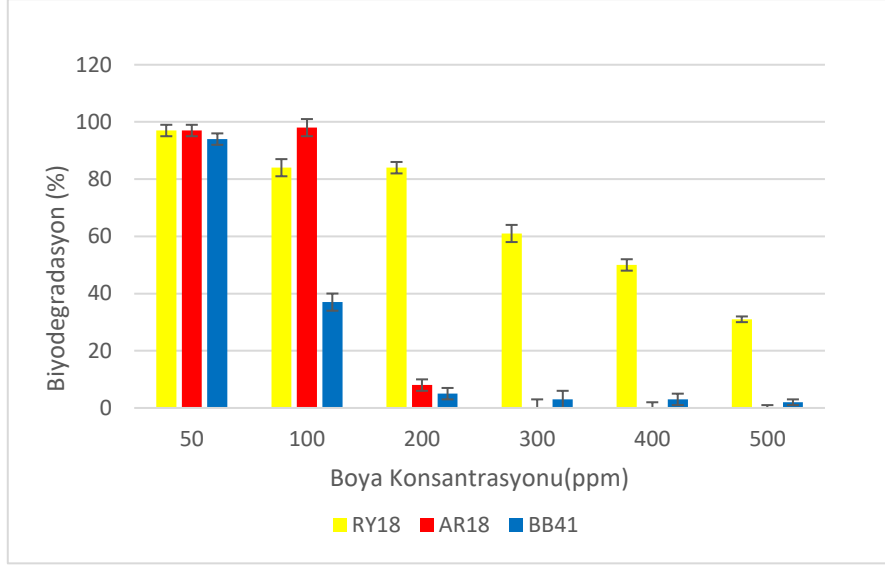


Şekil 4.11 RY18, AR18 ve BB41 boyar maddelerin zamana karşı dekolorizasyon oranı.

Aracagök ve ark. 2013 yılında *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658'in RB5 boyasını 24 saat içerisinde %97'ye kadar renksizleştirebildiğini ve renk giderme işleminin üstel büyüme aşamasında gerçekleştirildiğini tespit etmişlerdir [77].

4.3.3. Biyodegradasyon Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi

50 ppm boya konsantrasyonuyla başlayan çalışmaların ardından, sırasıyla 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm ve 500 ppm boya konsantrasyonları besiyere eklenerek biyodegradasyon üzerindeki etkisi incelendi. Şekil 4.12 de Verilen sonuçlara göre boya konsantrasyonu arttığında *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658'in boya giderimi yeteneğinin azaldığı görülmektedir.

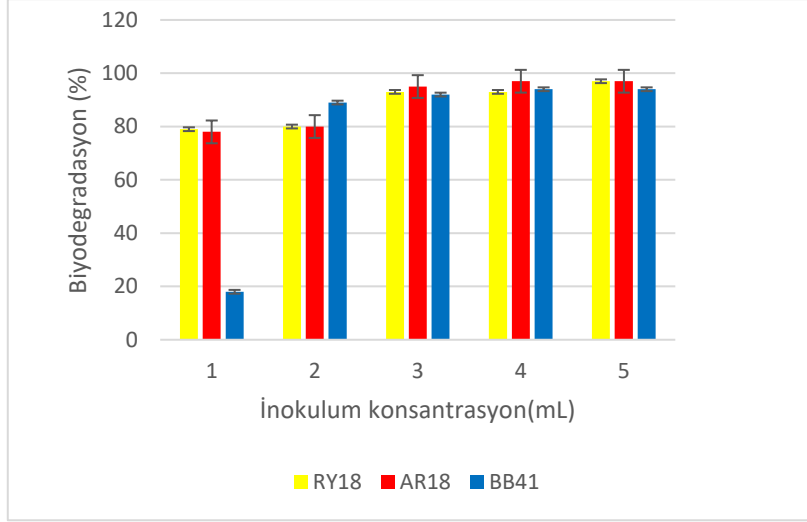


Şekil 4.12 Boya konsantrasyonu değişiminin RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyon üzerine etkisi

Chen ve arkadaşları (2003), daha yüksek azo boya konsantrasyonunun nükleik asit biyosentezini ve hücre büyümesini engellediğini bildirmiştir [82]. Benzer şekilde Pearce ve ark. (2003), boya konsantrasyonunun, boyanın daha yüksek konsantrasyonlardaki toksisitesi de dahil olmak üzere bir dizi faktörün birleşimi yoluyla boya giderme verimliliğini etkilediğini ileri sürmüştür [80].

4.3.4. Biyodegradasyon için Uygun İnokulum Miktarının Belirlenmesi

Yapılan çalışmada, bir gün inkübasyona bırakılan *Yarrowia lipolytica* NBRC1658 kültüründen sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 mililitre 50 ppm boya içeren besi yerine ekim yapılmıştır. Sonuçlara göre, üç mililitrelik bir inokulum konsantrasyonu ve en yüksek dekolorizasyon oranı olduğunu göstermektedir (Şekil4.13).



Şekil 4.13 İnokulum konsantrasyonunun RY18, AR18 ve BB41 dekolorizasyonu üzerine etkisi.

Bulgulara göre, inokulum konsantrasyonu arttıkça boya renk giderme yüzdesi de arttığını belirlenmektedir. Assadi ve ark (1991) tarafından yapılan araştırmaya göre, Astrazone FBL içeren bir ortamda *F. trogii* peletleri inkübe edildiğinde, inokulum konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte renk giderme oranları da artmıştır [82].

4.3.5. Biyodegradasyon için Uygun Karbon Kaynağının ve Konsantrasyonun Belirlenmesi

Bölüm 3.2.5.7'de açıklandığı gibi, uygun karbon kaynaklarının belirlenmesi için altı farklı karbon kaynağı içeren ortamlar oluşturuldu. Glukoz, fruktoz, sükroz, nişasta, rafinoz ve maltoz gibi çeşitli karbon kaynakları, besiyerinin karbon kaynağı olarak kullanıldı ve ayrıca karbon kaynağı eklenmeden besiyerin etkinliği de test edildi.

Çizelge4.1'te gösterilen sonuçlara göre, glüközün yanı sıra fruktoz için de maksimum renk giderme gözlemlendi. Karbon kaynağı eklenmeyen ortamda, boya giderim oranının azaldığı gözlemlenmiştir.

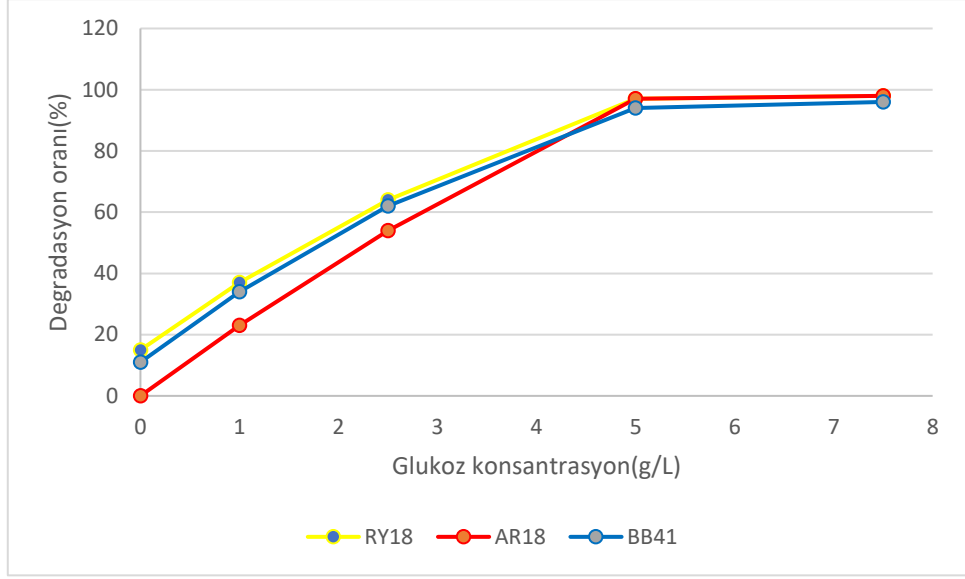
Sonuç olarak, en uygun karbon kaynağının belirlenmesi için yapılan boya giderimi araştırmasındaki bulgulara göre, glüközün uygun olduğu tespit edildikten sonra boya giderim etkinliğini artırmak ve uygun konsantrasyonunu belirlemek amacıyla, farklı

glukoz konsantrasyonlarını içeren besiyerleri hazırlanmıştır. Bu besiyerlerinde glukozun konsantrasyonu 0, 1, 2.5, 5, ve 7.5 g/l olarak değiştirilmiştir. En yüksek renk giderme verimliliği (%97 ile %98 arasında değişen) glikoz konsantrasyonlarının 5-7g/l olduğu gözlemlenmiştir (şekil4.14).

Khelifi ve diğerleri, 2009 yılında *Aspergillus alliaceus*'un renk giderme aktivitesini, karbon kaynağı konsantrasyonlarının etkileşimiyle ilgili benzer sonuçlar elde etmişlerdir [83]. Ang ve ekibi tarafından 2005 yılında yapılan bir başka çalışmada, glikoz konsantrasyonunun 5 g/l'den 10 g/l'e yükseltilmesinin *Candida tropicalis* ve *Debaryomyces polymorphus* mayalarının renk giderme aktivitesini artırdığını göstermiştir [78].

Çizelge 4.1 Farklı karbon kaynaklarının RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi

Karbon kaynağı	RY18		AR18		BB41	
	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)
Glukoz	97	0.315	97	0.386	94	0.230
Fruktoz	85	0.235	92	0.378	17	0.121
Nişasta	41	0.159	17	0.174	15	0.044
Rafinoz	23	0.075	7	0.180	41	0.109
Maltoz	9	0.032	8	0.253	21	0.135
Sükroz	20	0.127	2	0.190	12	0.133
Karbon kaynağı içermeyen	15	0.085	0	0.191	11	0.059



Şekil 4.14 Renk giderme üzerinde farklı glukoz konsantrasyonlarının etkisi.

Aspergillus alliaceus ile yapılan bir çalışmada, Indigo ve Congo yeşilinin dekolorizasyonu için uygun bir karbon kaynağı olarak glukoz kullanılmıştır [83]. Benzer şekilde, *Debaryomyces polymorphus* ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada, Reaktif siyah 5'in giderimi için glukoz içeren bir üreme ortamında %98 başarı elde edilmiştir [84].

Zhang ve arkadaşları, glukoz, maltoz ve sellobiyozun beyaz çürükçül funguslar için ideal karbon kaynakları olduğunu, ancak laktoz, sukroz ve ksilanın uygun karbon kaynakları olmadığını rapor etmişlerdir [85]

Fungus büyümek ve daha sonraki biyobozunma için ikincil metabolitler ve hücre dışı enzimler üretmek için karbon kaynaklarına ihtiyaç duyar. Mantar çoğunlukla glikozu kullanabilir. Bununla birlikte, glikoz pahalı bir karbon kaynağı olduğundan, atık su arıtımında sıklıkla kullanılmamaktadır. Sonuç olarak, renk giderimi için nişasta, melas ve fruktoz gibi ucuz karbon kaynakları kullanılmıştır [77].

4.3.6. Biyodegradasyon için Uygun Azot Kaynağının ve Konsantrasyonunun

Belirlenmesi

Bölüm 3.2.5.8'de belirtildiği gibi, uygun azot kaynaklarının belirlenmesi için beş farklı azot kaynağını içeren ortamlar hazırlandı. Besiyerin azot kaynağı olarak amonyum sülfat kullanıldığı gibi, sodyum nitrat, potasyum nitrat, amonyum klorür ve pepton gibi

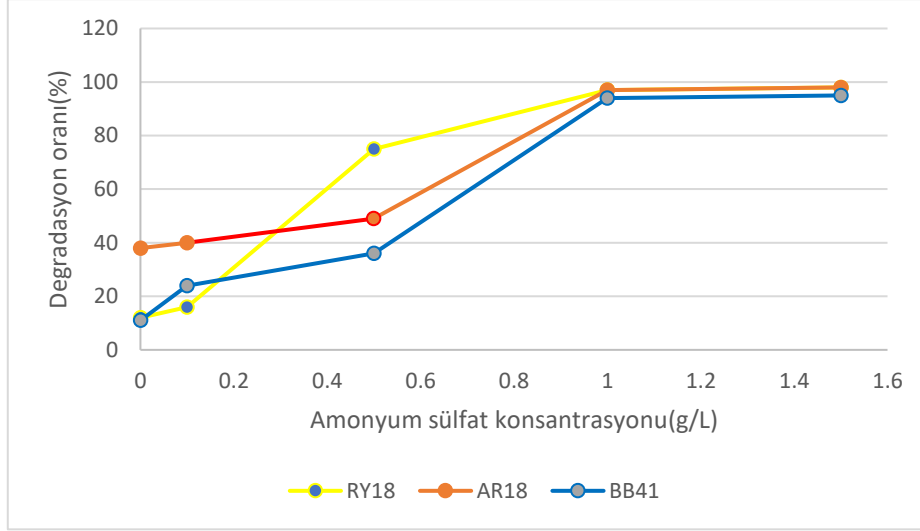
çeşitli azot kaynakları da kullanıldı. Ayrıca, azot kaynağı eklenmeden besiyerin etkinliği de test edildi.

Elde ettiğimiz sonuca göre ortamda nitrojen kaynağı olan amonyum sülfat'a ek olarak pepton ve amonyum klorür kullanıldığında yüksek renk giderme oranı elde edilmiştir. Ayrıca biyodegradasyon oranı, azot kaynağı eklenmediğinde azalmıştır (Çizelge 4.2).

RY18, AR18 ve BB41 boylarının gideriminde en uygun azot kaynağının belirlenmesi amacıyla yapılan araştırmada, amonyum sülfatın uygun azot kaynağı olduğu tespit edildi. Bu sonuçtan hareketle, boya giderimi aktivitesini artırmak ve uygun konsantrasyonu belirlemek için farklı amonyum sülfat konsantrasyonlarını içeren üreme ortamları hazırlandı. Elde edilen sonuçlara göre, RY18, AR18 (%97 - % 98) ve BB41 (%95) için en yüksek renk giderme etkinliği 1-1.5 g/L amonyum sülfat konsantrasyonunda gözlemlendi (şekil 4.15).

Çizelge 4.2. Farklı azot kaynaklarının RY18, AR18 ve BB41 biyodegradasyonu üzerine etkisi

Azot kaynağı	RY18		AR18		BB41	
	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)	Biyodegradasyon (%)	Kuru ağırlık (g/100mL)
$(NH_4)_2SO_4$	97	0.338	97	0.339	94	0.104
$NaNO_4$	28	0.188	22	0.041	34	0.202
KNO_3	30	0.368	15	0.191	18	0.031
NH_4Cl	87	0.478	92	0.242	87	0.113
pepton	62	0.368	96	0.379	33	0.345
azot kaynağı içermeyen	12	0.080	26	0.128	46	0.065



Şekil 4.15 Renk giderme üzerinde farklı amonyum sülfat konsantrasyonlarının etkisi.

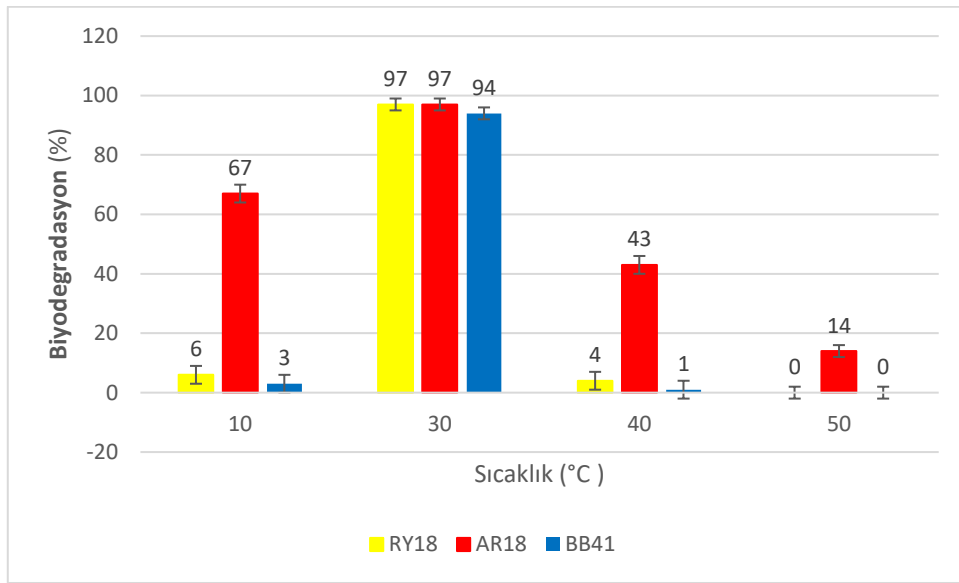
Pepton, amonyum sülfat, amonyum nitrat ve sodyum nitrat gibi çeşitli azot kaynaklarını içeren üreme ortamlarında gerçekleştirilen bir araştırmanın sonuçlarına göre, amonyum sülfat içeren üreme ortamlarında boya giderimi aktivitesi %97 olarak belirlenirken, amonyum nitrat içeren üreme ortamlarında ise bu aktivite %93 olarak gözlemlenmiştir [86].

Ortamda bulunan azot miktarı, fungusların enzim üretimini değiştirerek boyanın renk giderimini etkiler. Fungal hücreler, azotu glutamat ve glutamin amino asitlerine dönüştürmelidir. Bu iki amino asit, hücre içindeki diğer tüm azot içeren bileşikler için azot kaynağı sağlar. Amonyak, glutamin ve glutamati doğrudan sentezlemek için kullanılabilir [77]. 2005 yılında, Yang ve arkadaşları benzer sonuçları elde etmiş ve *Debaryomyces polymorphus*'un renk giderme etkinliğinin yeterli azot kaynağına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir [78].

4.3.7. Biyodegradasyon için Uygun Sıcaklık Belirlenmesi

Renk giderme için farklı sıcaklıklar (10 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C) kullanılarak, sıcaklığın artırılmasıyla renk gideriminin artırılıp artırılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla dört farklı sıcaklık denenmiştir. Karışım boya çözeltisi 50 mg, çalkalama hızı 150 rpm, inokulum konsantrasyonu 3 mL ve pH değeri RY18 için 7, AR18 için 9 ve BB41 için 3 olarak ayarlanmıştır. Sıcaklığın biyodegradasyon oranı üzerindeki etkisi Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, en iyi dekolizasyonu 30 °C sıcaklıkta göstermiştir. RY18, AR18 ve BB41 tekstil boyaları 10 °C sıcaklıkta RY18 boyası %67

Biyodegradasyonu olmuştur, AR18 boyası ise aynı sıcaklıkta %67 biyodegradasyon göstermiştir. BB41 ise %3 biyodegradasyon göstermiştir. Sıcaklık arttıkça, RY18 ve AR18 boyaalarının biyodegradasyon oranı artmıştır. 30°C'de RY18 ve AR18 %97 biyodegradasyon gösterirken, BB41 ise %94 biyodegradasyon göstermiştir. 40°C'de ise RY18 ve BB41 % 4 ve %1 biyodegradasyon gösterirken, AR18 boyasının biyodegradasyon oranı ise %43 olmuştur. Son olarak, 50°C'de her iki boya da RY18 ve BB41 % 0 AR18 ise %14 biyodegradasyon gözlenmiştir. Sıcaklık değeri yükseldikçe biyodegradasyon oranı azaldığını izlenmiştir.



Şekil 4.16 Sıcaklık değerinin RY18, AR18 ve BB41 boyaaları üzerine etkisi.

Erdem (2014) *Trametes versicolor* ile tekstil atık sularının biyodegradasyonu için 30-35 °C sıcaklıkların daha iyi olduğunu rapor etmiştir [50].

Rezaei. (2014), inkübasyon sıcaklığının biyodegradasyon üzerindeki etkisini incelemek için *Funalia trogii* ile Solazol Blue SPBRF'yi %98 biyodegrade ettiğini tespit etmiştir [1].

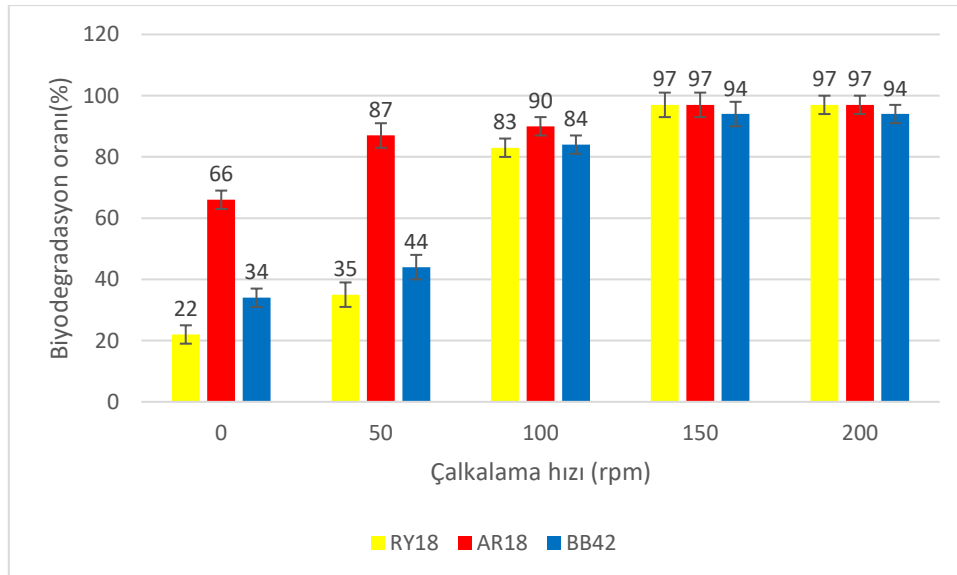
Trametes versicolor fungusu ile yapılan bir başka araştırmada, Turuncu 12 tekstil boyasının 30 °C sıcaklıkta %83 oranında biyodegradasyon sağladığı bulunmuştur. Sıcaklık 30 °C'nin üzerine çıktığında renk giderme oranında bir azalma gözlenmiştir. Bu bulgulara ek olarak, *P. sajor-caju* fungusu ile yapılan deneylerde çeşitli sıcaklıklarda

çalışılmış ve en iyi biyodegradasyon sonuçlarının 30 °C'de elde edildiği görülmüştür [21].

4.3.8. Biyodegradasyon için Uygun Çalkalama Hızı Belirlenmesi

Biyodegradasyon araştırmasında, çalkalama hızının artmasıyla biyodegradasyon veriminin yükselip yükselmediği incelenmiştir. Bunun için beş farklı çalkalama hızları (0 rpm, 50 rpm, 100 rpm, 150 rpm ve 200rpm) deneylerde kullanılmıştır. Optimum çalkalama hızını belirlemek için, boya konsantrasyonu 50 mg/L, inokulum konsantrasyonu 3 ml, sıcaklık 30 °C ve pH değerleri RY18 için 7, AR18 için 9 ve BB41 için 3 olarak ayarlandı. Şekil 4.17 'da, çalkalama hızının biyodegradasyon oranı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Belirlenen sonuca göre, maksimum boya yıkımı için gereken çalkalama hızının 150 rpm (RY18 ve AR18 için %97, BB41 için %94) olduğu tespit edilmiştir.

Tekstil boya RY18, AR18 ve BB41, 50 mg/L boya konsantrasyonunda 0 rpm hızda 24 saat inkübasyon sonucunda sırasıyla %22, %66 ve %34 oranında biyodegradasyon elde edilmiştir. Ancak, 150 rpm hızında %97 ve %94 oranında biyodegradasyon sağlanmıştır.



Şekil 4.17 Çalkalama hızının RY18, AR18 ve BB41 boya üzerine etkisi

Yeşilada ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, *Funalia trogii* kullanılarak Astrazon kırmızı FBL boyasının en yüksek renk giderim oranına ulaştığı belirtilmiştir. Bu çalışmada, 100-150 rpm karıştırma hızı koşullarında en etkili sonuçların elde edildiği ifade edilmiştir.

Sam (1999) tarafından yapılan benzer bir çalışma, optimizasyon çalışmasında 50 ile 200 rpm arasındaki çalkalama hızlarını test etmiş ve en yüksek renk giderme değerini 150 rpm'de elde etmiştir [87].

İnkübasyon koşullarının renk giderimini, mikroorganizma üretimini ve lakkaz enzimi üretimini nasıl etkilediğini belirlemek için yapılan çalışmada, yüksek çalkalama hızlarında renk gideriminin fazla olduğu bulunmuştur. Swamy ve Ramsay'ın 1999'da elde ettikleri sonuçlar bizimkine benzer [48].

Wesenberg ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çalkalama hızının artmasıyla birlikte ortamdaki oksijen transferinin daha iyi olduğunu ve bu durumun renk giderme etkinliği ve laktaz aktivitesinin artmasına neden olduğunu bildirmiştir [88].

Bu araştırmalar, çalkalama hızının artmasıyla birlikte hücreler ile besiyeri arasında daha fazla kütle ve oksijen transferi olduğunu ve bu durumun biyodegradasyonun daha hızlı gerçekleşmesine yol açtığını göstermektedir. Ayrıca, çalkalama hızının artması boya moleküllerinin mikroorganizmalarla temas etme yeteneğini hızlandırarak daha fazla etkileşim sağladığını da göstermektedir [87].

4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları için Optimum Koşulların Belirlenmesi

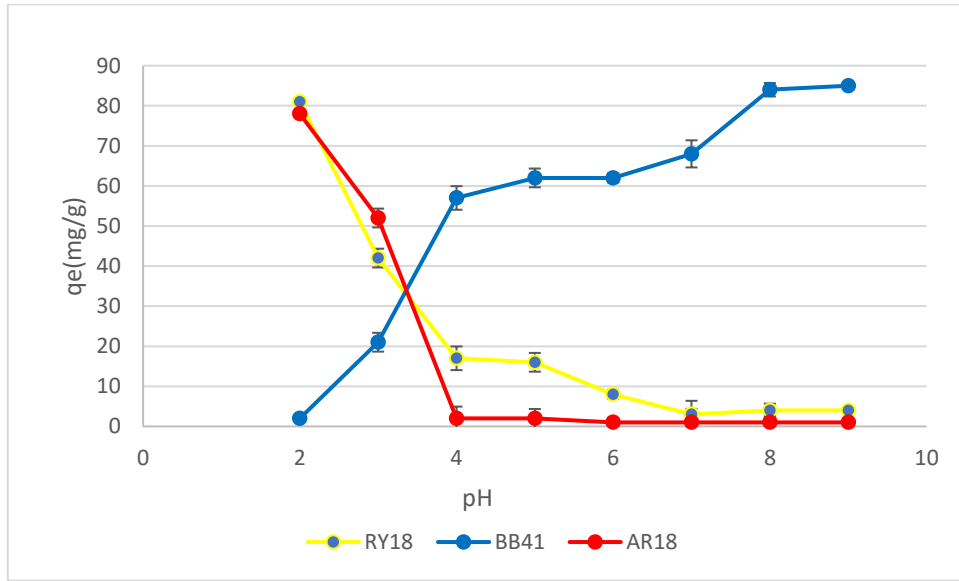
4.4.1 Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine pH Değerinin Etkisi

Bu çalışmada biyokütle ve tutuklanmış hücreler kullanılarak pH'ın RY18, AR18 ve BB41'in adsorpsiyonu üzerindeki etkisi 2 ila 9 aralığında araştırıldı. Reaktif sarı 18, asit kırmızı 18 ve bazik mavi 41 boyar maddeleri pH'ını ayarlamak için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Çözeltinin adsorbanların adsorpsiyon mekanizması ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pH'ın önemli bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [89].

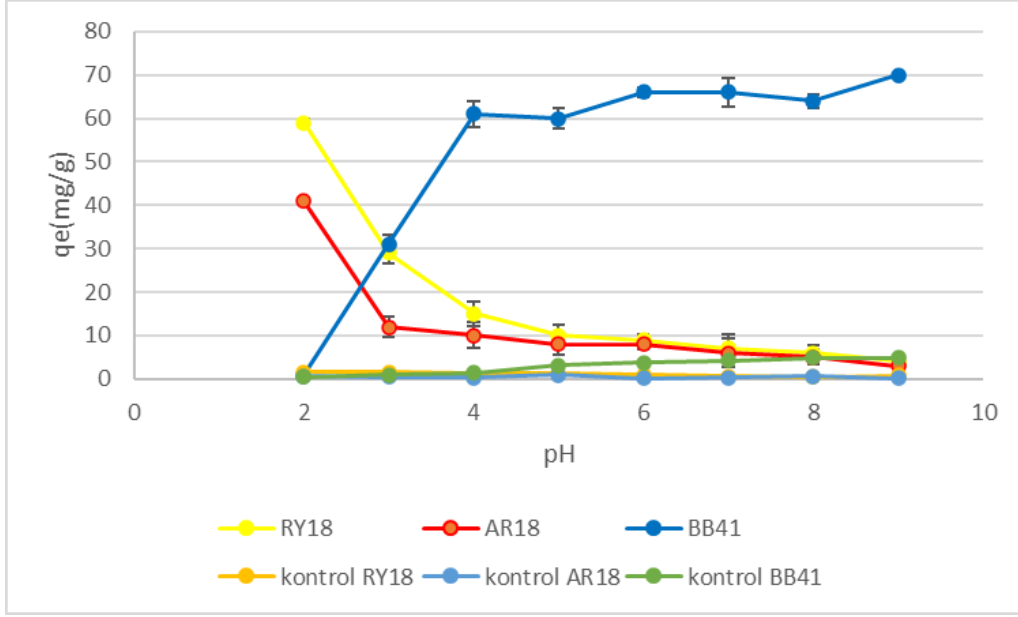
Bu çalışmada, çözeltinin başlangıç pH'ı ile biyokütleyi adsorban olarak kullanan boyaların adsorpsiyon kapasitesi Q_e (mg/g) arasındaki ilişki Şekil 4.18'te gösterilmektedir. Şekil 4.19, ise aljinatla immobilize edilmiş *Yarrowia lipolytica*

adsorban RY18, AR18 ve BB41 adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki pH'ın etkisini göstermektedir. RY18 ve AR18'in biyokütleleri ve tutuklanmış hücreleri tarafından en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini pH 2'de gösterirken, BB41 pH 9'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir (Şekil 4.20 ve 4.21).

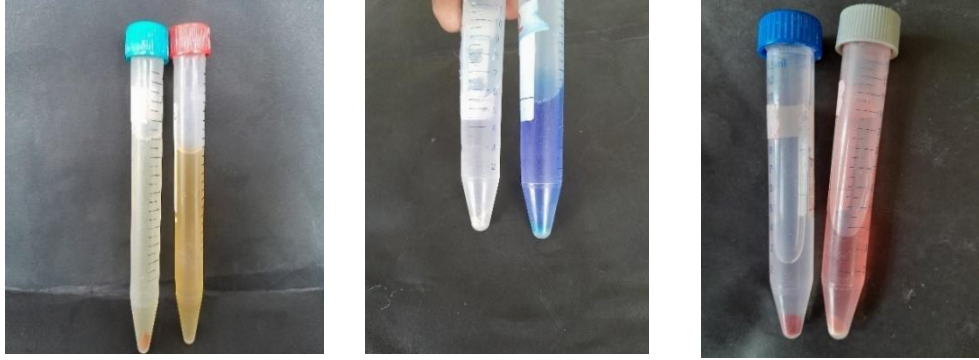
Fungus içermeyen aljinat kürecikler kontrol olarak aynı koşullar altında adsorpsiyon işlemleri yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre RY18, AR18 ve BB41 adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



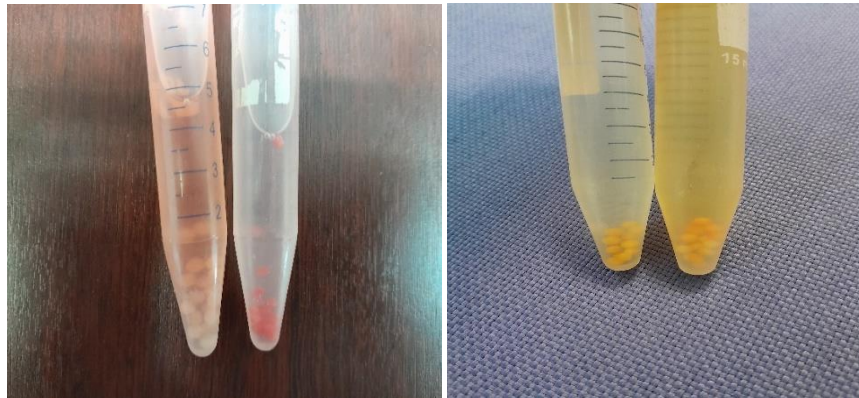
Şekil 4.18 RY18, AR18 ve BB41 boya ların biyokütle kullanarak adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi



Şekil 4.19 RY18, AR18 ve BB41 boya ların tutuklanmış hücreler ve Fungus içermeyen aljinat kürecikler kullanarak adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi



Şekil 4.20 RY18, AR18 ve BB41 boya ların adsorpsiyonunda biyokütle kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular



Şekil 4.21 RY18, AR18 ve BB41 boya ların adsorpsiyonunda tutuklanmış hücreler kullanılarak yürütülen çalışmaya ait bulgular

Çizelge 4.3, pH değerinin farklı adsorbanların adsorpsiyonu üzerindeki etkisine ilişkin bazı çalışmalar.

Adsorban	Kullanılan boya	Uygun pH	Kaynak
Aktif karbon	Asit mavi 193	3	[57]
Foto elektro-Fenton	Reaktif sarı 186 (RY 186)	3	[90]
Kimyasal olarak değiştirilmiş <i>Yarrowia lipolytica</i> biyokütlesi	Remazol parlak mavi R	2-3	[91]
Kaolin	Bazik sarı (BY 28)	9	[92]
Clay ve aktif karbon	Bazik sarı	9	[93]

Genel olarak, düşük pH'lı bir çözeltide, anyonik boya adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimliliği artacak ve katyonik boya adsorpsiyonu için azalacaktır [94].

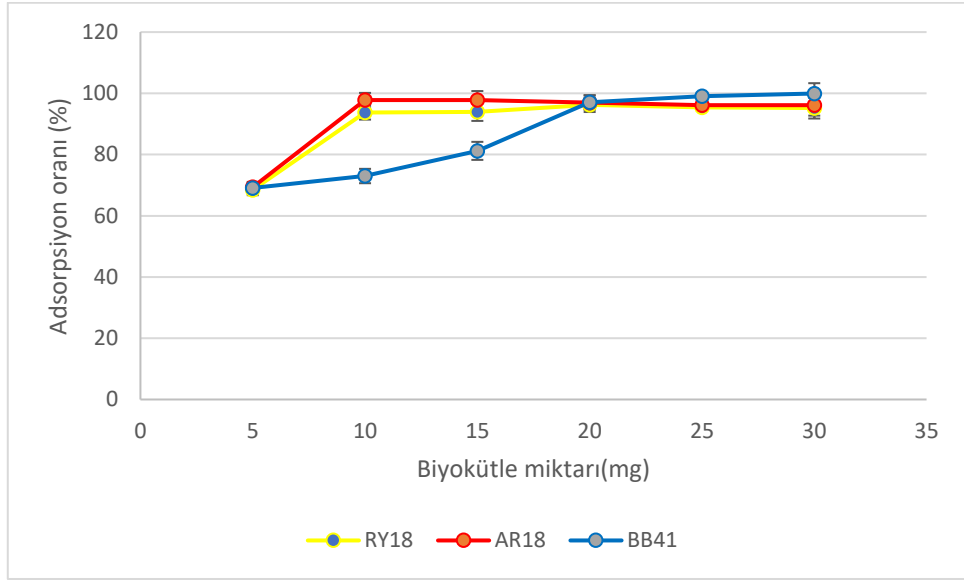
Ali ve arkadaşları 2020 yılında düşük pH'ta, hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması nedeniyle aktif kömürün yüzeyinin daha pozitif yüklü hale geldiğini ve böylece negatif yüklü asit mavi boyanın adsorpsiyonunun arttığını savundular [95].

Önceki çalışmalara göre, düşük pH'ta, hindistan cevizi yaprağı sapı aktif karbon 'un yüzeyi protonasyon etkisi nedeniyle pozitif yüklü hale gelir ve bu da onu anyonik türlerin adsorpsiyonu için daha uygun hale getirir. Buna karşılık, daha yüksek pH'lı bir ortamda hindistan cevizi yaprağı sapı aktif karbon 'un yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve katyonların adsorpsiyonunu destekler. Ek olarak Reaktif kırmızı RB, anyonik bir monoazo boyadır ve negatif yüklü Reaktif Kırmızı RB ile pozitif yüklü CLSC yüzeyi arasındaki artan elektrostatik etkileşim nedeniyle daha düşük pH'ta daha kolay adsorbe edilir.

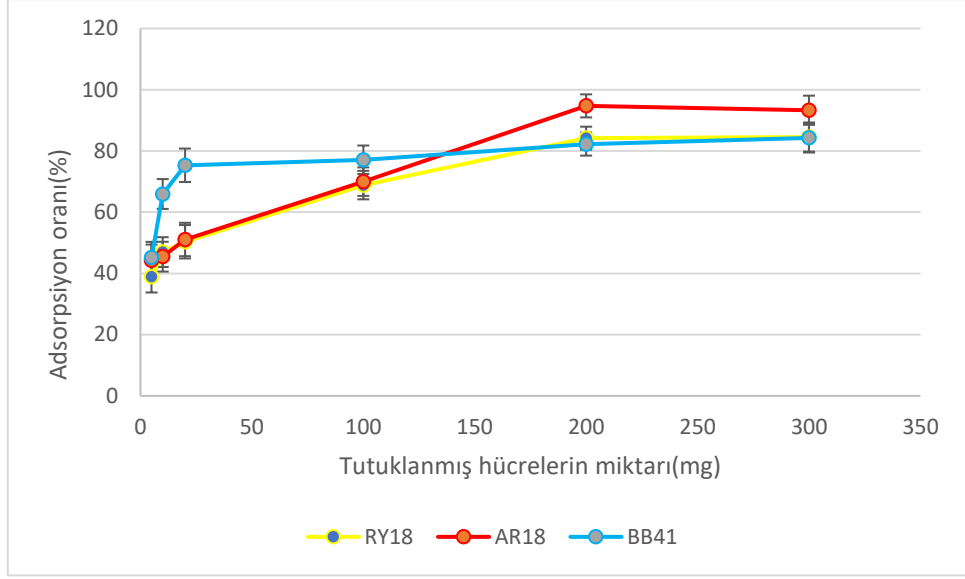
Biyokütle ve immobilize hücrelerin üç farklı tip boyanın adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, pH 2'deki test sonuçlarına göre biyokütle ve immobilize hücre biyokütle grupları arasında anlamlı bir fark bulunmadı.

4.4.2. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

10 mL boya çözeltilisine biyokütle için 5 ila 30 mg, tutuklanan hücreler için 5 ila 300 mg arasında değişen miktarların eklenmesi ve 25 °C'de karıştırılmasıyla adsorban dozunun boya giderimi üzerindeki etkisi araştırıldı. Şekil 4.22, RY18, AR18 ve BB41 üzerindeki biyokütle miktarının etkisini gösterirken, şekil 4.23 tutuklanmış hücre miktarının etkisini göstermektedir.



Şekil 4.22 RY18,AR18 ve BB41 üzerindeki biyokütle miktarının etkisi



Şekil 4.23 RY18, AR18 ve BB41 üzerindeki tutuklanmış hücrelerin miktarının etkisi

Bulgulara göre, Biyokütle miktarı 5 mg'dan 10 mg'a çıktığında boya giderme verimi %68'ten %96'ye, immobilize hücre miktarı 5 mg'dan 300 mg'a çıktığında ise %41'dan %97'ye çıkmıştır. Ancak adsorban miktarı daha da artırılrsa bile boya giderim oranının sabit kaldığı görüldü.

Aracagök tarafından yapılan önceki çalışma, biyokütle miktarının artmasıyla RBBR boyasının giderim etkinliğinin belirli bir sınıra kadar arttığını göstermektedir [91].

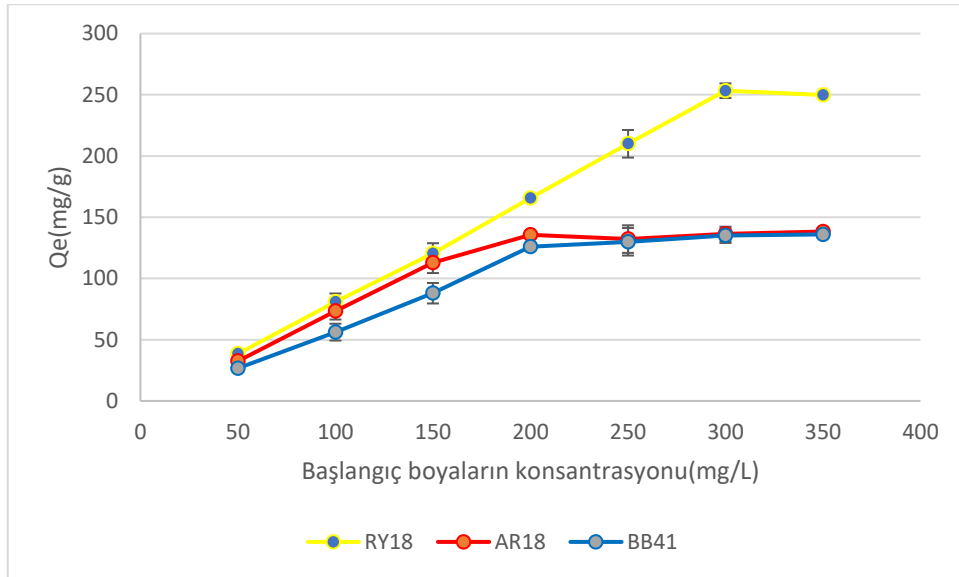
Bunun nedeni adsorbanların yüzey alanının artması ve ekstra adsorpsiyon bölgelerine erişilebilirlik olabilir [96]. Adsorpsiyon sınırı ise çoğu adsorpsiyon bölgesinin yüksek adsorban miktarına daldırılması nedeniyle biyosorban miktarı arttıkça giderim oranının sabit kalmasıdır [97].

4.4.3. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi

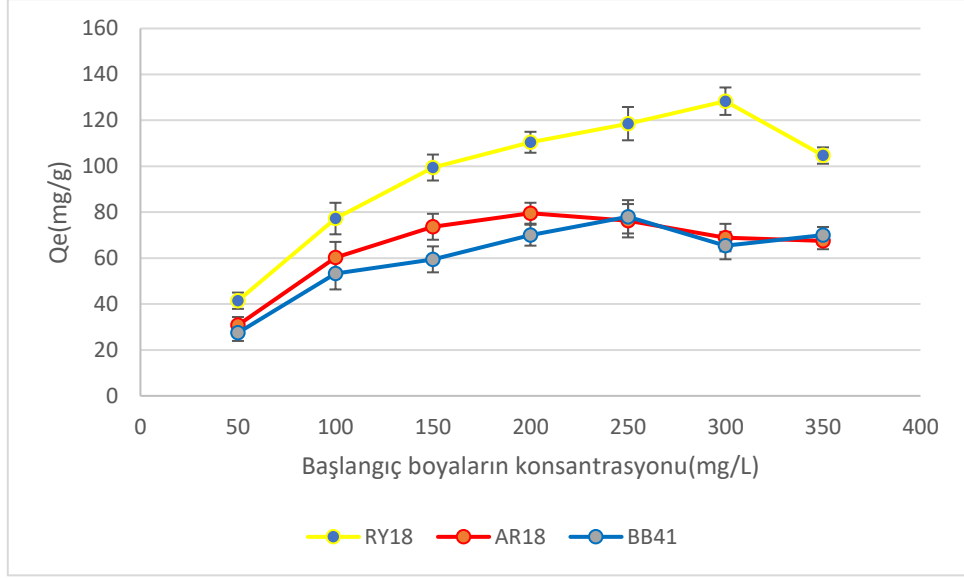
Bu çalışmada, RY18, AR18 ve BB41'in adsorpsiyonu, farklı boya konsantrasyonları (50 ila 350 mg L⁻¹) kullanılarak biyokütle ve tutuklanmış hücrelerle adsorban olarak araştırıldı. Çalışma koşullarında, AY18 ve AR18 boya için çözelti pH'ı 2, BB41 için çözelti pH'ı 9 ve tutuklanmış hücreler için 0,1 g/10 mL ve biyokütle için 0,01 g/10 mL adsorban miktarı ayarlayarak maksimum boya giderme verimliliği, 25 °C sıcaklıkta elde edildi.

Şekil 4.24 'da gösterildiği gibi, başlangıçtaki boya konsantrasyonu 50'den 300 mg/L'ye arttıkça adsorpsiyon kapasitesi RY18, AR18 ve BB41 için sırasıyla 38'den 253 mg/g'ye, 32'den 136 mg/g 'ya ve 26'dan 135 mg/g 'ya biyokütle ile yükseltilir ve daha sonra artan boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon azalır. Maksimum adsorpsiyon değeri RY18, AR18 ve BB41 için sırasıyla 300 mg/L, 200mg/Land 200mg/L konsantrasyonunda gözlemlendi.

Şekil 4.25 aynı zamanda adsorban olarak tutuklanmış hücreler kullanıldığında başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimliliğinin de arttığını göstermektedir. AR18 ve BB41 için 200 mg/L'e kadar ve RY18 için 300 mg/L'e kadar olan boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon gözlenirken, daha yüksek boya konsantrasyonlarıyla birlikte adsorpsiyon azalmaktadır.



Şekil 4.24 RY18,AR18 ve BB41 için başlangıç boya konsantrasyonunun biyokütle adsorbanı üzerine etkisi



Şekil 4.25 RY18, AR18 ve BB41 için başlangıç boya konsantrasyonunun tutuklanmış hücreler adsorbanı üzerine etkisi

Aracagök tarafından yapılan çalışmada, boya konsantrasyonunun 150 mg/L'ye kadar artırılmasıyla boya adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Ancak, RBBR boya konsantrasyonunun 150 mg/L'nin üzerine çıkmasıyla adsorpsiyon etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir [91].

Ketut ve arkadaşları hindistan cevizi yaprağı sapı aktif karbon ile yaptıkları çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu 60 mg/L'ye yükseldikçe adsorpsiyon verimliliğinin arttığını göstermektedir, daha sonra artan boya konsantrasyonuyla adsorpsiyon azalır [98].

Bu bulgu, Rida ve arkadaşlarının 2020'de belirttiği gibi, mevcut adsorpsiyon bölgelerinin sayısı yüksek olduğunda daha fazla boya adsorbe edilebilir. Ancak boya molekülünün en az erişilebilir bölgeye ulaşması daha uzun sürer [99].

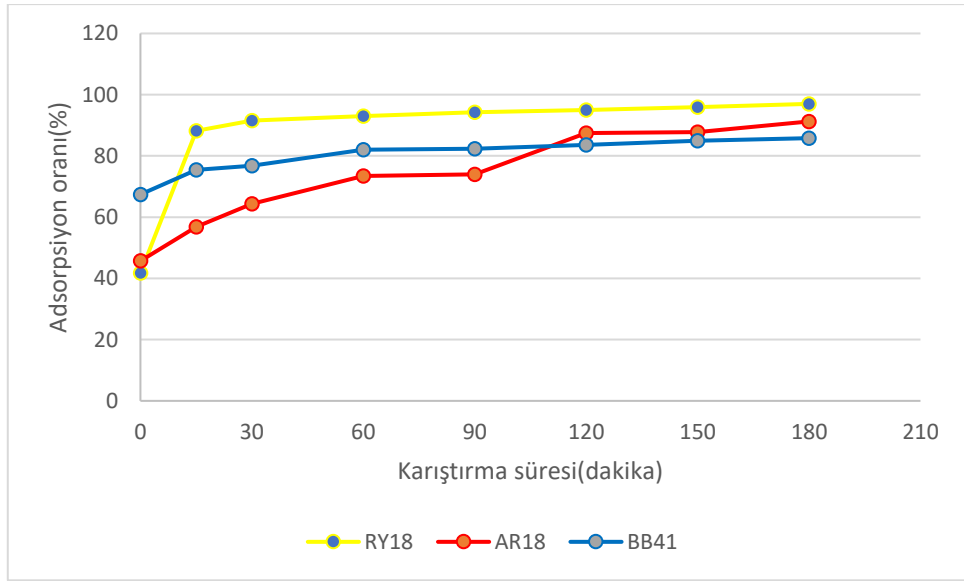
Bu olay, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doyması ile açıklanabilir. Yüksek bir başlangıç boya konsantrasyonunda yüksek kütle transferi itici gücü, daha sonra adsorban bölgesinin doygunluğunun artmasıyla azalır [100]. Bununla birlikte, daha yüksek boya konsantrasyonlarında, boya moleküllerini adsorbe etmek için gerekli olan bağlanma bölgeleri daha az bulunur [98].

4.4.4. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

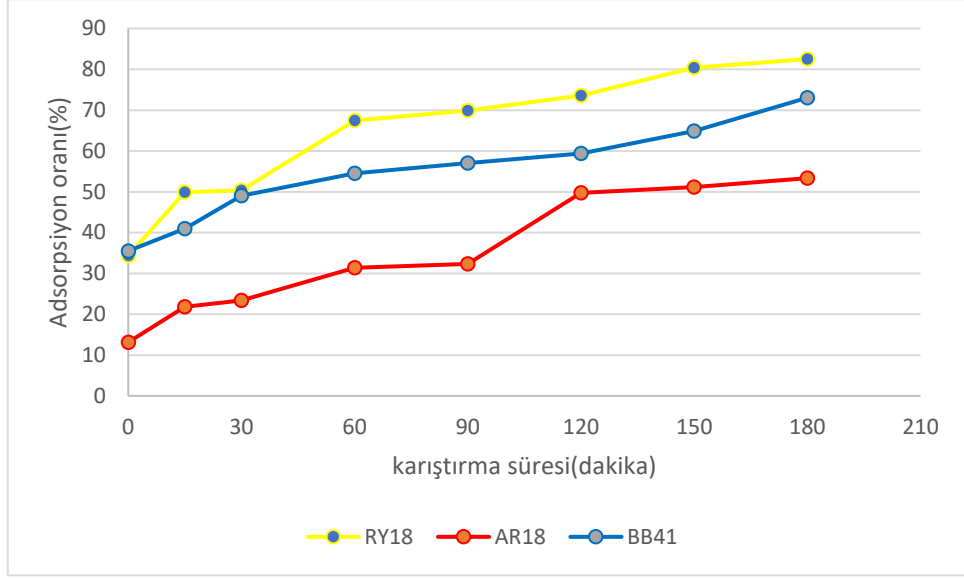
Tekstil boyaları RY18, AR18 ve BB41 için biyokütle ve tutuklanmış hücrelerin adsorpsiyon verimliliği, 15-180 dakikalık temas süresi aralığında araştırıldı.

Şekil 4.26'de görüldüğü gibi biyokütlenin adsorban olarak kullanıldığında ilk 15 dakika içerisinde RY18, AR18 ve BB41 boyaalarının sırasıyla %88, %56 ve %75'inden daha fazla adsorbe edildiği gözlenmiştir.

Adsorban olarak biyokütle ile karşılaştırıldığında Şekil 4.27'de görüldüğü gibi hareketsizleştirilmiş hücreler, RY18, AR18 ve BB41 boyaalarının sırasıyla %49, %21 ve %40'ından fazlasının ilk 15 dakika içinde adsorbe edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.26 RY18, AR18 ve BB41'in farklı temas sürelerinde biyokütle üzerine adsorpsiyon verimliliği



Şekil 4.27 RY18, AR18 ve BB41'in farklı temas sürelerinde tutuklanmış hücrelere adsorpsiyon verimliliği

Ketut ve arkadaşları tarafından 2020'de yapılan çalışma, giderim oranının ilk 15 dakikada hızlı bir şekilde arttığını ve ardından 120 dakika içinde denge adsorpsiyonuna ulaşmak için istikrarlı bir şekilde arttığını belirtmektedir. Maksimum adsorpsiyon verimliliği 120 dakikalık temas süresinde %73'te gözlenmiştir [98].

Aracagök de benzer bir sonuçla boyanın neredeyse %50'sinin ilk 15 dakikada adsorbe edildiğini belirtmiştir. Adsorpsiyonun iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir: İlk aşamada, biyosorbentin aktif bağlanma bölgelerinin bol olması nedeniyle boya molekülleri hızla adsorbe edilir; ikinci aşamada biyosorpsiyon hızı azalır ve giderim verimliliği düşer [91].

4.4.5. Boyarmaddelerin Adsorpsiyonun Üzerine Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik

Renk giderme yüzdesi üzerinde sıcaklığın etkisini gözlemlemek için dört farklı sıcaklık (15°C, 25°C, 35°C ve 45°C) uygulandı. Şekil 4.28 ve 4.29, sıcaklığın RY18, AR18 ve BB41 boyalarının sırasıyla biyokütle ve immobilize hücreler tarafından adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Çalışmamız, artan sıcaklıklarla RY18, AR18 ve BB41'i giderecek adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.

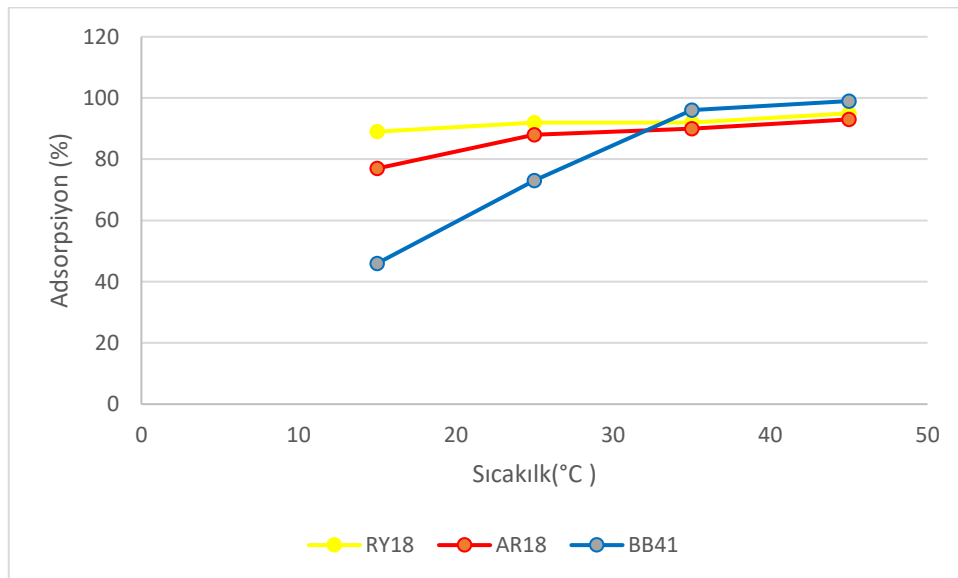
Adsorban olarak biyokütle kullanıldığında sıcaklığın 15°C'den 45°C'ye artmasıyla RY18, AR18 ve BB41'in adsorpsiyon giderme oranı sırasıyla %89'dan %94'e, %77'den %93'e ve %46'dan %99'a yükseldi.

Adsorban olarak tutuklanmış hücreler kullanıldığında ise sıcaklığın 15°C'den 45°C'ye artmasıyla RY18, AR18 ve BB41'in adsorpsiyon giderme oranı sırasıyla %52'dan %93'e, %22'den %61'e ve %46'dan %83'a yükseldi.

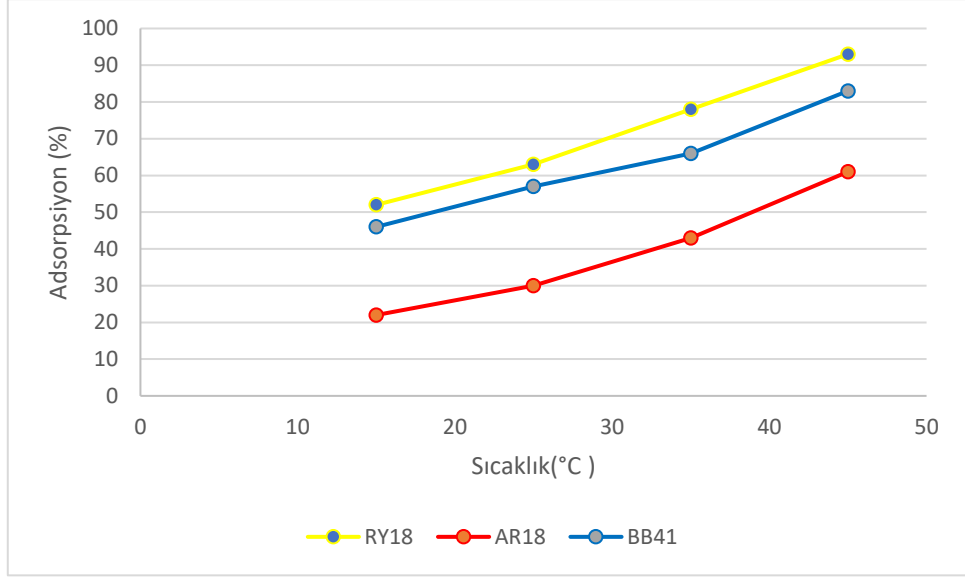
Erkut da benzer bir sonuçla sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin de arttığı görülmektedir[58]. Gurusamy Annadurai ve arkadaşları chitosan ile yaptıkları çalışmada artan sıcaklıkla boya gideriminin arttığını göstermektedir ve difüzyon endotermik bir süreç olduğundan, adsorban Remazol siyah 13'ün adsorpsiyonuna katkıda bulunabilir [101].

Sıcaklığın artması, büyük boya iyonlarının hareketini artıracak ve böylece adsorbanın iç yapısı şişecek. Bu, büyük boya moleküllerinin daha fazla nüfuz etmesini sağlayacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi esas olarak adsorpsiyon yüzeyinin fonksiyonel grupları ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşime bağlı olmalı ve artan sıcaklıkla birlikte artmalıdır. Bu durum adsorbatın gözeneklere difüzyonunun artmasıyla açıklanabilir [102].

Adsorbat moleküllerinin yüzey sınır tabakası boyunca artan difüzyon hızı ve adsorban parçacıklarındaki iç gözenekler, adsorpsiyonun artmasına neden olabilir. Daha fazla artan sayıda molekül, yüzeydeki aktif bölgelerle etkileşime girmeye yetecek kadar enerji elde edebilir.



Şekil 4.28 RY18, AR18 ve BB41'in farklı sıcaklıkta biyokütle üzerine adsorpsiyon verimliliği

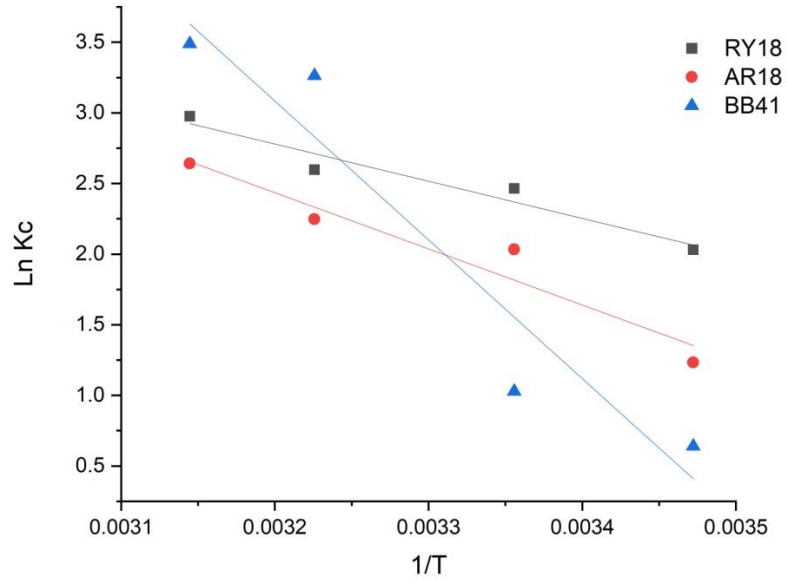


Şekil 4.29 RY18, AR18 ve BB41'in farklı sıcaklıkta tutuklanmış hücreler üzerine adsorpsiyon verimliliği

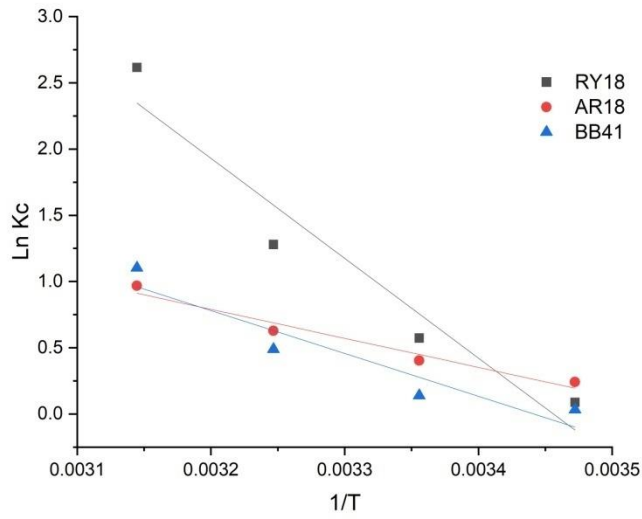
Termodinamik Parametreler

Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) termodinamik parametreleri, biyokütle ve hareketsizleştirilmiş hücrelerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarla hesaplandı. Bu parametreler, adsorpsiyon sürecinde kendiliğindenlik davranışlarını incelemek için kullanılmıştır.

ΔH° (KJ/mol) ve ΔS° değerleri, $1/T$ doğrusal grafiğinin eğimi ve kesişme noktası kullanılarak $\ln K_c$ 'ye karşı hesaplandı. (Şekil 4.30 ve 4.31). Ayrıca ΔH° ve ΔS° 'den ΔG° değerleri hesaplanmış olup tüm termodinamik parametreler Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6 'te gösterilmiştir.



Şekil 4.30 RY18, AR18 ve BB41'un biyokütle üzerine adsorpsiyonunun termodinamik



Şekil 4.31 RY18, AR18 ve BB41'un tutuklanmış hücreler üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen Ln Kc'ye karşı 1/T grafiği

Çizelge 4.4. Biyokütle ve tutuklanmış *Yarrowia lipolytica* üzerine Reaktif sarı 18 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	K_L	ΔG° (KJmol ⁻¹)	ΔH° (KJmol ⁻¹)	ΔS° (KJmol ⁻¹)	R^2
Biyokütle					
288	8,094	-4,8624	21,847	93,018	0,9158
298	11,902	-6,1064			
310	12,584	-6,6952			
318	19,429	-7,8684			
Tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i>					
288	1,0928	-0,2127	60,27379	208,3544	0,85673
298	1,7738	-1,41998			
310	3,59741	-3,29955			
318	13,687	-6,91756			

Çizelge 4.5 Biyokütle ve tutuklanmış *Yarrowia lipolytica* üzerine asit kırmızı 18 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	K_L	ΔG° (KJmol ⁻¹)	ΔH° (KJmol ⁻¹)	ΔS° (KJmol ⁻¹)	R^2
Biyokütle					
288	3.431	-2.952	33.07	126.07	0.90221
298	7.638	-5.037			
310	9.465	-5.793			
318	14.0387	-6.984			
Tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i>					
288	1.273	-0.578	41.242	132.63	0.94512
298	1.498	-1.002			
310	1.874	-1.608			
318	2.560	-2.560			

Çizelge 4.6 Biyokütle ve tutuklanmış *Yarrowia lipolytica* üzerine bazik mavi 41 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	K_L	ΔG° (KJmol ⁻¹)	ΔH° (KJmol ⁻¹)	ΔS° (KJmol ⁻¹)	R^2
Biyokütle					
288	0.884	-1.533	80.71	287.13	0.87742
298	2.791	-2.548			
310	26.153	-8.421			
318	32.783	-9.226			
Tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i>					
288	1.032	-0.077	26.88	92.524	0.83523
298	1.145	-0.345			
310	1.632	-1.253			
318	3.018	-2.920			

Gibbs serbest enerji değişiminin negatif değerleri, boya moleküllerinin biyokütle ve immobilize hücrelere adsorpsiyonunun çok uygun olduğunu göstermektedir.

Ayrıca sıcaklık arttıkça ΔG^0 değerlerinin azaldığının gözlemlenmesi, adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır, bu da adsorpsiyon gözeneklerinin genişlemesini ve daha büyük bir yüzey alanının aktivasyonunu açıklayabilmektedir.

Genellikle fiziksel adsorpsiyon serbest enerjisi -20 ~ 0 kJ/mol aralığında bulunur. Ancak, bazen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiği durumlarda bu değer -20 ~ -80 kJ/mol aralığına, yalnızca kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda ise -80 ~ -400 kJ/mol aralığına düşebilir [58].

Fiziksel adsorpsiyonda reaksiyon entalpisinin (ΔH^0) üst sınırı genellikle 80 kJ/mol, kimyasal adsorpsiyonda ise 80- 400 kJ/mol' dür [58]. ΔH^0 pozitif değerleri; adsorpsiyonun endotermik doğasını gösterir ve aynı zamanda adsorpsiyon prosesinin fizyo-adsorpsiyon olduğunu da gösterebilir.

Yüksek sıcaklıkta Pozitif bir entropi değişimi ΔS^0 , adsorbe edilen bileşenlerin serbestlik derecelerinde bir artışı gösterir.

2008 yılında Annadurai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, ΔG^0 'nin negatif değerlerini ve ΔH^0 'nin pozitif değerlerini göstererek, boyanın kitosan üzerine kendiliğinden ve endotermik bir şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir. Bu davranışların, boya-kitosan etkileşiminin iyonik özellikleri tarafından açıklanabileceği belirtilmektedir.

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

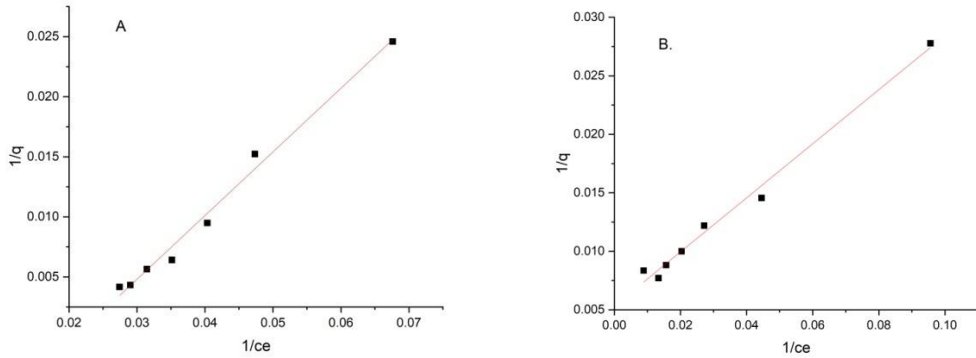
Adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorbat ve adsorban arasındaki yüzey etkileşimini anlamak için adsorpsiyon izotermelerini kullanmak çok faydalıdır. İzoterm, sabit bir sıcaklıkta sıvı fazdan adsorbe eden adsorbat miktarı (mg) ile adsorbanın kütle birimi (g) arasındaki ilişkiyi ifade eder [103].

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak RY18, AR18 ve BB41'nin immobilize hücreler ve biyomass üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları 25 °C'de, başlangıç boya konsantrasyonları 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 ppm ve RY18 ve AR18 için pH 2 ve BB41 için pH 9 olacak şekilde gerçekleştirildi.

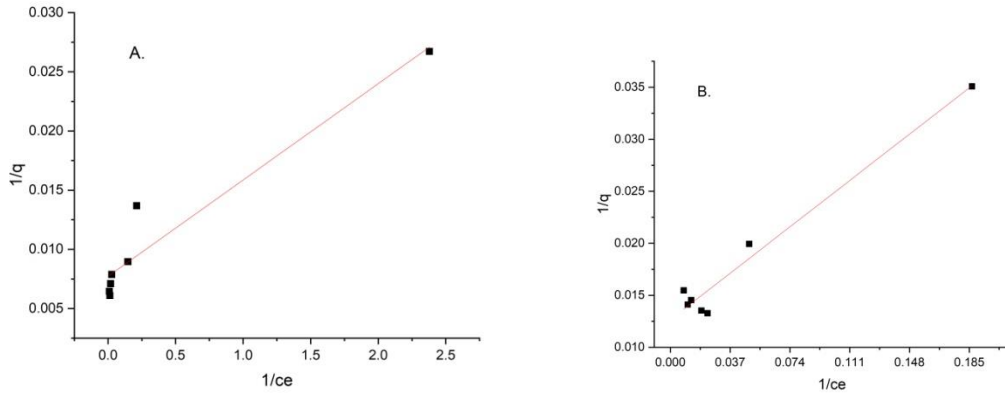
4.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, tüm yüzey merkezlerinin aynı olduğu, adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileşime girmediği, yüzeylerin homojen olduğu ve adsorpsiyonun tek bir katmanda gerçekleştiği varsayımlarına dayanan bir teorik modeldir.

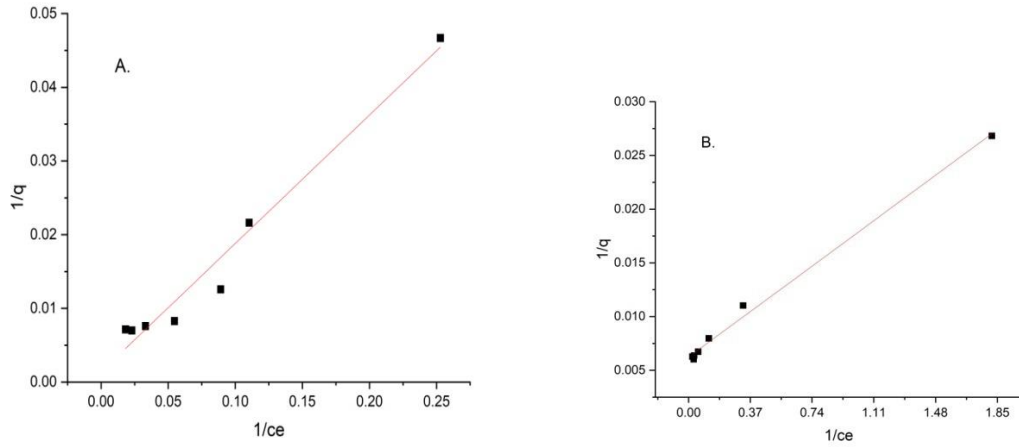
Bölüm 3.2.6.3.'te açıklanan Langmuir izoterm denklemi kullanılarak RY18, AR18 ve BB41 boya­ların tutuklanmış hücreler ve biyomass üzerindeki adsorpsiyonu, aşağıdaki Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'te Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği gösterilmektedir. Çizelge 4.7'de hesaplanan Langmuir izoterm değerleri verilmektedir.



Şekil 4.32 A. biyokütle ile RY18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile RY18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.33 A. biyokütle ile AR18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile AR18 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.34 A. biyokütle ile BB41 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile BB41 boya adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.7 Langmuir İzotermine Ait değerler

Boya	Biyokütle			Tutuklanmış hücreler		
	R^2	q_{max}	K_L	R^2	q_{max}	K_L
RY18	0.985	90.17	0.0209	0.987	187.61	0.0230
AR18	0.914	129.53	0.9484	0.960	78.92	0.1052
BB41	0.964	729.92	0.0078	0.993	160.25	0.5459

Langmuir izotermine temel sabiti boyutsuz denge R_L olarak tanımlanan parametre Bölüm 2'de açıklanan denklemde verilmektedir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması iyi adsorpsiyonu gösterir. R_L izoterm tipini şu şekilde ifade eder:

R_L Değeri	Izoterm tipi
$R_L = 0$	Geri dönüşümlü
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 1$	Lineer
$R_L > 1$	Uygun değil

Başlangıç boya konsantrasyonlarından hesaplanan R_L değerleri Çizelge 4.8 'de gösterilmektedir. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, RY18, AR17 ve BB41'in

biyokütle ve tutuklanmış hücreler üzerindeki adsorpsiyonunun genel olarak iyi olduğunu gösterir .

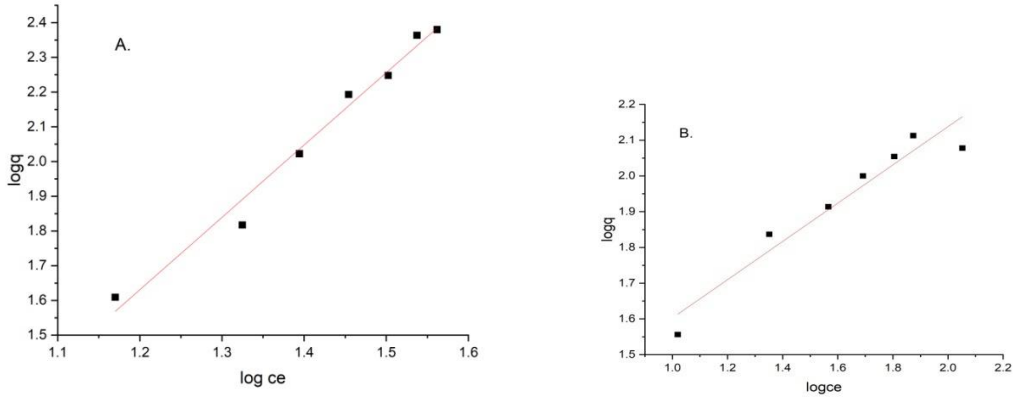
Çizelge 4.8 Başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına göre R_L değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Biyokütle			Tutuklanmış hücreler		
	RY18 R_L	AR18 R_L	BB41 R_L	RY18 R_L	AR18 R_L	BB41 R_L
50	0.4887	0.0206	0.7178	0.4643	0.1597	0.0353
100	0.3233	0.0104	0.5599	0.3023	0.0867	0.0179
150	0.2416	0.0069	0.4589	0.2241	0.0595	0.0120
200	0.1928	0.0052	0.3888	0.1780	0.0453	0.0090
250	0.1604	0.0042	0.3372	0.1477	0.0366	0.0072
300	0.1374	0.0035	0.2978	0.1262	0.0307	0.0060
350	0.1201	0.0030	0.2666	0.1101	0.0264	0.0052

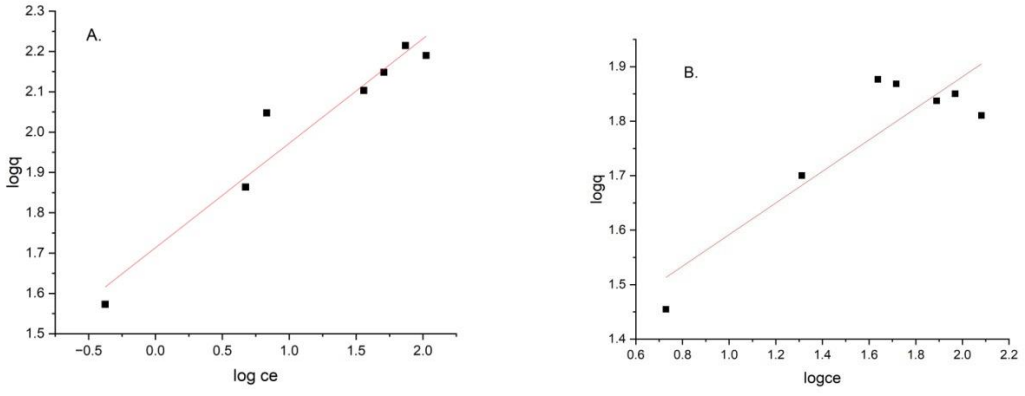
4.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel sonuçların incelenmesinde kullanılan bir diğer izoterm ise Freundlich izotermidir. Freundlich modeli tipik olarak adsorban yüzeyinin heterojen olduğu durumlarda kullanılır [102].

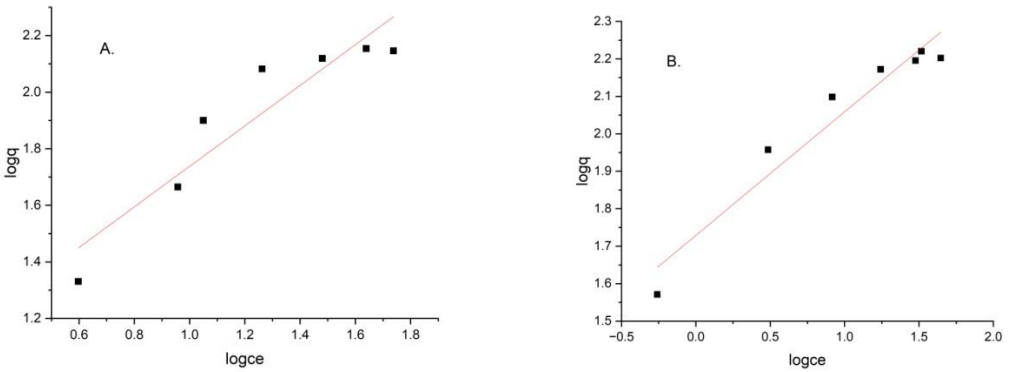
Freundlich izotermi, farklı konsantrasyonlarda elde edilen verilerle oluşturulmuş olan Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37'deki grafiklerde gösterilmektedir. K_F 'den hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ve çizilen çizgilerin eğimi ve bunların korelasyon katsayıları Çizelge 4.9'te verilmiştir.



Şekil 4.35 A. Biyokütle ile RY18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile RY18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.36 A. Biyokütle ile AR18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile AR18 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.37 A. Biyokütle ile BB41 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi, B. Tutuklanmış hücreler ile BB41 boya adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.9 Freundlich adsorpsiyon İzotermine Ait değerler

Boya	Biyokütle			Tutuklanmış hücreler		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
RY18	7.419	1.479	0.8776	11.688	1.868	0.814
AR18	51.696	3.859	0.8264	20.040	3.449	0.754
BB41	10.495	1.395	0.8481	53.594	3.035	0.823

1 ila 10 arasında bir n değeri, iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir [103]. Bu deneyde n değerleri bu aralıkta bulunması, iyi bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Langmuir modeline göre, test sonuçları Freundlich modeline kıyasla daha iyi sonuçlar vermiştir. Çizelge 4.10 de adsorpsiyon izotermiyle ilgili diğer çalışmaların sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.10 Bazı boya türlerinin çeşitli adsorbanlara adsorpsiyon izotermilerinin karşılaştırılması.

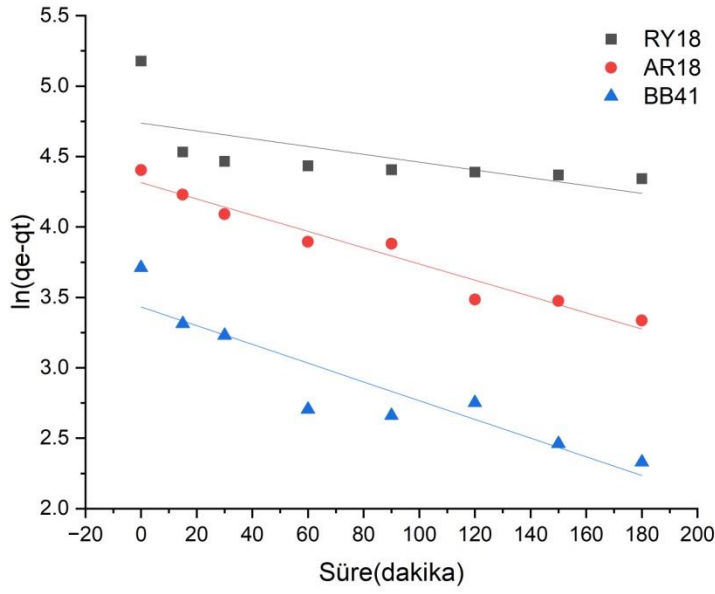
Boya	Adsorban	Uyumlu adsorpsiyon izotermi	Kaynak
Reaktif boya (Turuncu 16 ve Siyah 5)	Aktif karbon	Langmuir modeli	[19]
Reaktif sarı 145	kitosanla kaplanmış manyetik nanopartiküller	Langmuir modeli	[104]
RY18, AR18 ve BB41	<i>Yarrowia lipolytica</i> NBRC1658 Biyokütle ve tutuklanmış hücreler	Langmuir modeli	Bu çalışma
Metilen mavisi	Tutuklanmış <i>Yarrowia lipolytica</i>	Freundlich modeli	[89]

Reaktif Siyah 5	Toz aktif karbon	Langmuir ve Freundlich modeli	[105]
Asit mavi-25 (AB) Asit yeşil-25	Kuaternize kenaf özlü lif	Langmuir modeli	[102]
Asit kırmızı 18	Badem kabuğundan hazırlanan aktif kömür (AC-AS)	Freundlich modeli	[106]

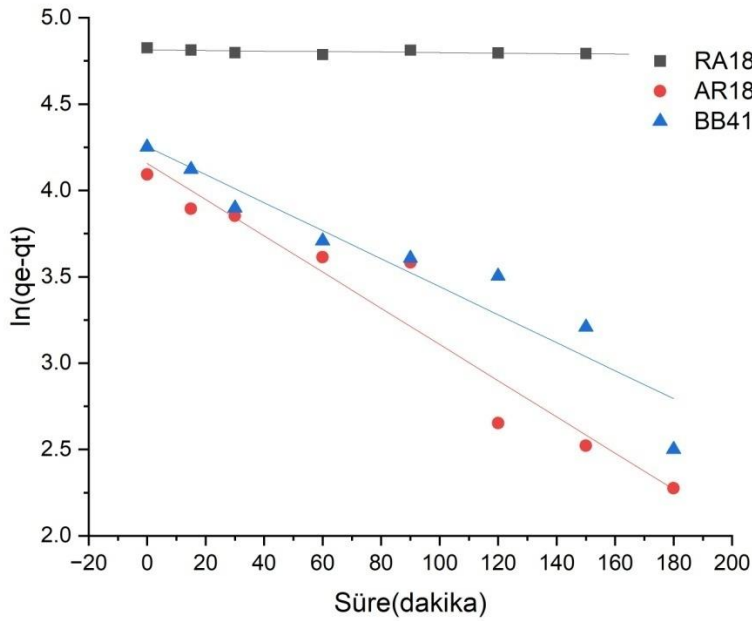
4.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

İzotermelerin yanı sıra, adsorpsiyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması için kinetik modellerin de araştırılması gerekmektedir. Kinetik adsorpsiyon çalışmaları, dengeye ulaşmak için adsorpsiyon sırasında boya adsorpsiyonunun ilerleyişini öngörür. Ek olarak adsorpsiyon mekanizmasının tahmini tasarım açısından önemlidir[102]. Adsorpsiyon mekanizmasının yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerini analiz etmek kullanılmıştır.

RY18, AR18 ve BB41 boya çözeltilerinin 300 mg/L, 175 mg/L ve 200 mg/L sırayla konsantrasyonlarına sahip olmaları durumunda, biyomass ve tutuklanmış hücreler ile boyalarının adsorpsiyon kinetiği zamanla incelenmiştir. Boyaların adsorpsiyon sabitlerini açıklamak amacıyla, öncelikle boyaların birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olup olmadığı araştırıldı. Bu amaçla $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağımlılığını gösteren bir grafik oluşturuldu ve R^2 değerini hesaplandı. Elde edilen doğru Şekil 4.38 ve 4.39'da gösterilmektedir.



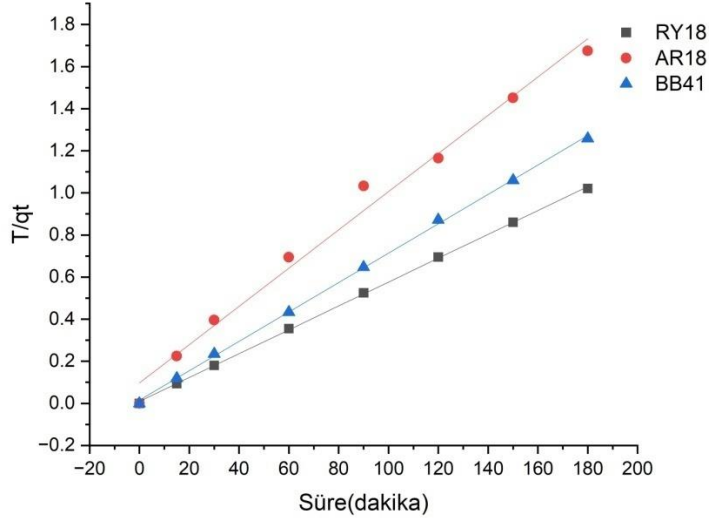
Şekil 4.38 Biyokütle ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği



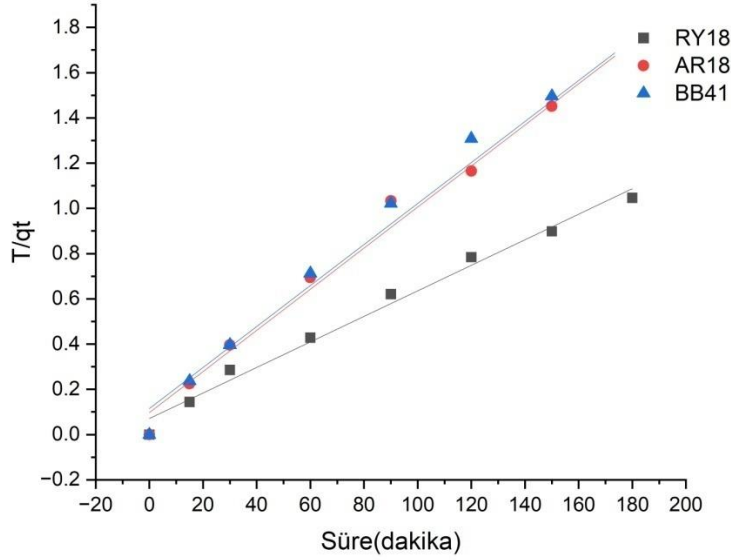
Şekil 4.39 Tutuklanmış hücreler ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Boyaların adsorpsiyon sabitlerini açıklamak amacıyla, daha sonra ikinci derece kinetiğin uygunluğu boyalar üzerinde araştırıldı. Bu amaçla (t/qt) 'nin zamana

bağımlılığını gösteren bir grafik oluşturduk ve R2 değerini hesapladık. Elde edilen doğru Şekil 4.40 ve 4.41’de gösterilmektedir.



Şekil 4.40 biyokütle ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.41 Tutuklanmış hücreler ile RY18, AR18 ve BB41 boya adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği

Parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2), yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller Çizelge 4.11'de gösterildiği gibi sunulmuştur. Çizelgede

belirtildiği gibi, yalancı birinci dereceden kinetikler için R2 korelasyon katsayılarının RY18, AR18 ve BB41 boya için sırasıyla 0.348, 0.946 ve 0.821 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11'de gösterildiği gibi, ikinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayısı R2, 0,999 ile 0,986 arasında değişmektedir. Ayrıca, hesaplanan qe değerleri deneysel qe değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum yalancı ikinci derece modelin deneysel verilerle en iyi korelasyonu sağladığını göstermektedir.

Sonuç olarak, birinci dereceden reaksiyon kinetiği için deneysel ve hesaplanan qe değerleri arasında büyük bir fark olduğu gözlenirken, ikinci dereceden reaksiyon kinetiği için bu farkın çok küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca, ikinci dereceden reaksiyon kinetiğiyle ilgili tüm korelasyon katsayılarının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine kıyasla daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

Ayrıca, adsorbat/adsorban arasındaki kimisorpsiyonu da gösterir, çünkü adsorpsiyon yalancı ikinci derecede ayarlandığında genellikle kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edilir. Bu sonuç adsorban materyaller ile boya arasında ne tür bir etkileşimin gerçekleştiğini anlamamıza yardımcı olmuştur. Adsorbat, katı-sıvı ara yüzeyinde kütle transferi yoluyla adsorban içerisinde dahili olarak yayılabilir. Bu işleme parçacık içi difüzyon adı verilir ve sıklıkla polimerik malzemelerde bulunur.

Çizelge 4.11 RY18, AR18 ve BB41 boya gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon parametreleri ve deneysel ve hesaplanan qe değerleri

Boya	Yalancı Birinci Derece				Yalancı İkinci Derece		
	qe, deneysel (mg/g)	qe, hesaplanan (mg/g)	K ₁	R ²	qe, hesaplanan (mg/g)	K ₂	R ²
Biyokütle							
RY18	175.4	114.25	-1.538	0.346	176.3	0.00354	0.999
AR18	109.2	74.82	-3.211	0.948	110.13	0.00084	0.986
BB41	142.4	30.93	-3.694	0.821	143.26	0.00323	0.999
Tutuklanmış hücreler							
RY18	178.7	123.17	-8.51	0.396	176.99	0.00045	0.985
AR18	109.5	63.85	-5.83	0.925	110.13	0.00084	0.986
BB41	109.3	70.37	-4.51	0.898	110.25	0.00071	0.973

Asit boyasının asitle aktifleştirilen bentonit tarafından adsorpsiyonunda da benzer bir sonuç kaydedilmiştir [107]. Çizelge 4.12 de adsorpsiyon kinetiğiyle ilgili diğer çalışmaların sonuçlarını göstermektedir

Çizelge 4.12 Bazı boyaların çeşitli adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin karşılaştırılması.

Boya	Adsorban	Uyumlu adsorpsiyon kinetiği	Kaynak
Asit mavi-25 (AB) Asit yeşil-25	Kuaternize kenaf özlü lif	Yalancı ikinci derece model	[102]
Asit kırmızı 18	Badem kabuğundan hazırlanan aktif kömür	Yalancı ikinci derece model	[106]
Reaktif kırmızıRB	Hindistan cevizi yaprağı sapı aktif karbon	Yalancı ikinci derece model	[98]
kongo kırmızı(CR)	Cashew nut shell (CNS)	Yalancı ikinci derece model	[108]
Reaktif azo boya	Kitosan	Yalancı ikinci derece model	[109]
Reaktif sarı15 (RY15) , Reaktif sarı 42 (RY42)	Bentonite nanoparticles	Yalancı ikinci derece model	[110]
AR18, AR18 ve BB41	<i>Yarrowia lipolytica</i> NBRC1658 Biyomass ve tutuklanmış hücreler	Yalancı ikinci derece model	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- [1] Solat Rezaei NC. Investigation of the effect of various fungi on decolorization of some textile dyes.,” M.Sc. Thesis. Hacettepe University, 2014.
- [2] Claus H, FG & König, H. Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2002; 59:672–8.
- [3] Siddiqua UH, Ali S, Iqbal M, Hussain T. Relationship between structure and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing. *Journal of Molecular Liquids* 2017; 241:839–44. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.057>.
- [4] Lang W, Sirisansaneeyakul S, Ngiwsara L, Mendes S, Martins LO, Okuyama M, et al. Characterization of a new oxygen-insensitive azoreductase from *Brevibacillus laterosporus* TISTR1911: Toward dye decolorization using a packed-bed metal affinity reactor 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.124>.
- [5] Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products. *Journal of Hazardous Materials* 2005; 118:155–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.10.007>.
- [6] Starkl M, Brunner N, Das S, Singh A. Sustainability Assessment for Wastewater Treatment Systems in Developing Countries. *Water* 2022, Vol 14, Page 241 2022;14:241. <https://doi.org/10.3390/W14020241>.
- [7] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment* 2020; 717:137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [8] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 2010; 91:1915–29. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>.
- [9] S. Sharm. Anuradha SinghN. MathurA. Verma. Development of fungal consortium for biodecolorization of textile waste effluents: A review. *International Journal of Chemical Sciences* 2013; 11:891–910.
- [10] N. Mengelizadeh and H. Pourzamani. Adsorption of Reactive Black 5 Dye from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes and its Electrochemical Regeneration Process. *Health Scope* 2020;9.
- [11] Ayele A, Haile S, Alemu D, Kamaraj M. Comparative Utilization of Dead and Live Fungal Biomass for the Removal of Heavy Metal: A Concise Review. *Scientific World Journal* 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5588111>.
- [12] Moreno-Garrido I. Microalgae immobilization: Current techniques and uses 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.040>.

- [13] Özgür Kebabci. Farklı maya kültürlerinden lipaz üretimi ve verim artırımı. Doktora tezi. Hacettepe Üniversitesi, 2010.
- [14] Aracagök YD. Biosorption of Remazol Brilliant Blue R dye onto chemically modified and unmodified *Yarrowia lipolytica* biomass. Archives of Microbiology 2022; 204:1–8. <https://doi.org/10.1007/S00203-021-02743-3/tables/1>.
- [15] Burak Güçlü. Termofilik ve Mezofilik Bakterilerle Çeşitli Boyar Maddelerin Renginin Giderimi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [16] Seventekin N. Boyar Madde Kimyasına Giriş. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 1988.
- [17] Seval C. Yildirm. Beyaz çürükçül funguslarla tekstil boyalarının renginin giderimi. Doktora tezi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [18] Welham A. The theory of dyeing and the secret of life. 2000:140–3. https://www.researchgate.net/publication/279701780_The_theory_of_dyeing_and_the_secret_of_life (accessed August 8, 2023).
- [19] Jae-Wook Lee a S-PC a, RT b, W-GS b, HM b. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes 2006;40:435–44.
- [20] Chunxia Wang Aydlzwak. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. Chemosphere 2002; 46:339–44.
- [21] Sevil Pilatin. Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerin renginin giderimi. Doktora tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2004.
- [22] Başer İ. ve İnanıcı Y. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Yayın 1990;482.
- [23] Sahasrabudhe M. PG. "Decolourization of CI reactive yellow 145 by *Enterococcus faecalis* strain YZ66. Archives of Applied Science Research ,2011;3:403–14.
- [24] Kurbanova R, MR, AG, ŞR, ÖE. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları 1998.
- [25] Bozdoğan A. Atık Sulardaki Tekstil Boyar maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant (CaCO₃-MgCO₃) ile Giderilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1984.
- [26] Zollinger H. Color Chemistry. Wiley VCH: 1991.
- [27] Zollinger H. Color Chemistry- Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, New York: VCH: 1987.
- [28] Sumathi S, MBS. Uptake of Reactive Textile Dyes *Aspergillus foetidus*. Enzyme and Microbial Technology 2000; 27:347–55.
- [29] Gezen MC. Tekstil boyar maddelerinin incelenmesi. Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi 2007; 169:32–3.

- [30] Fu Y and V. Fungal Decolorization of Dye Wastewaters. *Bioresource Technology* 2001;251–62.
- [31] Aspland JR. Disperse Dyes and Their Application to Polyester. *American Association of Textile Chemists and Colorists* 1992; 24:19–23.
- [32] J.A. Kiernan. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic & Histochemistry* 2001; 76:261–77.
- [33] F.P. Zee. Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis. Wageningen University, 2002.
- [34] Jin X, LG, XZ, and TW. Decolourisation of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2007;74:239–45.
- [35] O'Neill C, HFR, HDL, LND, PHM, DW. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1999; 74:1009–918.
- [36] Kolekar Y. M. NHN, MVL. ASSPMS, KKM. "Decolorization and biodegradation of azo dye, reactive blue 59 by aerobic granules. *Bioresource Technology* 2012; 104:818–22.
- [37] Ghodake GS, Talke AA, Jadhav JP, Govindwar SP. Potential of *Brassica juncea* in order to treat textile effluent contaminated sites. *Int J Phytoremediation* 2009; 11:297–312. <https://doi.org/10.1080/15226510802429518>.
- [38] Jonstrup M. KN, GB, MM, MB. "Decolorization of textile dyes by *Bjerkandera* sp. BOL 13 using waste biomass as carbon source. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2013;88:388–394.
- [39] Chung KT, SSE, and CCE. The Reduction of Azo Dyes by the Intestinal Microflora, *Critical Reviews in Microbiology* 1992;18: 175-190.
- [40] Ekinci M. Bir Tekstil Boyası Olan Poly R-478'in Streptomisetler ile Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [41] Evrim Yıldız. Azo tekstil boyalarının renk ve toksisitesinin halofilik arkeler tarafından giderimi. Doktora tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi, 2014.
- [42] V. K. Gupta; S. Khamparia; I.Tyagi; D. Jaspal; A. Malviya. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global J Environ Sci Manage* 2015;1:71–94.
- [43] M.S. Mahmoud. Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) strain. *HBRC Journal* 2016;12:88–98.
- [44] Kocaer OF, AU. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2002;7.
- [45] Yusuf Y. Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorbsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, 1998.

- [46] Robinson T. MG, MR, NP. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 2001; 77:2101–11.
- [47] Slokar YM and MAML. Methods of Decolorization of Textile Wastewaters. *Water Science and Technology* 1997; 37:335-- 356.
- [48] Tünay O, KI, EG ve OD. Color Removal from Textile Wastewaters. *Water Science and Technology* 1996;34:9–16.
- [49] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 2001; 77:247–55. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).
- [50] Özgecan Erdem. *Trametes versicolor* ile tekstil boyar maddelerinin renginin giderimi. Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, 2014.
- [51] Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* 2003;38:1437–44. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00034-7).
- [52] Çiçek H. Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, 2005.
- [53] Berkem AR, BS. *Fizikokimya. A*, İstanbul Üniversitesi Yayınları 1980;42:1111.
- [54] Yavuz Yusuf. Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi. Anadolu University, 1998.
- [55] Sarıkaya Y. *Fizikokimya. Gazi Kitapevi Ankara* 1993:633–53.
- [56] Tanyıldızı MŞ. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu Ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, fen bilimler enestütü, 1999.
- [57] Gündüzoğlu G. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [58] Elif Erkut. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tez. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dal, 2008.
- [59] Kayacan S. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimler Enestütü, 2007.
- [60] A. O D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* 2012; 3:38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>.
- [61] Hameed BH, DFBM. Adsorption Studies Of Basic Dye On Activated Carbon Derived From Agricultural Waste: Hevea brasiliensis Seed Coat. *Chemical Engineering Journal* 2008; 139:48–55.

- [62] Guisan M.J. Immobilization of Enzymes as the 21st Century Begins, Methods In Biotechnology. In: Jose M. Guisan, editor. Immobilization of Enzymes and Cells. Second Edition, 2006.
- [63] Reetz T. M. Practical Protocols for Lipase Immobilization Via Sol-Gel Techniques, Methods In Biotechnology. In: Jose M. Guisan, editor. Immobilization of Enzymes and Cells. Second Edition, 2006, p. 65–74.
- [64] Karakoç B.Ş. Bazı Matrikslere Tutuklanmış *Aspergillus niger*'den Gibberellik Asit Üretimi. Doktora Tez. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., 2004.
- [65] Ezeronye O, U and OPO. Performance and efficiency a yeast biofilter for the treatment of a Nigerian fertilizer plant effluent. applied microbiology and microbial biotechnology 1999; 15:515–6.
- [66] Asgher M, BHN, AM, LRL. Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system. Biodegradation 2008; 19:771–83.
- [67] Renganathan S, TWR, MLR, GP, VM. Accumulation of acid orange 7 acid red 18 and reactive black 5 by growing *Schizophyllum commune*. Bioresource Technology 2006; 97:2189–93.
- [68] Baldiran P. Fungal laccases-occurrence and properties. FEMS Nature Reviews Microbiology 2006; 30:215-242.
- [69] Martorell M. M. PHF, de FLIC. Dye-decolourizing yeasts isolated from Las Yungas rainforest. Dye assimilation and removal used as selection criteria. Int Biodeterior Biodegradation 2012; 66:25–32.
- [70] Erkurt HA. Biodegradation of Azo Dyes. The Handbook of Environmental Chemistry 2010;9.
- [71] Waghmode T. R. KMB, GSP. Time dependent degradation of mixture of structurally different azo and non azo dyes by using *Galactomyces geotrichum* MTCC 1360. Int Biodeterior Biodegradation 2011; 65:479–86.
- [72] Omar HH. Algal decolorization and degradation of monoazo and diazo dyes. Pakistan Journal of Biological Sciences 2008; 11:1310–6.
<https://doi.org/10.3923/pjbs.2008.1310.1316>.
- [73] Acuner E, Dilek FB. Treatment of tectilon yellow 2G by *Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry 2004; 39:623–31. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00138-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00138-9).
- [74] Mohan SV, RSV, SPN. Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp.102: evaluation of kinetics and mechanistic aspects. Biochemical Engineering Journal 2008; 38:61–9.
- [75] Kodam KM, SI, LPD, GKR. Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions. World J Microbiol Biotechnol 2005;21:367--370.
- [76] Kurtzman C.P. The Yeasts, A Taxonomic Study. vol. 385. Fourth Edition. 1999.

- [77] Aracagök Y.D. Cihangir N. Decolorization of Reactive Black 5 by *Yarrowia lipolytica* NBRC 1658. *Microbiological Research* 2013; 1:16–20.
- [78] Yang Qyaym et al. Decolorization of an azo dye, reactive black 5 and MnP production by yeast isolate: *Debaryomyces polymorphus*. *Biochemical Engineering Journal* 2005; 24:249–53.
- [79] Chen KC, and JYH. Microbial decolourisation of azo dyes by *Proteus mirabilis*. *Microbial Biotechnology* 1999; 23:686–90.
- [80] Pearce CI, JRL and JTG. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells. *Dyes Pigments* 2003; 58:179–96.
- [81] Young L and JY. Ligninase-catalysed decolourization of synthetic dyes. *Water Research* 1997; 31:1187–93.
- [82] R. Radhika GRJ and JGG. Decolourization of Synthetic Textile Dyes using the Edible Mushroom Fungi *Pleurotus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 2014; 17:248–53.
- [83] Khelifi E, AL, B. Effect of nitrogen and carbon sources on indigo and congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121c. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163:1056–62.
- [84] Benito GG, MPM and DRDLS. Decolorization of wastewater from an alcoholic fermentation process with *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology* 1997; 61:33–7.
- [85] Zhang D. PX. Removal of malachite green from water by *Firmiana simplex* wood fiber. *Electronic Journal of Biotechnology* 2009; 12.
- [86] Sathiya M, PS, SAMK, KPT. Decolorization of textile dyes and their effluents using white rot fungi. *African Journal of Biotechnology* 2007.
- [87] Sam M. Beyaz Çürükçül Fungusların Boyar Maddelerin Renginin Gideriminde Kullanımının Araştırılması. Yüksek lisans tezi. İnönü Üniversitesi, Malatya., 1999.
- [88] Leonowicz A, CNS, LJ, WA, WMW, MA, HM, WD, RJ. Fungal laccase: properties and activity on lignin. *Journal of Basic Microbiology* 2001; 41:185–227.
- [89] Mathew Mupa RKJG. Extraction, growth and immobilization of *Yarrowia lipolytica* yeast cells for dye effluent treatment. *Archives of Environmental Protection* 2018; 44:48–54.
- [90] Elumalai G BSRRS V. Experimental study of photo electro-Fenton method for the removal of Reactive Yellow 186: Influence of operational parameters. *Environ Prog Sustainable Energy* 2023; 42:e14061.
- [91] Aracagök YD. Biosorption of Remazol Brilliant Blue R dye onto chemically modified and unmodified *Yarrowia lipolytica* biomass. *Archives of Microbiology* 2022; 204:1–8. <https://doi.org/10.1007/S00203-021-02743-3/tables/1>.
- [92] Aragaw TA AF. Synthesis and characterization of Ethiopian kaolin for the removal of basic yellow (BY 28) dye from aqueous solution as a potential adsorbent. *Heliyon* 2020; 19:6.

- [93] M. Ayisha Siddiqua VSP. Removal of yellow dye using composite binded adsorbent developed using natural clay and activated carbon from sapindus seed. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 2021;33.
- [94] Saleh M.A.M. MDK, KWAWA, IA. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes. *A Comprehensive Review Desalination* 2011; 280:1–13.
- [95] Ali F. AN, BI, SA, NS, AZ, SSM, IHMN, BM. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic of acid blue and basic blue dyes onto activated charcoal. *N Chemical and Environmental Engineering* 2020; 2:1–6.
- [96] Ismail Ab Rahman & BS. Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Malaysian Journal of Chemistry* 2003;5.
- [97] Loai Aljerf. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management* 2018; 225:120–32.
- [98] Ketut Suidiana. Adsorption Kinetic and Isotherm Studies of Reactive Red B Textile Dye Removal Using Activated Coconut Leaf Stalk. *Ecological Engineering & Environmental Technology* 2022; 23:61–71.
- [99] Rida K. CK, CK. Adsorption of cationic dye methyl green from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Brachychiton populneus* fruit shell. *Indian Journal of Chemical Technology* 2020; 27:51–9.
- [100] Rapo E. TS. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules* 2021; 26:1–31.
- [101] Gurusamy Annadurai. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 152:337–46.
- [102] Intidhar J Idan. Equilibrium, kinetics and thermodynamic adsorption studies of acid dyes on adsorbent developed from kenaf core fiber. *Adsorption Science & Technology* 2017; 36:694–712.
- [103] Eren Z. Removal of reactive dye with fly ash adsorption. *Journal of Engineering Science* 2004; 10:253–8.
- [104] N. A. Kalkan SAEAA and NH. Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan coated magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* 2012; 124:576–84.
- [105] Z. Eren and F. N. Acar. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination* 2006; 194:1–10.
- [106] Akram A. Najafi Chaleshtori¹Fazel Mohammadi Meghaddam¹Mehraban M. Sadeghi¹, Rohollah R. Rahimi¹Sara Hemati¹Ali A. Ahmadi. Removal of Acid Red 18 (Azo-Dye) from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal prepared from almond shell. *Journal of Environmental Science and Management* 2017; 20:9–16.

- [107] E. M. Öncü and ASÖ. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Physicochemical and Engineering Aspects* 2006; 277:90–7.
- [108] P. Senthil Kumar. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*. *Desalination* 2010; 261:52–60.
- [109] Arzu Yıldız. Surveying adsorption kinetic of reactive azo dye using chitosan. Yüksek lisans tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [110] Ali Naghizadeha, Mohammad Kamranifar, Ahmad Reza Yaric, Mohammad Javad Mohammadi. Equilibrium and kinetics study of reactive dyes removal from aqueous solutions by bentonite nanoparticles. *Desalination Water Treat* 2017; 97:329–37.