T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE BİYOTEKNOLOJİSİ UYGULAMALARINDA BİYOSORPSİYONUN YERİ

Ayşenur ÖZVARDARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Aida ŞAHMUROVA
2006-ÇORLU

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE BİYOTEKNOLOJİSİ UYGULAMALARINDA BİYOSORPSİYONUN YERİ

AYŞENUR ÖZVARDARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 20.02.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aida ŞAHMUROVA Danışman

Yrd. Doç. Dr. Füsun UYSAL

Yrd. Doç.Dr. Göksel DEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE BİYOTEKNOLOJİSİ UYGULAMALARINDA BİYOSORPSİYONUN YERİ

Ayşenur ÖZVARDARLI
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aida ŞAHMUROVA
2006, sayfa: 91

Günümüzde ağır metallerin yarattığı su kirliliği önemli bir problem teşkil etmektedir. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ve çevre üzerinde yarattıkları olumsuz etkilerden dolayı, endütriyel atıksulardan ağır metal giderimi konusunda çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında iyon değişimi, ters osmoz, çöktürme, solvent ekstraksiyonu, membran teknolojileri, elektrokimyasal işlemler, sorpsiyon yer almaktadır. Bununla birlikte, teknik ve ekonomik zorluklardan dolayı bu metodların kullanımı bazen sınırlı olmaktadır. Biyosorpsiyon metodunun bu konvansiyonel metodlara göre en önemli avantajları; düşük maliyet, yüksek verim, kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması, ilave nitrüent gereksinimi olmaması, biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi, metal geri kazanımı olasılığıdır.

Atık sulardan toksik metallerin gideriminde kullanılabilecek yeni teknoloji arayışları, gözleri çeşitli biyolojik materyallerin metal bağlama kapasitesine dayanan biyosorpsiyon teknolojisine çevirmiştir. Alg, bakteri, mantar, maya gibi mikroorganizmaların potansiyel metal sorbentleri olarak kullanılabilecekleri ispatlanmıştır.Hem ölü hem de canlı mikroorganizmalar metalleri tutma özelliğine sahiptir. Çözeltideki metal iyonları, hücre duvarlarındaki biyopolimerlerde bulunan kimyasal, fonksiyonel gruplarla tutulurlar.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal giderimi, biyosorpsiyon, biyokütle

SUMMARY

Master of Science Thesis

THE IMPORTANCE OF BIOSORPTION IN ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY APPLICATIONS

Ayşenur ÖZVARDARLI
Trakya University
Institute of Science
Çorlu Environmental Engineering Main Department

Water contamination with heavy metals is a very important problem in the current world. Considerable attention has been paid to methods for removal from industrial wastewaters because they pose serious environmental problems and are dangerous to human health. A number of methods are available to remove toxic metals from water; ion exchange, reverse osmosis, precipitation, solvent extraction, membrane technologies, electrochemical treatment, sorption, etc. However, the application of such processes is sometimes restricted because of technical or economic constraints. The major advantages of biosorption over conventional treatment methods include; low cost, high efficiency, minimisation of chemical and biological sludge, no additional nitruent requirement, regeneration of biosorbent and possibility of metal recovery.

The search for new technologies involving the removal of toxic metals from waste waters has directed attention to biosorption, based on the metal binding capacities of various biological material. Algae, bacteria, fungi, and yeast have proved to be potential metal sorbents. Either living or nonliving cells are capable of accumulating heavy metal ions. The metal ions in solution are adsorbed through interactions with chemical functional groups found in the cell wall biopolymers.

Key words: Heavy metal removal, biosorption, biomass

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Aida ŞAHMUROVA'ya, doküman konusunda yardımlarından yararlandığım sevgili arkadaşım Ar. Gör. Asude ÖZKAN'a, sevgili arkadaşım Ar. Gör. Suna ÖZDEN ÇELİK'e ve çalışmamın her aşamasını yakından takip eden ve destekleyen sevgili eşim Serkan ÖZVARDARLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2006 Ayşenur ÖZVARDARLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

ÖZET..... i
SUMMARY..... ii
TEŞEKKÜR..... iii
İÇİNDEKİLER..... iv
TABLOLAR LİSTESİ..... vi
ŞEKİLLER LİSTESİ..... vii
1.GİRİŞ..... 1
2. KURAMSAL TEMELLER.....3
2.1. Adsorpsiyon.....3
2.2. Biyosorpsiyon.....4
2.3. Biyosorpsiyon Mekanizması.....7
2.4. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....11
2.5. Biyosorpsiyonun Diğer Ağır Metal Giderim Metodlarıyla.....11
karşılaştırılması
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....13
3.1. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu.....13
3.1.1. Farklı Boya Maddelerinin Toz Aktif Çamur İle Biyosorpsiyonu.....14
3.2. Fenollerin Biyosorpsiyonu.....17
3.2.1. Atıksulardaki Fenol Ve Klorofenollerin Kurutulmuş Aktif.....18
Çamur İle Adsorpsiyonu
3.3. Pestisitlerin Biyosorpsiyonu.....22
3.4. *Sargassum sp*. Biyokütlesi İle Pb^{+2} İyonlarının Biyosorpsiyonu.....23
3.5. Loofa Süngeri Üzerinde İmmobilize Edilmiş *Phanerochaete*.....24
chrysosporum ile Pb(II), Cu(II), Zn(II) İyonlarının Giderimi
3.6. Medicago Sativa (Alfalfa) Biyokütlesi İle Cd(II), Cr(III), Cr(VI).....28
Pb(II), ve Zn(II) Biyosorpsiyonu
3.7. Buğday Kabuğu İle Sulu Çözeltiden Bakır(II) Biyosorpsiyonu.....30
3.8. Nikel (II) İyonlarının *Cladophara crispata* Üzerine Biyosorpsiyonu.....32
3.9. *Ulva lactuca* Biyokütlesi İle Sulu Çözeltilerden Civa Biyosorpsiyonu.....34

3.10. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) İyonlarının *R. Arrhizus ve C. Vulgaris'e*.....35
Yarışmalı Biyosorpsiyonu
3.11. Kurutulmuş *Chara sp, Cladophora sp. ve Chlorella sp.*.....37
Türleri İle Zn(II), Cd(II), Co(II)ve Remazol Turkish Blue C Boyar
Maddelerinin Biyosorpsiyonu
3.12. Atık Çay Fungal Biyokütlesi İleYer Altı Suyundan Arsenik Giderimi....40
3.13. Cr(III) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Biyosorpsiyonu.....43
3.14. Ölü Makrofitlerle Simultane Ağır Metal Giderim Mekanizması.....45
3.15. Hamur Mayası İle Cd, ve Pb İyonlarının Biyosorpsiyonu.....47
3.16. *Mucor rouxii* İle Ağır Metal Gideriminde Ön İşlemin Etkisi.....49
3.17. Papaya İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu.....52
3.18. *Ulva reticulata* Adlı Yeşil Alg İle Sulu Çözeltilerden Bakır Giderimi....54
3.19. *Pseudomonas sp.* İle Atıksulardan Ağır Metal Adsorpsiyonu.....57
3.20. *Sargassum sp.* Biyokütlesi İle Krom(III) Biyosorpsiyonu.....58
3.21. *Staphylococcus saprophyticus* İle Endüstriyel Atıksulardan.....61
Krom, Kurşun, Bakır Giderimi
3.22. Ön İşlem Görmüş Fungal Biyokütleler İle Pb^{+2} Biyosorpsiyonu.....63
3.23. Fe^{+2} İyonlarının *Saccharomyces cerevisia* İmmobilize Edilmiş.....66
Ponza Taşı İle Adsorpsiyonu
3.24. Havuç Artıkları İle Atıksulardan Cr (III), Cu(II), Zn(II).....68
İyonlarının Adsorpsiyonu

3.25. Atıksulardan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı.....70
3.26. Kurutulmuş Aktif Çamur İle Sulu Çözeltilerden.....72
Cu(II), Pb(II) Biyosorpsiyonu
3.27. Kurutulmuş Aktif Çamur İle Sulu Çözeltilerden Çinko Biyosorpsiyonu73
3.28. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi Ve Atıksulardan.....75
Fosfat Giderimi
4. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....78
KAYNAKLAR.....88
ÖZGEÇMİŞ.....91

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. *Sargassum sp*. ile Pb(II) iyonları gideriminin diğer sorbentlerle karşılaştırılması 24

Tablo 2.1 Alfalfa biyokütlesinin metal bağlama kapasitesi 29

Tablo 2.2. Alfalfa biyokütlesinin desorpsiyonu sonucu elde edilen metal yüzdeleri 29

Tablo 3. Buğday kabuğu ile bakır adsorpsiyonunun diğer adsorbantlarla karşılaştırılması 31

Tablo 4. Buğday kabuğu ile bakır adsorpsiyonunda başlangıç metal konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi 31

Tablo 5. Ölü makrofitlerle ağır metal giderim yüzdeleri 46

Tablo 6. *M. rouxii* biyokütlesine uygulanan ön işlemler 50

Tablo 7. Farklı biyosorbentler ile Cu(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 56

Tablo 8.1. *Staphylococcus saprophyticus* ile metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi 62

Tablo 8.2. *Staphylococcus saprophyticus* ile metal gideriminde optimum şartlar 62

Tablo 8.3. *Staphylococcus saprophyticus* ile multi metal içeren çözeltilerden metal giderim verimleri 62

Tablo 9.1.2.3. Fındık kabukları ile atıksulardan fosfat gideriminde değişik tuzlarla üretilen aktif karbonların fosfat adsorpsiyon kapasiteleri 76

Tablo 10. Literatür sonuçları: Biyosorbent ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak en yüksek metal giderim değerleri 84

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi 6

Şekil 2. Biyosorpsiyon mekanizması 10

Şekil 3.1. Toz aktif çamur ile farklı boya maddelerinin giderim oranları 16

Şekil 3.2. Toz aktif çamur konsantrasyonu ile başlangıç adsorpsiyon hızının değişimi 16

Şekil 4.1. Fenollerin aktif karbona adsorpsiyonunda pH etkisi 21

Şekil 4.2. Fenollerin aktif çamura adsorpsiyonunda pH etkisi 21

Şekil 4.3. Fenollerin aktif karbona adsorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin etkisi 21

Şekil 4.4. Fenollerin aktif çamura adsorpsiyonunda başlangıç metal derişimlerinin etkisi 21

Şekil 5.1. Loofa süngeri üzerine immobilize edilmiş *P. chrysosporium* ile adsorplanan metal iyon derişimlerinin zamanla değişimi 27

Şekil 5.2. Loofa süngeri üzerine immobilize edilmiş *P. chrysosporium* ile metal adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının adsorpsiyon hızına etkisi 27

Şekil 6.1. Alfalfa biyokütlesi ile metal adsorpsiyonunda pH'sın etkisi 29

Şekil 6.2. Alfalfa biyokütlesi ile metal adsorpsiyonunda adsorplanan metal iyon derişiminin zamanla değişimi 29

Şekil 7. Buğday kabuğu ile Cu(II) gideriminde pH'sın etkisi 31

Şekil 8.1. *Cladophara crispata* ile Ni(II) biyosorpsiyonunda pH etkisi 33

Şekil 8.2. *Cladophara crispata* ile Ni(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 33

Şekil 8.3. *Cladophara crispata* ile Ni(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin etkisi 33

Şekil 9.1. *Cladophara sp.* ile metal alımında pH'sın etkisi 39

Şekil 9.2. *Chora sp*. ile metal alımında pH'sın etkisi 39

Şekil 9.3. *Chlorella sp*. ile metal alımında pH'sın etkisi 39

Şekil 10. Atık çay fungal biyokütlesi ile metal alımında optimum koşullar 42
Şekil 11.1. Yumurta kabuğu ile Cr(II) gideriminde pH'sın etkisi 44
Şekil 11.2. Yumurta kabuğu ile Cr(II) gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi 44
Şekil 12. Hamur mayası ile Cd ve Pb biyosorpsiyonunda farklı parametrelerin etkisi 48
Şekil 13. *Mucor rouxii* ile ağır metal gideriminde ön işlemlerin etkisi 51
Şekil 14.1. Papaya ile ağır metal adsorpsiyonunda pH'sın etkisi 53
Şekil 14.2. Papaya ile ağır metal adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi 53
Şekil 15. *U. reticulata* ile bakır gideriminde pH'sın etkisi 56
Şekil 16. *Pseudomonas sp.* ile ağır metal adsorpsiyonunda çalışma ortamının hazırlanması 57
Şekil 17.1. *Sargassum sp*. biyokütlesi ile Krom(III) biyosorpsiyonunda biyokütle boyutunun etkisi 60
Şekil 17.2. *Sargassum sp*. biyokütlesi ile Krom(III) biyosorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak pH'sın etkisi 60
Şekil 18. Canlı ve ön işlem görmüş fungal biyokütleler ile Pb(II) giderimi 65
Şekil 19. Havuç artıkları ile metal biyosorpsiyonunda pH'sın etkisi 69
Şekil 20. Atıksulardan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımında çeşitli parametrelerin etkisi 71
Şekil 21. Fındık kabukları ile atıksulardan fosfat giderim kapasitesi 77

1. GİRİŞ

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Atıksularda mevcut ağır metal iyonları (bakır, kurşun, çinko, mangan, nikel, civa, kadmiyum, demir, krom, gümüş, altın, kobalt vs.) suda yaşayan canlılar üzerine toksik etki yaparlar. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksular çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir. Radyoaktif özellik gösteren uranyum, toryum, radyum gibi elementler daha toksik olabilirler. Bu tür metaller sulu ortamlardan indirgeme/yükseltgeme ve nötralizasyonu takiben çöktürme yoluyla ayrılabildikleri gibi organizmaların yüzeyine adsorpsiyon (biyosorpsiyon) ile birikerek ortamdan uzaklaştırılabilirler. Düşük konsantrasyonlu (<100 mg metal/l) ağır metallerin giderilmesinde kullanılan klasik yöntemler özellikle ekonomik ve pratik olmamaktadır. Bu amaçla atıksulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve kazanımında mikroorganizmaların kullanılması mümkündür. Yaşayan veya yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması, ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerde çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeple yaşamayan mikroorganizmaların metal adsorpsiyonunda kullanımı düşünülmüş, yaşamayan biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda metali adsorpladığı görülmüştür. Genel tanım olarak; bir çözeltiden biyokütle ile metalin uzaklaştırılması biyosorpsiyon olarak adlandırılır.

Hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonları (Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Hg^{+2}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, Fe^{+2}, Fe^{+3} vs.) adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Bazı canlı organizmalar metal iyonlarını hücre içine alarak vakullerde biriktirirler. Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasında etkileşimin sonucudur. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif

yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler, iyonları bağlamak için fonksiyonel grupları ve peptid bağlarını da tercih edebilirler. Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermleri ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Ağır metallerin mikroorganizmalara biyosorpsiyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bu faktörler mikroorganizmanın yüzey özellikleri, film difüzyonu, film kalınlığı, çözeltinin sıcaklığı, pH, başlangıç metal iyon derişimi, karıştırma hızı, mikroorganizma derişimi gibi parametreleri içerir. Biyosorpsiyon olayında özellikle pH kritik bir parametredir (İleri, 2000).

Bu çalışmada amaç; sulu ortamlardan metal iyonları gideriminde kullanılan biyosorpsiyon metodunu incelemektir. Biyosorpsiyon mekanizması, biyosorpsiyonu etkileyen faktörler, kullanılan biyokütle türleri, biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülme metodları, immobilizasyon teknikleri gibi konuları araştırmak ve biyosorpsiyon konusunda yapılmış olan çalışmaları incelemek yine çalışmanın amaçları arasındadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar, çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denir. Adsorbantlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelligi, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Günümüzde adsorpsiyon bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

i. Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir.

ii. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur.

iii. İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik

güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

i. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

ii. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

iii. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (yunus.hacettepe.edu.tr).

2.2. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır (Sternberg vd, 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyokütleler arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb maddeler yer almaktadır (Chubar, 2004).

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir (Sağ vd, 1998).

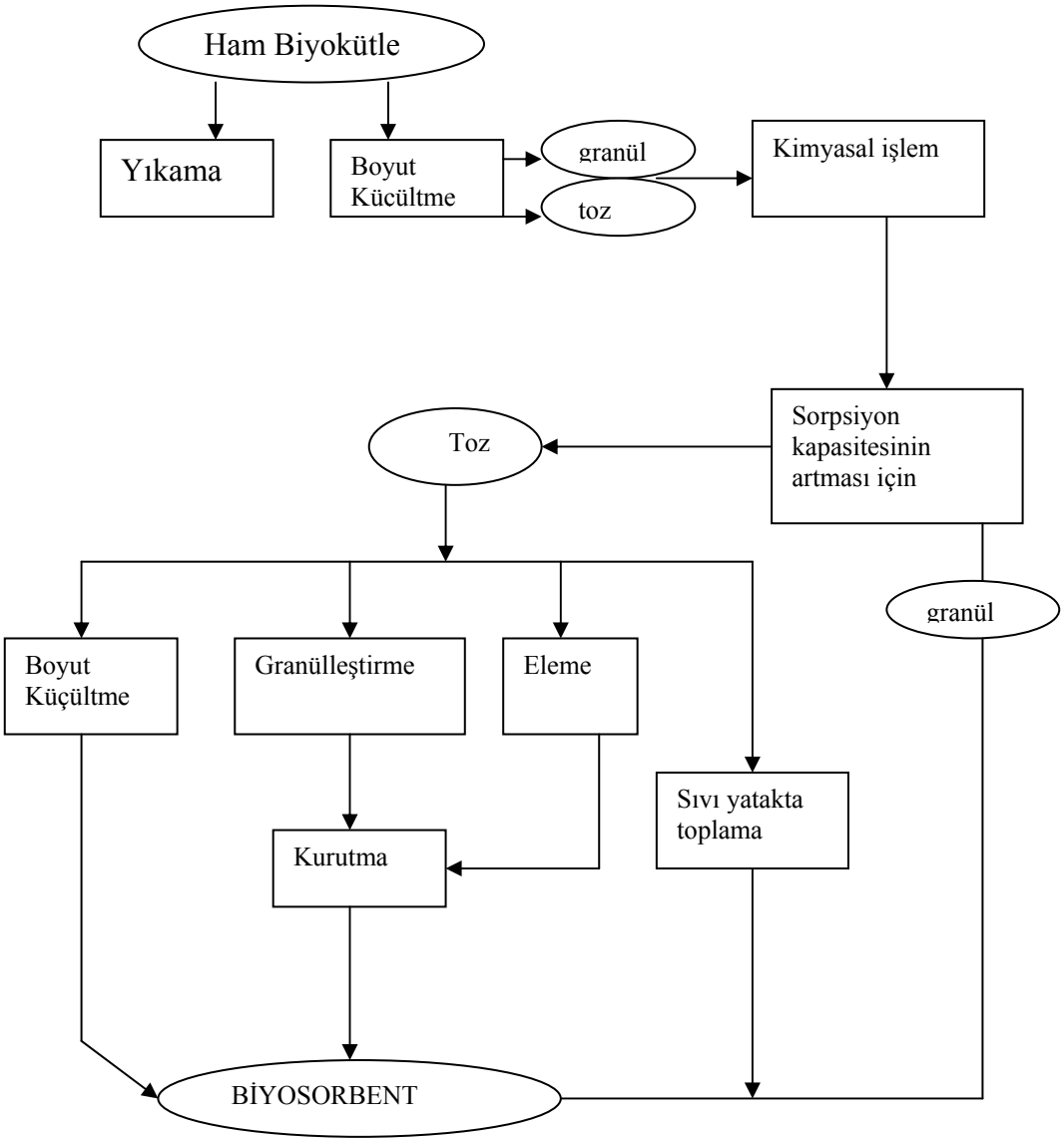
Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu ağır metaller doğal konsantrasyonlarının üzerinde metal temizleme, metal işleme, elektronik kaplama, deri, boya, tekstil, seramik, cam ve fotoğrafçılık gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden çevreye geçmektedir. Suya çeşitli yollarla giren birçok kimyasal madde ve ağır metal, suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyerek doğanın dengesini bozmaktadır. Bu nedenle atık sularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gerekmektedir (Tsezos vd, 1981).

Su kalite kontrolleri çerçevesinde seyreltilerek çevreye verilen bu kirletici maddeler toprakta ve sulak alanlarda doğal yollarla tekrar konsantre olurlar ve bu yüksek konsantrasyon doğal ekosistemi olumsuz yönde etkiler (Torresday).

Metal bağlama kapasitesine sahip biyokütle türleri üzerindeki çalışmalar 1985 ten beri hız kazanmıştır. Bazı biyokütle türleri gerçekten ağır metal akümülasyonunda çok etkilidirler. Arıtma amacıyla kullanılan biyokütlelerin seçiminde kolay elde edilebilirlik önemli bir faktördür. Biyokütlenin doğada kolay bulunabilen hatta atık maddelerde bulunan türleri tercih edilmelidir. Bazı biyosorbentler herhangi bir öncelik olmaksızın ağır metalleri bağlayabilmesine rağmen bazıları sadece belli tip metalleri bağlayabilmektedir.

Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyokütleler seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen, ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir.

Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilir (Volesky vd, 2000). (Şekil 1)



Şekil 1: Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi

2.3. Biyosorpsiyon Mekanizması

Bazı biyokütleler ile ağır metal giderimi çalışmalarında, ölü (ısıtılarak öldürülmüş, asit/baz veya kimyasal işlemlerle öldürülmüş) veya canlı hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmanın daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin de kirleticilerin hücreye taşınması sırasında engelleyici herhangi bir metabolik olayın gerçekleşmemesi, ölü hücre membranının geçirgenliğinin artması ve mikroorganizmanın ölümünü takiben hücre yüzey özelliklerinin değişmesi olduğu açıklanmıştır.

Isıl işlem ile öldürme, formaldehit, deterjan gibi organik kimyasalların kullanımı, inorganik kimyasalların (NaOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $NaHCO_3$, $CaCl_2$) kullanımı gibi mikroorganizma hücrelerini öldüren bazı ön işlemler yapılmaktadır. Bu ön işlemlerin, kurutma ve granül hale getirme işlemlerinin biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. (Tzezos vd, 1981)

Fazla miktarda biyosorbent kullanmak suretiyle oldukça fazla miktarda atıksu arıtmanın yanında mikroorganizmanın geri kullanımı da mümkündür. Desopsiyon adı verilen bu işlem ile, mikroorganizmaların çeşitli asit çözeltileriyle yıkanması sonucu mikroorganizma tarafından alınan metal iyonlarının geri kazanımı bu metodun önemli avantajlarındandır. Desorpsiyon sonucu mikroorganizma bünyesinden geri alınan metal iyonlarının, metal geri kazanımını gerçekleştiren endüstrilere satılması ve böylece metalin yeniden kullanımı mümkündür. (Volesky)

Biyosorpsiyon konusunda yapılan birçok çalışma, metal iyonlarından arındırılmış mikroorganizmaların da tekrar kullanımının mümkün olduğunu ve tekrar kullanılan mikroorganizmanın metal alım kapasitesinde önemli bir azalma olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içerisinde sabitlenmesini denemişlerdir. Mikrobiyal biyokütle düşük yoğunluklu, zayıf mekanik dayanıklılığa

sahip ve sert olmayan küçük partiküllerden oluşur. Bu yüzden mikroorganizmalar serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılabilirler. İmmobilizasyon sistemi biyokütleye; doğru boyut, mekanik dayanıklılık, sertlik ve gözenekli yapı sağlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize edilmiş mikroorganizmaların serbest mikroorganizmalara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır. Tabi ki bu yöntemin önemli dezavantajları da vardır. Biyokütleye uygulanan bu ön işlem, maliyeti arttırdığı gibi organik kütle transfer kinetiklerini de ters yönde etkilemektedir. Bunun yanında biyokütlenin bir kısmı immobilize edildiği yatağın içinde kalacağından molekül bağlama verimliliği düşmektedir. (Aksu, 2005)

Desorpsiyon işleminin ardından metal iyonlarından arındırılmış olan mikroorganizmaların, gömülerek ya da yakılarak bertaraf edilmesi mümkün olmakla birlikte (Volesky); biyosorpsiyon metodunun henüz endüstriyel uygulamalarda kullanılmıyor olması nedeniyle bu konu hakkında detaylı bilgiler mevcut değildir.

Ağır metal giderimi için kullanılacak biyosorbentin özellikle selülozik yapıda olması önerilmektedir. Biyokütlenin metalleri bağlayan bölümü, kimyasal bileşikler içeren biyokütle hücreleridir. Bazı mikrobial biyokütlelerin metalik iyonlara karşı gösterdiği güçlü biyosorbent davranışı, mikroorganizma hücrelerinin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur. Birçok mikroorganizmanın hücre duvarları negatif yüklüdür ve hücre duvarındaki kimyasal fonksiyonel gruplar çözeltideki metal iyonları ile birleşme eğilimi gösterirler. Metalleri biyokütleye bağlayan kimyasal gruplar arasında; kitinin acetamido grubu; mantarın polisakkarit yapısı; nükleik asitlerdeki amino ve fosfat grupları; proteinlerdeki amido, amino, karboksil gruplar; polisakkaritlerdeki hidroksiller; alglerdeki polisakkaritler içinde bulunan karboksil ve sülfatlar yer alır.

Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur: (Şekil 2)

1.basamak; organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten sonra dengeye ulaşılır. Hızlı giderme genellikle yüzey

adsorpsiyonu sonucudur. Mikroorganizmanın, sulu ortamlardan hücre yüzeyine metal adsdorplamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir:

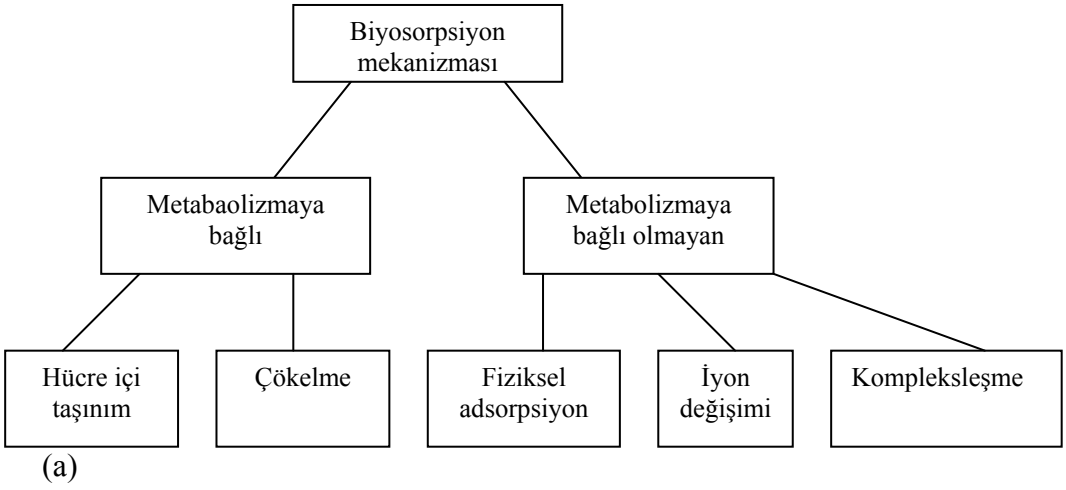
- Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı da verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler; sülfat, amino, ve karboksil gruplarını içerir. Alkal polisakkaritlerin çoğu, örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir.

- İkinci hipotez ise, bazı mikroorganizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır.

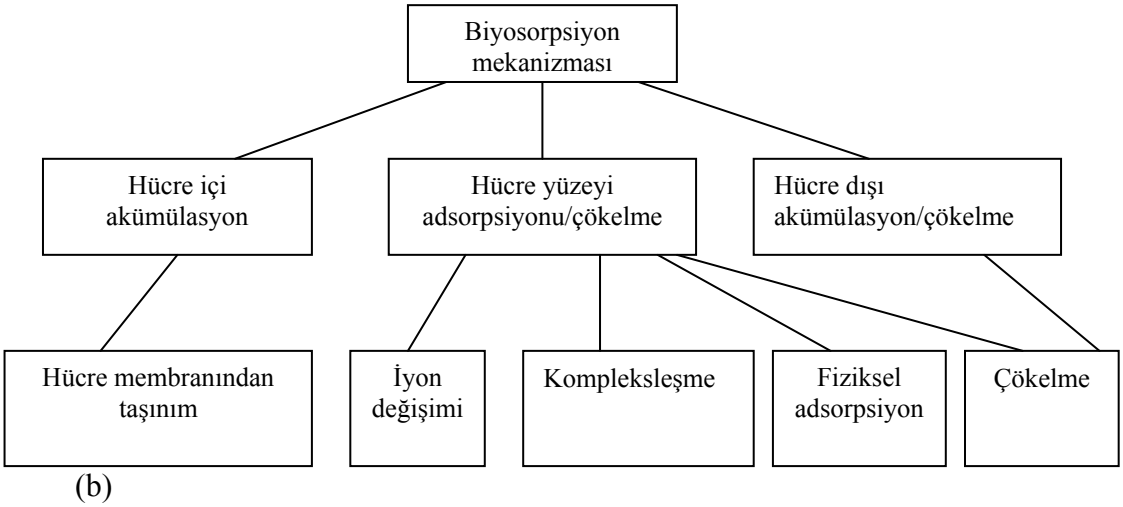
- Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni ; hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur. Amfolit karakterde olan proteinlerde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH'sı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir. Dolayısıyla ortam pH'sının ağır metal adsorpsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir.

- Bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp*. hücrelerinde bulunan organik fosfattan, inorganik fosfatı serbest bırakan fosfaztaz enzimi ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar. (Tzezos vd, 1981)

2.basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denir. (Veglio vd, 1997)



(a)



(b)

Şekil 2: Biyosorppsiyon mekanizması (a) Hücre metobolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Metal alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış

2.4 Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Mikroorganizmalara ağır metal iyonlarının tek türlerinin biyosorpsiyonunu etkileyen faktörler arasında organizmanın özgül yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, metal iyonu başlangıç derişimi, biyokütle derişimi, biyokütle tipi, biyokütle hazırlanışı, kirleticilerin kimyasal yapısı (tür, boyut, iyon yükü) sayılabilir. Birden daha çok metal iyonunun mikroorganizmalara simultane bağlanması ise metal kombinasyonu, metal derişim düzeyleri, metal eklenme sırası gibi birçok faktör etkiler. (Ting vd, 1998)

Belirli bir mikroorganizma türünün, belirli bir metal iyonunu adsorplama kapasitesi, ortamda başka bir metal varken, tek bileşenli duruma göre artabilir (synergism), azalabilir (antagonism) veya hiçbir değişim göstermez. (noninteraction)

2.5 Biyosorpsiyonun Diğer Ağır Metal Giderim Metodlarıyla Karşılaştırılması

Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan metodlar:

1-Ters Osmoz: Ağır metal içeren atıksuların; basınç uygulanarak yarı geçirgen zardan geçirilerek filtrelenmesi işlemidir. Bu metodun dezavantajı pahalı olmasıdır.

2- Elektrodiyaliz: Elektrodiyalizde elektrik yüklü membranlar kullanılır. Katyon veya anyonlar seçici membran tarafından reddedilirler. Bu reddedilen anyonlar elektrodiyaliz hücresinden deşarj edilirler. Membranı tıkayan metal hidroksitler, bu metodun kullanılmasında problem teşkil etmektedir.

3-Ultrafiltrasyon: Atıksu belirli gözenek boyutundaki geçirgen zarın bir tarafında basınç altında bulunur. Gözenek boyutundan küçük tüm maddeler membrandan geçer, büyük boyutlular kirli su tarafında kalır. Bu metodun dezavantajı ise çok fazla miktarda çamur oluşumudur.

4- İyon Değişimi: İyon değiştirici reçineler üzerindeki elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonların, çözeltide bulunan metal iyonlarıyla yer değiştirmesine dayanır. Yüksek maliyet ve sadece belli iyonların giderilmesi sistemin dezavantajlarındandır.

5- Kimyasal Çöktürme: Atıksudaki metallerin kimyasal maddelerin yardımıyla yumaklaştırılarak çöktürülmesidir. En önemli dezavantajı toksik bileşenler içeren fazla miktarda çamur oluşumudur.

6- Fotoremediasyon Toprak, sediment ve metal içeren suyun belli bitkiler kullanılarak temizlenmesi işlemidir. Bu prosesin uzun sürmesi ve bitkinin yeniden kullanımının zor olması sistemin dezavantajlarındandır.

Biyosorpsiyonun tüm bu konvansiyonel arıtma metodlarına göre en önemli avantajları (Kratochil vd, 1998):

- Düşük maliyet
- Yüksek verim
- Kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması
- İlave nitrüent gereksinimi olmaması
- Biyosorbentin yeniden kullanılabilmesi
- Metal geri kazanımı olasılığıdır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu

Boyar maddelerin moleküler özellikleri ve çevre için taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Renkli organik bileşikler atık suyun organik yük bakımından genellikle az bir miktarının oluşturmasına rağmen, ortama renk vermeleri bunları estetik olarak kabul edilmez kılmaktadır.

Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Renk giderim prosesi ekolojik açıdan önemlidir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur.

Boyaların kimyasal durağanlık ve düşük ayrıştırılabilirlik özellik göstermeleri, konvansiyonel biyolojik metodlarla arıtılmalarını zorlaştırmaktadır. Boya içeren atıksular genellikle fiziksel ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak arıtılırlar. Bunlar arasında kimyasal koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, oksidasyon, iyon değişimi, çöktürme ve adsorpsiyon metodları yer almaktadır. Bu kullanılan tekniklerden birçoğu etkili olmasına rağmen; fazla kimyasal madde kullanımı, konsantre atık çamurun akümülasyonu problemi, pahalı sistem ve işletme gereksinimleri, ve çeşitli atıksulara karşı hassasiyet gibi bazı dezavantajlar söz konusudur. (Aksu, 2005)

Son yıllarda yapılan çalışmalar bazı mikroorganizmaların atıksulardaki azo boyalarını ayrıştırabildiği ve akümüle ettiğini göstermiştir.

Fu ve Viraraghavan *Aspergillus niger* kullanarak basic blue, asidic blue, congo red, ve disperse red gibi dört faklı fonksiyonel grupların (karboksil, amino, ve fosfat) rolleri üzerinde çalışmışlardır. Fungal biyokütle içindeki fonksiyonel grupların ve boyaların kimyasal yapısının biyosorpsiyon verimliliğini etkilediği ortaya çıkmıştır.

Dönmez de *Candida tropicalis* küfü ile yaptığı çalışmada, reaktif tekstil boyalarının (Remozel blue, Reaktive black, Reactive red) biyoakümülasyonunu incelemiş ve pH başlangıç konsantrasyonunun etkili olduğu görülmüştür. Tüm boyalar için optimal pH'sın 3 olduğu ve de boya maddesinin azalmasıyla biyoakümülasyon yüzdesinin arttığı görülmüştür.

Benzer bir çalışma Aksu tarafından yapılmıştır. *Saccharomyces cerevisiae* adlı maya ile diazo reaktive tekstil boyalarının biyoakümülasyonu üzerine çalışılmıştır. Yüksek boya konsantrasyonunun mayanın büyümesinin engellediği , sonuç olarak da boya maddesi giderimi yüzdesinin çok düşük olduğu görülmüştür.

Başıbüyük ve Forster yaptıkları çalışmada aktif çamur ile bazı boya maddelerinin (Acid yellow 17 ve Maxillon red BL-N) adsorpsiyonunu incelemiştir. Maxillon red maddesinin aktif çamur organizmaları tarafından iyi adsorbe edildiği gözlenmiştir.

Chu ve Chen de atıksulardan temel boya maddelerinin gideriminde aktif çamurun yeniden kullanımı konusunda çalşmışlardır.

Otero da evsel atıksulardan çıkan çamurdan elde edilen adsorbentleri kullanarak methylene blue boya maddesinin giderimini incelemiştir.

Kapdan ve Kargı; aktif çamur ünitesinden alınan *Coriolus versicolor* adlı funginin Everzol Turquoise Blue G boya maddesi üzerindeki adsorpsiyon ve biyodegredasyonunu incelemiştir. Maximum renk giderimin (% 82) boya maddesi konsantrasyonun 200 mg/l ve adsorbent konsantrasyonunun 150 mg/l olduğu tespit edilmiştir.

3.1.1 Farklı Boya Maddelerinin Toz Aktif Çamur İle Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmaları, İzmir, Çiğli evsel atık su arıtma tesisinden elde edilen aktif çamur ve İzmir Torbalı'da

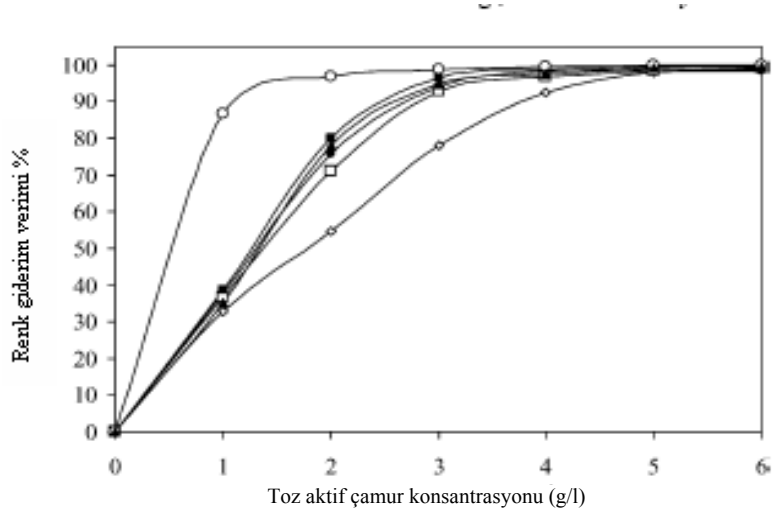
bulunan EKOTEN Tekstil fabrikasından temin edilen farklı boya maddelerinin kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 6 farklı boya maddesi kullanılmıştır: Levafix brilliant blue, Direct Yellow 12, Levafix rot, Levafix Brilliant red, Evarzol orange, Direct red 28

Toz haline getirilmiş aktif çamur, % 1'lik sülfürik asit çözeltisi ile 3 defa yıkanmış ve kimyasal olarak aktif hale getirilmiştir. Daha sonra 105 C°'de kurutularak 205 ∝m çaplı elekten geçirilip, çalışmalarda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

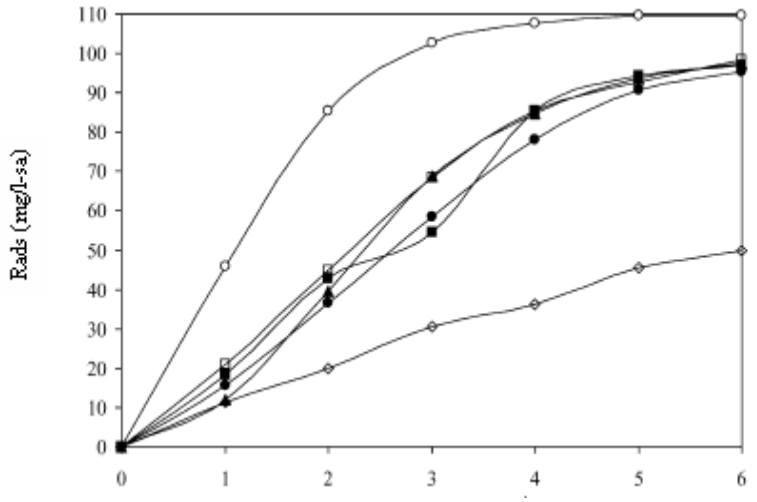
Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Adsorpsiyon çalışmaları, 100 ml'lik çalışma hacmindeki 250 ml'lik erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık (25C°) ve karıştırma hızında (150 rpm) çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Her biri 200 mg/l boya farklı boya maddeleri içeren 100'er ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Boya analizi için numuneler, 2 saat aralıklarla olmak üzere en son numune 24 saatlik bir inkübasyonun ardından alınmıştır. Tüm numuneler 7000 rpm'de santrifüjlenerek çözeltiden biyokütleler ayrıldıktan sonra; sıvı kısımdaki adsorplanmayan boya maddeleri derişimleri spektrometre ile tayin edilmiştir. (Kargı, 2004)

Sonuçlar

- Artan aktif çamur konsantrasyonu ile giderilen boya maddesi miktarının doğru orantılı olduğu görülmüştür. (Şekil 3.1)
- 4 mg/l konsantrasyonunda aktif çamur ile yapılan deneylerde; en yüksek adsorpsiyon verimi Direct Yellow 12 için 110 mg/l/saat olarak; en düşük adsorpsiyon verimi ise Levafix rot için 35 mg/l/saat olarak elde edilmiştir. (Şekil 3.2)
- Aktif çamur konsantrasyonunun 3 g/l'nin üzerindeki değerlerinde Direct Yellow 12 boya maddesinin giderim verimi % 99'a ulaşırken; yine aynı konsantrasyondaki aktif çamur ile Levafix rot boya maddesinin giderimi % 76'ya kadar çıkabilmiştir.
- Aktif çamurun asit çözeltisi ile yıkanması adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.



Şekil 3.1: Toz aktif çamur ile farklı boya maddeleri için giderim oranları (○) Direct yellow 12, (■) Levafix brilliant red, (▲) Direct red 28, (●)Evarzol orange, (□) Levafix brilliant blue, (◊) Levafix rot



Şekil 3.2: Toz aktif çamur konsantrasyonu ile başlangıç adsorpsiyon hızının değişimi

3.2. Fenollerin Biyosorpsiyonu

Plastiklerin en önemli bileşiklerinden olan fenoller, dünyada ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon, ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Fenoller ayrıca ilaç, boya ve pestisitlerde de hammadde olarak kullanılır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenollerden elde edilirler. (Aksu, 2005)

Klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bilesiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bilesiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir. Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir.

Fenol varlığı suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (0.01 - 0.1 mg/l). Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir ve yine zehirleyici miktarları deriden adsorplanabilir.

Endüstriyel atık sularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisid, insektisid, boya çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol içeren atıksuların dezenfekte amacıyla klorlanması ise klorofenollerin oluşumuna neden olur. (Aksu, 2005)

Fenolik bileşenler fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemlerle giderilebilir. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasına etkiyen faktörler arasındadır. Orta derecede fenolik kirlilik içeren atıksuların arıtımında kullanılan

yöntemlerden biri biyolojik arıtım (lagünlar, havalandırılmalı stabilizasyon havuzları, damlatmalı filtreler ve aktif çamur sistemleri), diğeri ise adsorpsiyondur.

Adsorpsiyonda aktif karbon en sık kullanılan adsorbenttir. Son derece karmaşık şebeke şeklindeki gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Toz ya da granüler olarak kullanılan aktif karbon, fenol ve türevlerinin adsorpsiyonunda oldukça etkin ve verimli olmasına karşın, rejenerasyonu zor ve pahalı bir yöntemdir.

Son yıllarda, çeşitli türlerdeki kurutulmuş mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonunda başarıyla kullanıldıkları bilinmektedir. Bu tür adsorpsiyona biyosorpsiyon, bu amaçla kullanılan adsorbentler de biyosorbent olarak tanımlanmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde aşırı miktarda üreyen ve fazlası atılan aktif çamurun, yüzey özelliklerinden dolayı fenol ve fenol türevlerinin adsorpsiyonunda da kullanılabileceği düşünülebilir. Fenol ve monoklorofenoller yapılarında yeralan OH^- ve Cl^- gruplarının da yardımıyla, kurutulup parçalanarak kullanılan mikroorganizma yüzeyindeki karbonhidrat, lipid ve protein yapılarına bağlanabilirler.

3.2.1. Atıksulardaki Fenol Ve Klorofenollerin Kurutulmuş Aktif Çamur İle Adsorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur organizmaları kullanılmıştır. Bunlardan aktif karbon piyasadan temin edilmiş olup, 3.36 - 1.19 mm boyutlarındadır. Aktif karbon, kullanım öncesi 150 C°'deki etüvde kurutulmuş ve kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

Biyosorbent olarak kullanılacak olan kurutulmuş aktif çamur METEKSAN A.Ş'den temin edilmiştir. Aktif çamurun bileşimi aşağıdaki gibidir:

Bileşen	Miktar (mg/l)
Glukoz	10
Üre	2.62
NH_4HPO_4	0.85
$MgSO_47H_2O$	0.05

Aktif çamur, laboratuvarda 25 Cº'de katı besin ortamlarında aktifleştirilerek üretilmiştir. 100 rpm karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıya yerleştirilerek 1 gün süreyle üremesi beklenmiştir. Üretilen aktif çamur santrifüjlenerek besin ortamından ayrılmış, 60 Cº sıcaklığındaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş mikroorganizma bir miktar su ile karıştırılarak homojenizatörde 8000 rpm'de 20 dk karıştırılarak parçalanıp homojen hale getirilmiş ve bir miktar su ile karıştırılarak 5 g/l derişime ulaşıncaya kadar damıtık suyla seyreltilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri bu çözeltiden 10'ar ml alınarak gerçekleştirilmiştir.

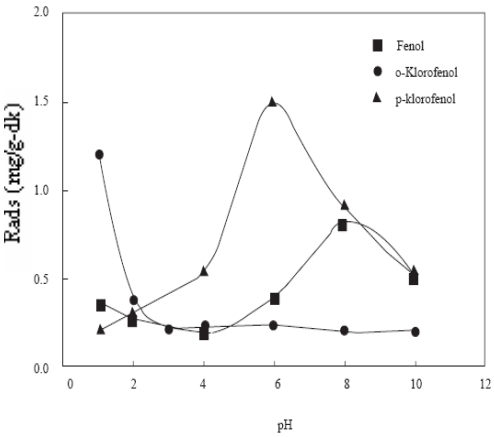
Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Deneylerde kullanılan fenol, o-klorofenol, p-klorofenol çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanmış ve pH'ları ayarlanmıştır.

Adsorplayıcı olarak aktif karbonun kullanıldığı deneylerde, belli derişimlerde fenol/o klorofenol/p klorofenol içeren ve pH'sı ayarlanmış 100 ml'lik çözeltilere, adsorbent derişimi 0.5 g/l olacak şekilde, 0.05'er gr aktif karbon ilave edilmştir. Belli zaman aralıklarıyla çözeltiden örnekler alınarak; çözeltide adsorplanmadan kalan fenol/o klorofenol/p klorofenol tayini yapılmıştır.

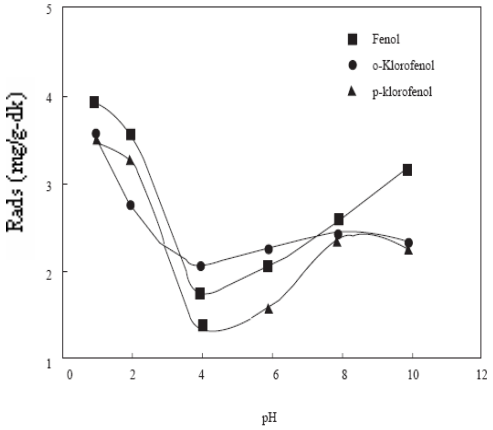
Kurutulmuş aktif çamur kullanılan deneysel çalışmalarda; belli derişimlerde fenol/o klorofenol/p klorofenol içeren pH'sı ayarlanmış 90 ml'lik çözeltilere biyosorbent derişimi 0.5 g/l olacak şekilde 10'ar ml 5 g/l'lik mikroorganizma çözeltisinden eklenmiştir. Belli zaman aralıklarıyla çözeltiden örnekler alınarak; çözeltide adsorplanmadan kalan fenol/o klorofenol/p klorofenol tayini yapılmıştır. (Yener vd, 1999)

Sonuçlar

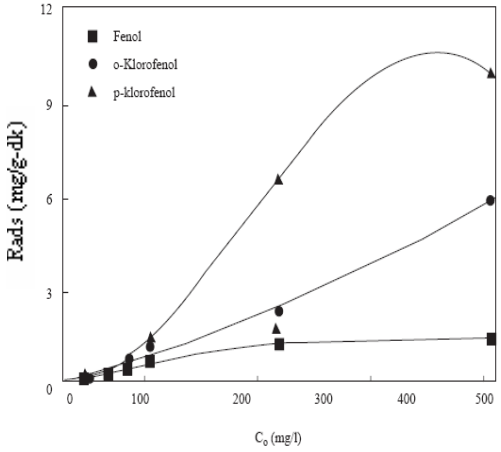
- Aktif karbonun adsorplayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda, maximum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerleri fenol/o klorofenol/ p klorofenol için sırasıyla pH:8, pH:1, pH:6 olarak saptanmıştır. Bu pH değerlerinin birbirinden farklı olmasının nedeni; kirletici türüne ve ortamın pH'sına göre aktif karbon adsorpsiyonunda farklı mekanizmaların baskın olmasıdır. Örneğin düşük pH değerlerinde, aktif karbon pozitif yüklenmekte ve bu durumda o klorofenol adsorpsiyonu en yüksek hıza ulaşmaktadır. (Şekil 4.1)
- Adsorplayıcı yüzey olarak kurutulmuş aktif çamurun kullanıldığı çalışmalarda her üç kirletici için de pH 1 değerinde en yüksek adsorpsiyon hızının elde edildiği; pH 4 civarında hızların düştüğü ve pH'sın daha da arttırıldığında adsorpsiyon hızlarının arttığı görülmüştür. pH 1'de mikroorganizma yüzeyindeki aktif merkezler pozitif yüklüdür ve bunlar negatif yüklü bu kirleticilerle elektrostatik etkileşerek adsorpsiyonu kolaylaştırmaktadır. pH 4 değerinde daha düşük kirletici adsorpsiyon hızlarının elde edilmesinin nedeni bu pH değerlerinde mikroorganizma yüzeyindeki adsorpsiyona aktif merkez sağlayan aminoasitlerin izoelektrik noktalarında bulunmalarına, dolayısıyla yüzeydeki pozitif yüklerin azalmasına bağlanabilir. (Şekil 4.2)
- Adsorpsiyon hızını etkileyen en önemli parametrelerden olan başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisini araştırmak üzere başlangıç fenol/o klorofenol/p klorofenol derişimleri 25-500 mg/l aralığında değiştirilmiştir. Her üç kirletici için de başlangıç derişimleri arttıkça adsorpsiyon hızının 500 mg/l'ye kadar arttığı görülmüştür. Başlangıç kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan kirletici miktarlarının arttığı, buna karşılık verim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.
- Aktif karbonun her üç kirleticiyi de kurutulmuş aktif çamurdan daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir. Aktif karbonun gözenekli yapıda, dolayısıyla adsorpsiyon alanının kurutulmuş aktif çamura nazaran çok daha büyük olması nedeniyle bu sonucun bulunması doğaldır. Ancak kurutulmuş aktif çamur gözenekli yapıda olmadığından ve adsorplanan bileşenle doğrudan temas ettiğinden fenol/o klorofenol/ p klorofenolün adsorpsiyonu aktif karbondan daha hızlı gerçekleşmiştir. (Şekil 4.3, Şekil 4.4)



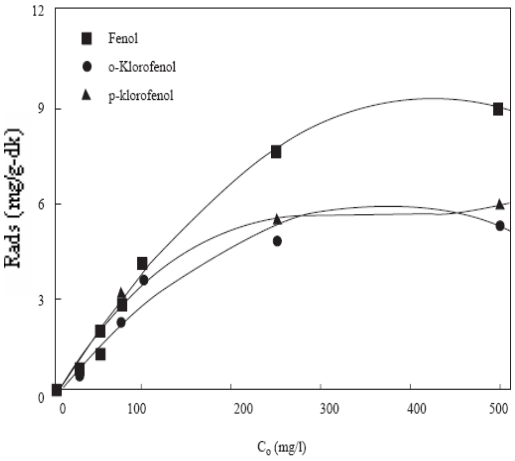
Şekil 4.1: Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol¨un aktif karbona adsorpsiyonunda başlangıç Ph'ının adsorpsiyona etkisi (Başlangıç kirletici derşimi: 100 mg/l, adsorbent derişimi: 0.5 g/l, T: 25 C, K.H: 100 rpm.)



Şekil 4.2: Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol¨un kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon hızına etkisi



Şekil 4.3: Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol¨un aktif karbona adsorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin adsorpsiyona etkisi



Şekil 4.2: Fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol¨un kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonunda başlang. metal derişiminin adsorpsiyona etkisi

3.3. Pestisitlerin Biyosorpsiyonu

Pestisitler, en önemlileri organoklor ve organofosfat bileşikleri olan birçok sınıfa ayrılırlar. Organoklor bileşiklerinin göstermiş olduğu kimyasal durağanlık mikrobiyal degredasyonu zorlaştırmaktadır. Çok farklı pestisit çeşitinin olması, pestisit gideriminde tek bir metodun uygulanmasını imkansız kılmaktadır. Fotokimyasal ve kimyasal arıtma sulardan sentetik organoklorin pestisitlerinin gideriminde pek etkili olmamakla birlikte zararlı son ürünler çıkmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtma teknikleri suda çözünmüş organik pestisitlerin gideriminde oldukça etkili ve güvenli bir metotdur. (Aksu, 2005)

Son yıllarda bazı pestisitlerin arıtımında kullanılan mikroorganizmalar ilgi alanı olmuştur. Birçoğu aerobik fungi ve bakteri olan mikroorganizmanın organik pestisitleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullandıkları bilinmektedir.

Ju adlı bir araştırmacı organoklor pestisit olan lindan'ın Gram negatif bakteriler (*E.coli, Zooglea ramigera*) ve Gram pozitif bakteriler (*Bacillus megaterium, B. subtilis*) ile adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapmıştır. Lindan'ın biyosorpsiyonunda hidrofobik etkileşim ve van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğunu ve bu bakteriler arasından max giderim verimininin *Z. ramigera* ile sağlandığını açıklamıştır.

Young ve Banks adlı araştırmacılar da, ısıl işlemle öldürülmüş *R. oryzae* mantar hücrelerini kullanarak, sulu çözeltiden düşük konsantrasyonda bulunan lindanın adsorpsiyonunu incelemiştir. Mekanizma, negatif yüklü lindan moleküllerinin hidrojen iyonları vasıtasıyla negatif yüklü hücre duvarlarına fiziksel bağlanması şeklinde açıklanmıştır.

Lievremont'te *Mucor racemosus, R.arrhizus ve Sporothrix cyanescens* mantarları ile pentaklorinitrobenzen giderimini incelemiştir. Kirlilik giderim sürecinde hem hücre duvarlarının hem de hücrenin diğer bileşenlerinin rol aldığı gözlenmiştir. Bu proseste; hücre boyutu, morfolojisi ve kimyasal bileşimi alım kapasitesini önemli ölçüde etkilemiştir.

Hong, *Bacillus pumilus* biyokütlesinin 1,2,3,4-TCDD pestisiti üzerindeki sorpsiyon etkisini incelemiş ve sonuçlar ölü mkroorganizmaların canlılara nazaran daha verimli olduğunu göstermiştir. Hücresel polimerik maddelerin giderim prosesinde yer aldığı belirtilmiştir.

3.4. *Sargassum sp*. Biyokütlesi İle Pb^{+2} İyonlarının Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Sargassum sp. adlı kahverengi deniz yosunu, Brezilya'nın kuzeydoğu kıyılarından temin edilmiştir. Üzerindeki partiküllerden arındırılmak üzere distile su ile yıkanmış, 343 K sıcaklığında 24 saat kurutulmuş ve daha sonra elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: 100 ml deiyonize distile su içerisinde 1.599 gr Kurşun(II) nitrat çözülerek 1000 mg/lt'lik kurşun çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm çalışmalar 500 ml hacmindeki polipropilen kap içerisinde; 25 ml kurşun çözeltisine 100 mg kurutulmuş biyokütle ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için çözelti; 50-250 rpm arasında değişen hızlarda, 43.5 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonunda, 298 K sıcaklığında 2 saat karıştırılmış ve optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. Kurşun iyonlarının biyosorpsiyonunda pH'sın etkisini araştırmak üzere pH 2-7 arasında deneyler tekrarlanmıştır. Çalışmalar çözeltilerin; 298 K'de 150 rpm hızındaki karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon kinetiği deneyleri için ise, 298, 313, 328 K sıcaklıklarında, 3-120 dk arasında pH 5'de 54.4 mg/l başlangıç kurşun derişimi ile çalışılmıştır.

Biyosorpsiyon çalışması için belirlenen süre sonunda biyokütle, çözeltiden filtrasyonla ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan kurşun iyon konsantrasyonu, atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. (Martins vd, 2006)

Sonuçlar

- 1.26 mmol/g Pb^{+2} sorpsiyonu ile *Sargassum sp* yosunu ile yüksek verim elde edilmiştir. (Tablo 1)

Tablo1: Diğer sorbentler ile Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Sorbent	qmax (mmol/g)	Sorbent	qmax (mmol/g)
Australian doğal zeolit	0.08	Alg(ER95Ca)	1.26
Toz aktif karbon	0.10	Alg(DP95Ca)	1.55
Granül aktif karbon	0.15	Rhizopus arrhizus	0.50
Pseudomonas aeruginosa	0.33	**Sargassum sp**	1.26

- Karıştırma hızı ile Pb(II) sorpsiyon verimliliğinin doğru orantılı olduğu görülmüştür.
- Farklı pH çözeltilerinde kurşunun farklı konsantrasyonları için (43.05 – 65.3 mg/l) sorpsiyon miktarının aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu da kurşun iyonu ile biyokütle arasındaki etkileşimin kovalent olduğunu göstermektedir.
- Pb giderimi ilk 10 dakikada çok hızlı gerçekleşmiş, daha sonra bu hız düşerek 60 dk sonra dengeye ulaşılmıştır.
- Sıcaklığın sorpsiyon hızını etkilemediği görülmüştür.

3.5. Loofa Süngeri Üzerinde İmmobilize Edilmiş *Phanerochaete chrysosporum* İle Pb(II), Cu(II), Zn(II) İyonlarının Giderimi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Üzerinde *P.chrysosporium* mantarı immobilize edilecek loofa süngeri, Luffa cylindrica adı verilen kurutulmuş meyvenin sert perikarp dokuları çıkarılarak elde edilmiştir. Bu lifli sünger 2.5 cm çapında 2-3 mm kalınlığında disklere bölünmüş ve 30 dk suda bekletilmiştir. Musluk

altında yıkanan diskler 24 saat boyunca distile su içerisinde bekletilmiş, 70 C°'de kurutulmuş ve kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

P.chrysosporium biyokütlesi, laboratuvar şartlarında en uygun üreme sıcaklığı olan 35 Cº'de agarlı katı besin ortamlarında aktifleştirilerek 7 günlük bir üreme sürecine tabi tutulmuştur.

Loofa süngeri üzerine biyokütle immobilizasyonu şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 250 ml'lik erlenmayerde; 0.5 ml'lik biyokütle süspansiyonu 4 adet sünger disk ile 35 Cº'de 100 rpm'de karıştırılarak inokülasyon sağlanmıştır. 7 günlük inkübasyonun ardından sünger üzerine immobilize edilmiş biyokütleler çözeltiden ayrılarak, 2 kere distile suyla yıkanıp kullanılıncaya kadar 4 Cº'de muhafaza edilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Pb(II), Cu(II), ve Zn(II) çözeltileri, istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanmış ve pH'ları ayarlanmıştır.

İmmobilize edilmiş ve immobilize edilmemiş serbest biyosorbentler (100 mg) ile inkübe edilen metal çözeltisi (100 ml), 20 C°'de 100 rpm hızında karıştırılmıştır. Bir süre sonra immobilize edilmemiş biyosorbentler 5000 rpm'de santrifüjlenerek; Loofa süngeri üzerine immobilize edilmiş biyosorbentler de süzülerek metal çözeltisinden ayrılmıştır. Ölçümler atomik absorpsiyon spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. (Iqbal, 2004)

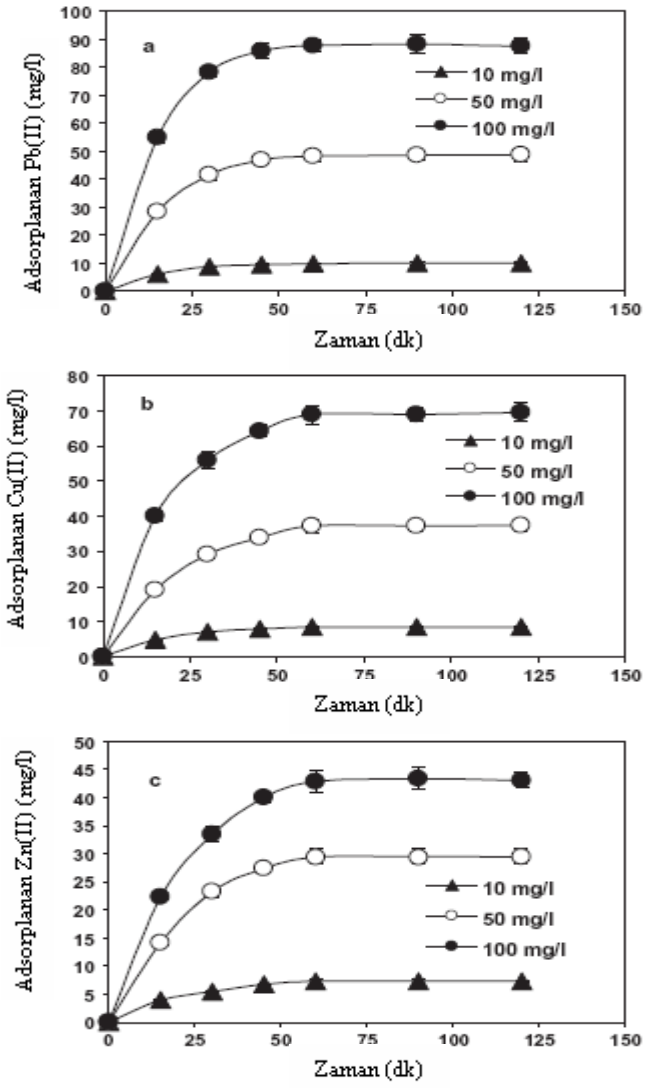
Sonuçlar

- Yapılan deneyler sonucunda Loofa süngeri üzerine immobilize edilmiş mantar biyokütlesi (FBILS), serbest mantar biyokütlesi (FFB) ve sadece loofa süngeri süngerinin metal bağlama yüzdeleri aşağıda karşılaştırılmıştır.

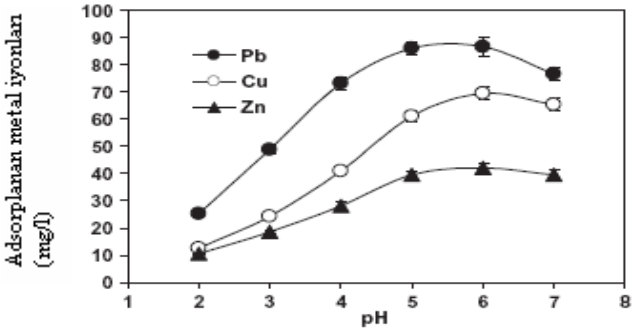
Biyosorbentler	Metal Adsorpsiyonu (mg/g biyosorbent)		
	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)
FBILS	88.16	68.73	39.62
FFB	76.95	60.94	34.13
Loofa süngeri	06.94	05.12	03.58

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi immobilize edilmiş mikroorganizmalar, metal gideriminde daha etkilidirler.

- Pb(II), Cu(II), Zn(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda, özellikle pH'sın ve metal başlangıç konsantrasyonunun etkili olduğu görülmüştür.
- pH 2-7 arasında yapılan ölçümler sonucunda, pH yükseldikçe hücre duvarındaki fonksiyonel gruplarda bulunan protonların hücrelerden ayrılarak metal katyonlarıyla yer değiştirdiği görülmüştür. (Şekil 5.2)
- Farklı metal konsantrasyonlarında (10/50/100 mg/l) yapılan biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda; tüm metal konsantrasyonları için metal bağlama hızının ilk 30 dk'da çok hızlı olduğu Pb(II), Cu(II), Zn(II) için sırasıyla % 88, % 85, % 81) ve dengeye ulaşmak için 60 dk'lık bir süreye ihtiyaç olduğu görülmüştür. 100 mg/l'lik metal çözeltisi ile yapılan çalışma sonucunda; immobilize edilmiş biyokütle ile maximum metal alım kapasitesi; Pb(II), Cu(II), Zn(II) iyonları için sırasıyla 88.2, 69.5, 43.4 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu üç metal için de maximum metal alımının farklı olması, metallerin iyonik boyutları, doğal yapıları, aktif grupların biyosorbent üzerindeki dağılımı ve metal iyonları ile biyosorbent arasındaki etkileşim ile ilgilidir. (Şekil 5.1)
- Loofa süngeri üzerine immobilize edilmiş *P.chrysosporium* biyokütlesi ile adsorbe edilen metaller, seyreltilmiş HCl çözeltisinde desorbe edilerek, loofa süngerinin tekrar kullanımı sağlanmıştır. 5 farklı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılan bu süngerin biyosorpsiyon kapasitesinde ihmal edilebilir bir düşüş olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1: FBILS ile adsorplanan Pb(II), Cu(II), Zn(II) iyon derişiminin zamanla değişimi (FBILS=100 mg, pH 6)



Şekil 5.2: Başlangıç pH'sının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi (FBILS =100 mg, Co=100 mg/l)

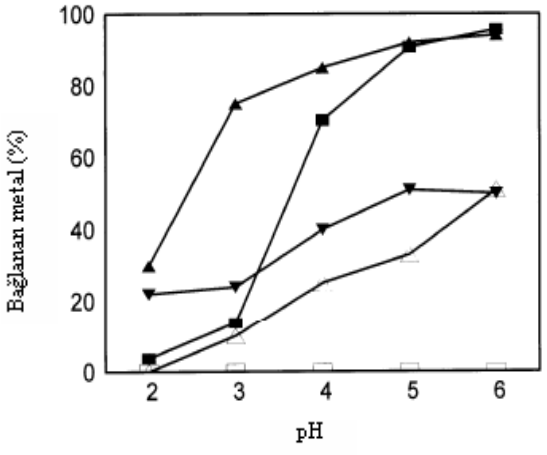
3.6. Medicago Sativa (Alfalfa) Biyokütlesi İle Cd(II), Cr(III), Cr(VI) Pb(II), ve Zn(II) Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Daha önce yapılan araştırmalarda, Alfalfa bitkisinin metal içeren sular ile sulanan topraklarda yetiştiği görülmüştür. Yapısındaki özel kimyasal fonksiyonel gruplar sayesinde metal akümülasyonunda kullanılabileceği öngörülmüştür. Kolay elde edilebilen, ucuz ve kimyasal karakteristikleri bakımından potansiyel bir biyokütle olarak kullanılabilir. Bu çalışmada Alfalfa bitkisinin Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını bağlama kapasitesi araştırılmıştır. (Torresday vd)

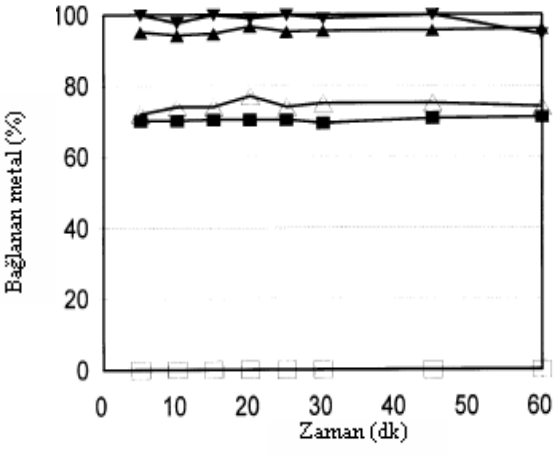
Araziden toplanan bitkiler topraktan arındırılıp; kökleri yapraklarından ve gövdesinden ayrılmıştır. Biyokütlenin olası çözülebilir biyomoleküllerden arındırılması için 250 mg biyokütle numunesi 0.01 M HCl ile yıkanmıştır. Tüm metal iyonları için 0.1 mM metal çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözelti pH 5'de 5 mg/l biyokütle ile karıştırılmıştır. Deneyler pH 2-6 arasında değişen değerlerde tekrar edilmiştir. Karışımdan 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, ve 60'ıncı dakikalarda alınan numuneler santrifüjlenerek; adsorplanan metal konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir.

Sonuçlar

- Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) iyonlarının Alfalfa filizlerine bağlanmasının, pH'sın bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. pH yükseldikçe bağlanan metal miktarı da artmıştır. En iyi sonuç pH 5-6 aralıklarında elde edilmiştir. (Şekil 6.1)
- Cr(III) ve Cr(VI) biyosorpsiyonunun bir arada incelenmesinin sebebi bu iki metal iyonunun farklı kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Cr(VI) iyonunun biyokütle tarafından adsorbe edilemediği; bunun sebebinin de Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltide oxo-anion halinde (-2 değerlikli) bulunmasından kaynaklandığı saptanmıştır.
- Metal bağlama ilk 5 dk içerisinde gerçekleşmiş, sonrasında sabit kalmıştır. (Şekil 6.2)
- Alfalfa bitkisinin hücre duvarı bileşenleri, bağlama olayında fonksiyonel rol oynamaktadır.



Şekil 6.1: Başlangıç pH'sının adsorpsiyon hızına etkisi Cd(II)■, Cr(III)▼ , Cr(VI)□ , Pb(II)▲, Zn(II) Δ



Şekil 6.2: Adsorplanan metal iyon derişimlerinin zamanla değişimi

Tablo 2.1 Alfalfa biyokütlesinin metal bağlama kapasitesi

Metal iyonları	Kapasite(mg/g)
Cd(II)	7.1
Cr(III)	7.7
Cr(VI)	0.0
Pb(II)	43.0
Zn(II)	4.9

Tablo 2.2: 0.1 M HCl ile desorpsiyon sonucu geri kazanılan metal iyonları yüzdesi

Metal iyonları	%Geri kazanım(mg/g)
Cd(II)	100
Cr(III)	13.9
Cr(VI)	0.0
Pb(II)	99.6
Zn(II)	69.3

3.7. Buğday Kabuğu İle Sulu Çözeltiden Bakır(II) Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Bu çalışmada bakır iyonlarının biyosorpsiyonunda buğday kabuğu kullanılmıştır. Ucuz ve kolay elde edilebilen buğday kabuğu, iyi bir lif kaynağı olup; karbonhidrat, protein, nişasta, şeker ve selüloz içermektedir.

Buğday kabukları önce deiyonize su ile yıkanıp, 30 K sıcaklıkta kurutulup 0.5 mm çaplı süzgeçten geçirilerek, çalışmalarda kullanılmak üzere biyosorbent elde edilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmalarında, 1000 mg/l Cu(II) içeren $CuSO_4 5H_2O$ stok çözeltisi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere, 10 - 250 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda Cu(II) ve 10-250 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda kuru buğday kabuğu içeren çözeltiler; 298 K sıcaklığında , farklı pH'larda 2 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu işlemin ardından vakum filtrasyon kullanılarak; buğday kabukları çözeltiden ayrılmış ve çözeltideki metal iyon konsantrasyonu tespit edilmek üzere atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. (Başcı vd, 2004)

Sonuçlar

- pH 2'de % 33 olan verimlilik pH 5'te % 85'e yükselmiştir. En yüksek verim pH 5-6 aralığında elde edilmiştir. (Şekil 7)
- Cu(II) başlangıç konsantrasyonunun artması ile biyosorpsiyon verimliliği azalmıştır.

10 mg/l Cu(II) için % 99 250 mg/l Cu(II) için ise % 53 verim elde edilmiştir. (Tablo 4)

- PH 5'te 50 mg/l Cu(II); oda sıcaklığında ve farklı biyosorbent konsantrasyonlarında 50-240 rpm karıştırma hızlarında çalışılmış ve maximum verimlilik 240 rpm hızında elde edilmiştir.
- Buğday kabuğu ile Cu(II) gideriminde 0.13 mmol/g değerinde bir giderim elde edilmiştir. (Tablo 3)

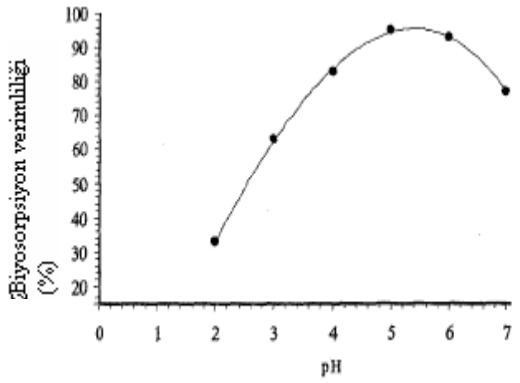
Tablo 3: Buğday Kabuğunun Bakır adsorpsiyon kapasitesinin diğer bazı adsorbentlerle karşılaştırılması

Adsorbent	qmax (mmol/g)	Adsorbent	qmax (mmol/g)
Aspergillus oryzae	0.07	Pseudomonas aeruginosa	0.30
Lignite	0.10	Padina sp.	0.80
Buğday kabuğu	0.13	S. fluitans	0.96
R.arhizus	0.25	E.radiate	1.11
L.japonica	1.20		

Tablo 4: Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi

Co (mg/l)	Adsorplanan Cu(II) mg/l	Biyosorpsiyon verimliliği(%)
10	9.90	99
20	19.38	97
30	28.79	96
40	38.02	95
50	42.48	85
100	81.79	82
150	103.58	69
200	107.19	54
250	130.08	53

Xo= 12g/l, T=298 K, 250 rpm, pH:5, t= 2 saat



Şekil 7: Başlangıç pH'sının Cu(II) biyosorpsiyon hızına etkisi
(Co=50 mg/l, T=298 K, Xo=12 g/l, 250 rpm, K.H=2 saat

3.8. Nikel (II) İyonlarının *Cladophara crispata* Üzerine Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Yeşil alglerden olan *Cladophara crispata*, Fırat Üniversitesi Balık Yetiştirme Çiftliği kanallarından toplanmıştır. 90 C°'de kurutularak inaktif duruma getirilmiştir. Bir miktar saf suda bekletildikten sonra, boyutu küçültülerek 10 g/l derişiminde stok alg çözeltisi hazırlanmıştır.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Nikel'in 1 g/l'lik stok çözeltisi $NiCl_2.6H_2O$'dan hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'sı ayarlandıktan sonra, 100 ml'lik çalışma hacmindeki erlenler kullanılarak sabit sıcaklıkta ve 150 rpm hızında çalışabilen bir karıştırıcıya yerleştirilmişlerdir.

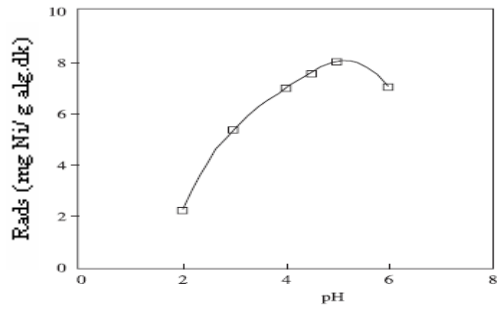
10 g/l inaktif hücre derişimli stok çözeltiden 10 ml alınarak, 90 ml metal içeren çözeltiye eklenip; 100 ml'lik adsorpsiyon ortamı hazırlanmıştır. Karışma anı ve daha sonraki 5'er dk'lık aralıklarla örnekler alınarak 5000 rpm hızında 3 dk süreyle santrifüjlenmiştir. Sıvı kısımdaki adsorplanmayan Nikel(II) iyon derişimi ölçülmüştür.

Sabit mikroorganizma derişiminde farklı pH ve sıcaklık değerlerinde başlangıç metal iyon derişimlerinin 10-100 mg/l aralığındaki değerlerinde deneyler tekrarlanmıştır. (Özer vd, 1998)

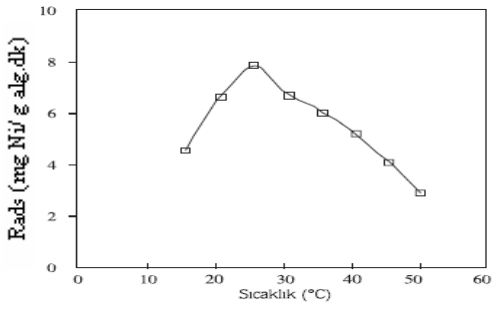
Sonuçlar

- Nikel'in mikroorganizma yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrenin pH olduğu görülmüştür. Düşük pH değerlerinde Ni(II) iyonlarının *Cladophara crispota'*ya adsorpsiyon hızının düşük olduğu; pH 5 değerinde optimum hıza ulaşıldığı; daha yüksek pH değerlerinde ise hızın tekrar azaldığı gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde hücre yüzey yükü pozitiftir ve H_3O^+ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüklüdür ve karboksil, fosfat, amino gibi gruplar metal katyonlarının alge bağlanmasını hızlandırır. (Şekil 8.1)

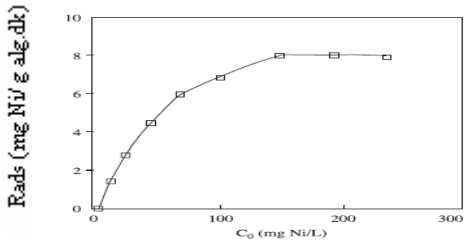
- Nikel(II) iyonları için optimum adsorpsiyon sıcaklığı 25 C° olarak belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarıdan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle hızlar artmakta , 25 C°'den daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı hızlar azalmaktadır. Nikelin mikroorganizmaya bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı etki gösterir. (Şekil 8.2)
- Düşük başlangıç Nikel(II) derişimlerinden başlayarak başlangıç metal iyon derişiminin artırılması ile adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli derişim farkının artışı sonucu hızlar artmakta, 200 mg/l başlangıç nikel(II) iyon derişiminden sonra mikroorganizma yüzeyinin metal iyonlarınca doygunluğa erişmesiyle hızlar yaklaşık sabitlenmektedir. (Şekil 8.3)
- Farklı başlangıç nikel (II) iyon derişimlerinde, adsorpsiyon ortamındaki alg miktarının 1.0 mg/l'ye kadar arttırılması ile adsorpsiyon için gerekli yüzey alanının artması sonucu adsorpsiyon hızları artmakta; yüksek alg derişimlerinde topaklaşmaların oluşması metal iyonları ile mikroorganizma hücrelerinin etkileşimini azaltarak başlangıç adsor psiyon hızlarını azaltmaktadır.



Şekil 8.1: Başlangıç pH'sının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi (Xo= 1.0 g/l, Co= 200 mg/l, T=25 Cº, k.h= 150)



Şekil 8.2: Sıcaklığın başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi Xo= 1.0 g/l, Co= 200 mg/l, pH= 5, k.h=150)



Şekil 8.3: Başlangıç. Ni iyon derişiminin başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi (Xo= 1.0 g/l, T= 25 Cº, k.h= 150 rpm)

3.9. *Ulva lactuca* Biyokütlesi İle Sulu Çözeltilerden Civa Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: *Ulva lactuca* adlı deniz yosunu biyokütlesi Fas'ın Atlantik kıyılarından elde edilmiştir. Üzerindeki tuz ve diğer yabancı maddelerden arındırılmak üzere yıkanan biyokütle daha sonra kurutularak, 0.3 NH_2SO_4 ile yıkanmıştır. Asit çözeltisi ile 3 saat temasa tabi tutulan biyokütle daha sonra birkaç defa distile su ile durulanarak 50 C°'de kurutulup kullanıma hazır biyosorbente dönüştürülmüştür.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmalarında $HgCl_2$'nin distile su içerisinde çözülmesiyle hazırlanan Hg^{+2} çözeltisi kullanılmıştır. 100 mg kuru biyokütle ile 100 ml metal çözeltisi; 250 ml'lik erlenmayerde 100 rpm hızında 25 C° 'de 2 saat boyunca karıştırılmıştır.

Biyosorpsiyon prosesi 3 cm çapında ve 45 cm uzunluğundaki fixed-bed kolonlarında gerçekleştirilmiştir. Civa içeren sentetik sulu çözelti; *U. lactuca* biyokütlesinin bulunduğu sabit yataktan geçirilmiştir. Belli zaman aralıklarıyla alınan numunelerdeki civa konsantrasyonları atomik absorsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. Çalışmalar, kolon doyum noktasına ulaşıncaya dek sürdürülmüştür. Daha sonra biyosorbent 0.3 NH_2SO_4 ile yıkanarak kolon rejenerasyonu sağlanmıştır. Biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesini kontrol etmek üzere bu işlemler en az 5 kere daha tekrar edilmiştir. (Zeroural vd, 2003)

Sonuçlar

- İlk 20 dk içerisnde % 90'dan fazla civa alımı gerçekleşmiştir ve 40 dk sonunda dengeye ulaşılmıştır.
- Biyokütlenin asit ile yıkanması sorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.
- Yatak yüksekliğinin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi de araştırılmış ve yatak yüksekliğinin artmasıyla birlikte adsorbentin yüzey alanının artmasına bağlı olarak metal alım kapasitesinde artış olduğu görülmüştür.

- Civa başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birlikte civa alım kapasitesinin düştüğü ve biyosorbentin çok kısa sürede doyum noktasına ulaştığı görülmüştür.

3.10. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) İyonlarının *R. Arrhizus ve C. Vulgaris'e* Yarışmalı Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Bu çalışmada alg ve mantar kültürleri üzerine biyosorpsiyonu incelenen Cr(VI) , Fe(III), Cu(II) iyonları; endüstri atık sularında sıklıkla bir arada bulunduklarından birlikte incelenmişlerdir.

C. vulgaris'in hazırlanışı: 25 C°'de karıştırmalı tepkime kaplarında istenilen miktarda üretilerek, santrifüjlenmiş, 60 C°'de 24 saat süreyle sterilizasyon etüvünde kurutularak ısısal yöntemle biyosorbent elde edilmiştir.

R.arrhizus'un hazırlanışı: Üreme periyodunun sonunda iki kez damıtık suyla yıkandıktan sonra % 1'lik formaldehitte bekletilerek kimyasal yöntemle elde edilen biyosorbent, 70 C°'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Kurutulmuş mikroorganizmaların belirli miktarları 100 cm^3 deiyonize su içinde süspanse hale getirilerek bir homojenizatörde 800 devir/dk hızında 20 dk süreyle homojen hale getirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Susuz $CuSO_4$'den stok Cu(II); $K_2Cr_2O_7$'den stok Cr(VI); Ferrous ammonium sülfat'tan ise stok Fe(II) iyon çözeltileri elde edilmiştir. Çeşitli derişimlerde metal iyonlarını içeren metal karışımları, 1 g/l'lik stok metal çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Fungal ve algal süspansiyon 10 ml erlenlerde istenen metal derişimlerindeki metal karışımlarının 90 ml'si ile karıştırılmıştır. *R. arrhizus'a* ikili metal karışımlarından biyosorpsiyonu incelenecek olan metal iyonunun derişim 25-150 mg/l aralığında altı düzeyde değiştirilirken, diğer metal iyonunun derişimi her biyosorpsiyon ortamında 0-50 mg/l aralığında 4 değerde sabit tutulmuştur. *C. Vulgaris'e* ikili metal karışımlarından biyosorpsiyonu incelenecek

olan metal iyonlarının derişimleri ise 25-250 mg/l aralığında en az 4 derişim değerinde simultane olarak değiştirilmiştir. Erlenler 25 Cº sabit sıcaklığa ayarlı çalkalamalı su banyolarına yerleştirilerek, 100 devir/dk hızıyla 24 saat çalkalanmıştır.

Fungal ve algal süspansiyonlarla, metal karışımları karıştırılmadan önce, biyosorpsiyon ortamlarından 3 ml örnek alınmıştır. Biyosorpsiyon işlemi boyunca, sistemde adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar her 5 dk'da bir, adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra ise her 30 dk'da bir ortamlardan örnekler alınmıştır. Örnekler, 3 dk 7000 devir/dk'da santrifüjlenmiş, santrifüj tüplerindeki berrak sıvı alınarak metal analizleri yapılmıştır. (Sağ vd, 1998)

Sonuçlar

- Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının *R.arrhizus* ve *C. aulgaris'e* optimum adsorpsiyon pH'ları 2 olarak tespit edilmiştir. Mikroorganizmalarla ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu prosesinde, optimum adsorpsiyon pH'sı mikroorganizma türünden ziyade metal iyonları için spesifiktir. Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının optimum adsorpsiyon pH'sı aynı olduğundan, ortam pH'sının değişitrmek suretiyle istenen metalin seçimli olarak ayrılmasının mümkün olmadığı görülmüştür.
- Ortamda artan derişimlerde, Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının birlikte varlığının, hem Fe(III) hem de Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris'e* adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin antagonist olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, çok bileşenli sistemlerde, birim mikroorganizma ağırlığı başına toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları ve toplam adsorpsiyon verimlerinin, tek bileşenli metal sistemlerine göre daha büyük olduğu durumlarda, mikroorganizmaların adsorpsiyon yüzey alanlarının daha verimli bir biçimde kullanıldığı görülmüştür.
- Fe(III)- Cr(VI) ikili karışımlarından, yükü daha büyük olan, Cr(VI) iyonları hem *R. arrhizus* hem de *C. Vulgaris* tarafından seçimli olarak adsorplanmıştır. Karışımlar içinde Cr(VI) iyonlarının derişimi yükseldikçe mikroorganizmaların Cr(VI) iyonları için gösterdiği seçimlilik artmıştır.
- Fe(III)-Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyon ortamında birarada *bulunması R. arrhizus*'un Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu üzerinde *C. vulgaris*'e göre

daha büyük bir inhibisyon etkisi yaratmıştır. Buna rağmen iki bileşenli sistemde ortamdaki diğer metal iyonunun derişimi 50 mg/l 'ye kadar arttırıldığında, Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının *R. arrhizus* ile denge giderimim *C. vulgaris*'den daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

- Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının optimum adsorpsiyon pH'larının farklı olması, ikili karışımlardan, Cr(VI) iyonlarının pH 2'de, Cu(II) iyonlarının ise pH 4'de ayrılması için kısmi bir seçimlilik sağlamıştır. Ortamda Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının birlikte bulunmasının, diğer iyonun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi antagonisttir. Bununla beraber Cu(II) iyonlarının optimum adsorpsiyon pH'sı 4'de, Cr (VI) iyonları Cu(II) iyonları ile yarışarak, mikroorganizmaların adsorbtif merkezlerine adsorblanmış, tek bileşenli Cu(II) sistemine göre birim mikroorganizma ağırlığı başına toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları artmıştır. *C. vulgaris* ile daha yüksek toplam metal derişimlerine çıkılabilmekle beraber, her iki mikroorganizma türü ile de taranan derişim aralıkları endüstriyel atıksuların ağır metal iyonlarını içerdikleri, derişim aralıklarına uygun ve genellikle daha yüksektir. Bununla beraber çok ekstrem kirlilik içeren atıksuların seyreltildikten sonra her iki mikroorganizma türüyle de arıtımı mümkündür.

3.11. Kurutulmuş *Chara sp, Cladophora sp. ve Chlorella sp.* Türleri İle Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue C Boyar Maddelerinin Biyosorpsiyonu

Biyokütlelerin biyosorpsiyon için hazırlanması: Çalışmalarda kullanılmak üzere, *Chara sp* ve *Cladophara sp;* Ulubat gölünden alınmış, *Chlorella sp* ise Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nden ölü kültür olarak temin edilmişitr.

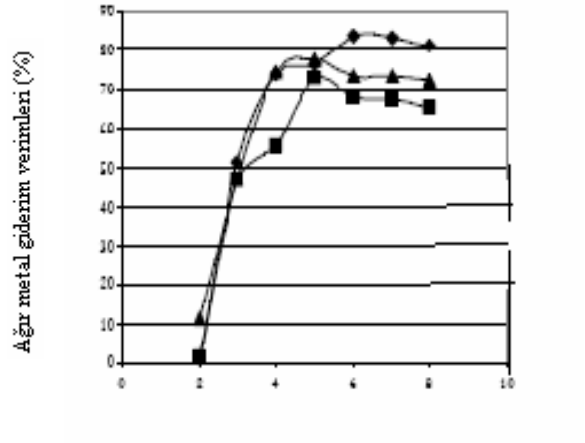
Chara sp. ve *Chadophara sp*. kullanılmadan önce distile su ile yıkanmış, 60 C°'de 24 saat kurutulmuştur ve 0.3–0.7 mm boyutunda parçalar halinde kullanıma hazırlanmıştır.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmaları için ağırlığı belli alg türleri (10 g/l) distile suda, 0.5 saat 8000 rpm'de homojenizasyona tabi

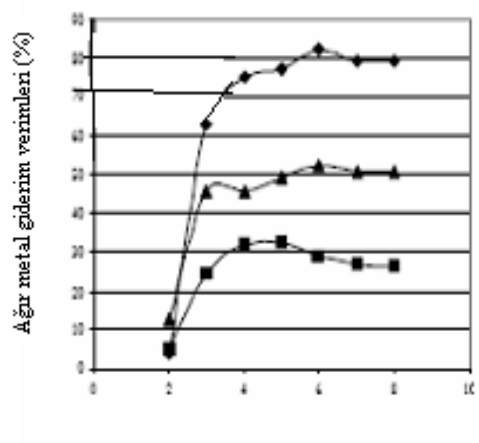
tutulmuş ve kullanılıncaya kadar buzdolabında saklanmıştır. Sorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında 150 ml'lik kaplarda gerçekleştirilmiştir. İzoterm belirlenmesi için alg örnekleri (1 g/l) ayrı ayrı değişen konsantrasyonlarda Cd(II), Zn(II), Co(II) ve firmadan alınan reçeteye uygun olarak Remazol Turkish Blue-G (40-100 mg/l) solüsyonlarının 90 ml'si ile karıştırılmıştır. Süspansiyon çalışmaları 2-8 arasında değişem pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir süsüpansiyon orbital karıştırıcıda 200 rpm'de 24 saat karıştırılmıştır. Süre sonunda örnekler, 3000 rpm'de 10 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır. Metal ölçümleri atomik absorpsiyon spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. (Elmacı vd, 2005)

Sonuçlar

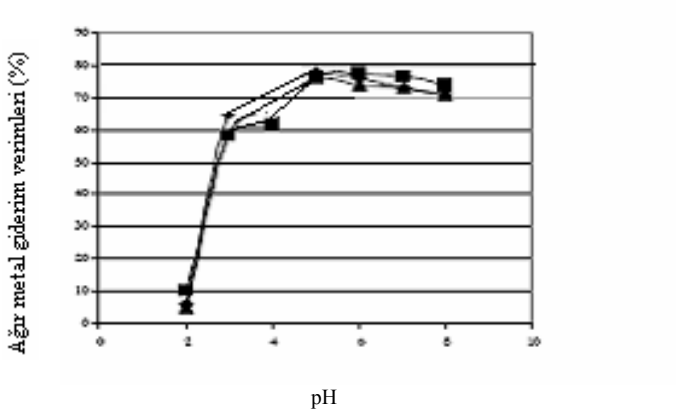
- Bu çalışmanın amacı *Cladophoara* sp., *Chara sp*. ve *Chlorella sp*. için Co(II), Cd(II) ve Zn(II) biyosorpsiyon karakterisitklerini belirlemek ve bu üç alg türünde boyar madde içeren atık sudan boyarmadde giderim verimini belirlemektir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda, maksimum giderim veriminin sağlandığı optimum pH, ağır metal gideriminde üç alg türü için 5.0-6.0 arasında değişmiştir. Remazol Turkish Blue-G ile yapılan çalışmada ortak pH 2.0 olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum pH'sın üstünde ağır metal ve boyar madde giderim verimi azalmıştır. (Şekil 9.1, 9.2, 9.3)
- Ağır metal gideriminde maksimum giderim verimi, *Cladophara sp*. çalışmasında özellikle Cd(II) gideriminde % 84 oranında sağlanmıştır. Remazol Turkish Blue-G ile yapılan çalışmada en iyi renk giderimi *Chloreall sp*. ile % 27 oranında elde edilmişitir.
- Bu çalışmanın sonucunda, endüstriyel atık suda ağır metal ve boyar madde gideriminde bu üç alg türünün kullanılabilir olduğu görülmüştür. Biyosorptif prosesler biyoakümülatif proseslerden daha fazla uygulanabilirdir. Çünkü canlı sistemler nütrient eklenmesine ihtiyaç duyar, atık suda BOI ve KOI artışına neden olur ve metal toksisiteden ve çevresel faktörlerden etkilenir.



Şekil 9.1: *Cladophora sp*.için pH'a bağlı olarak Cd(II), Zn(II), Co(II) giderim verimleri



Şekil 9.2*: Chara s p.* için pH'a bağlı olarak Cd(II), Zn(II), Co(II) giderim verimleri



Şekil 9.3: *Chlorella sp*.için pH'a bağlı olarak Cd(II), Zn(II), Co(II) giderim verimleri

◊ (Cd) ■ (Zn) ▲(Co)

3.12. Atık Çay Fungal Biyokütlesi İle Yer Altı Suyundan Arsenik Giderimi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: *Pichia sp*. NRRL Y-4810/ *Zygosaccharomyces sp*. NRLL Y-4882 ve *bacterium acetobacter sp* NRRL B-2357 adlı çay küfleri yapılan çalışmaya, 1 litre suya 2 çay kaşığı çay tozu katılıp kaynatılarak başlanmıştır. Daha sonra 100 gr sucrose ilave edilip karıştırılarak 5 dk daha kaynatılmıştır. Çay ekstraktı filtre edilerek elde edilen küfler bu karışıma inoküle edilmiştir. 10 gün boyunca 30 C°'de inkübasyon sonucu elde edilen küfler adsorbent olarak kullanılmıştır.

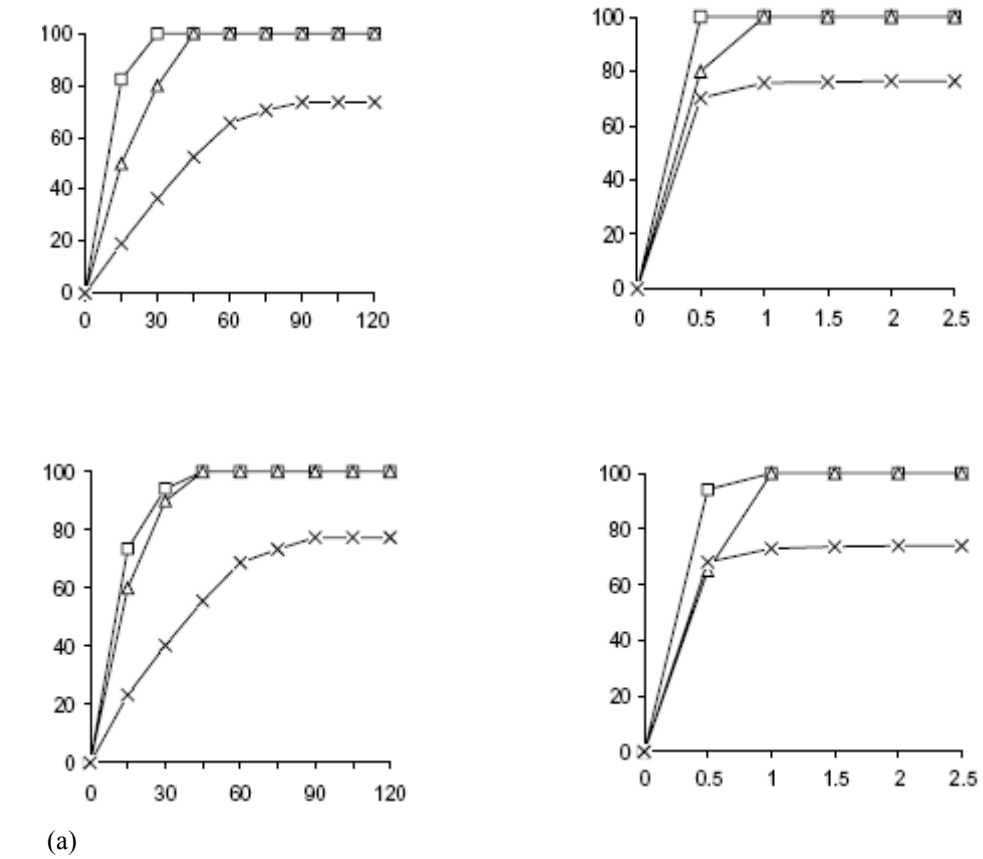
Elde edilen küfler deiyonize su ile yıkanmış ve otoklavda 15 psi'de 15 dk. bekletilmiştir. Otoklavdan çıkarılan küflerin bir kısmının15 mg $FeCl_3$ çözeltisi ile 120 dk teması sağlanmıştır. $FeCl_3$ ile temas ettirilen ve temasa tabi tutulmayan küflerin yer altı suyunda As ve Fe giderim verimlerini karşılaştırmak için; 50 ml'lik numuneye 1 gr biyosorbent ilave edilerek, 30 C°'de 160 rpm hızında karıştırılmış; biyosorbent ve çözelti 10.000 rpm hızında 20 dk santrifüjlenerek birbirinden ayrılmıştır. Çözelti içinde kalan metal analizi atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: $FeCl_3$ ile ön işlem görmüş küflerin Fe(II), As (III) ve As(V) üzerindeki adsorpsiyon etkisi kesikli reaktörde incelenmiştir. İçme suyu olarak kullanılan yer altı suyunun pH'sı yaklaşık 7.20 civarında olduğundan pH'sın metal adsorpsiyonu üzerindeki etkisi üzerinde çalışılmamıştır. Kesikli karıştırmalı kapta gerçekleştirilen biyosropsiyon çalışması için; 50 ml yearaltı suyuna 0.1 gr biyokütle ilave edilerek 30 C^o sabit sıcaklıkta ve 160 rpm hızında çalışabilen bir

çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Dengeye ulaşmak için gerekli sürenin belirlenmesinden sonra, deneyler farklı adsrobent derişimlerinde (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 gr) 50 ml yeratltı suyu kullanılarak tekrarlamıştır. Denge halinde adsorplanmadan kalan metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla otoklav ve $FeCl_3$ ile ön işlem işlem görmüş adsrobentler bol miktarda distile su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon çalışması için ise, adsorbentler 50 ml 0.1 N NaOH içeren bir kapta süspanse edilerek, dengeye ulaşıldıktan sonra desorplanan çözelti ile adsorbentler birbirinden santrifüjlenerek ayrılmış ve gerekli ölçümler gerçekleştirilmiştir. (Murugesan vd, 2006)

Sonuçlar

- Temas süresinin artması metal alımını arttırmış, fakat dengeye ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Dengeye ulaşma süresi metal başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir. (Şekil 10)
- Ön işlem görmemiş küfler ile yapılan çalışmada: Fe(II) 30 dk sonunda tamamen giderilmiş; $FeCl_3$ ile ön işlemden geçirilmiş küfler ile yapılan çalışmada ise Fe(II) 45 dk sonunda tamamen giderilmiştir.
- As(III) için dengeye ulaşma süresi 45 dk; ön işlem görmüş As(III) için dengeye ulaşma süresi 60 dk olarak tayin edilmiştir.
- Ön işlem görmüş ve görmemiş As(V) için dengeye ulaşma süresi: 75 dk olarak tespit edilmiştir.
- Çalışmalar farkı adsorbent dozajlarında yapılmıştır ve 1 gr/50 ml ile yapılan çalışmada Fe(III) ve As(III) için % 100; As(V) için % 76 oranında giderim verimleri elde edilmiştir.
- 0.5 N NaOH çözeltisi kullanılarak % 70 As(III); % 55 As(V) desorpsiyon verimi elde edilmiştir.
- $FeCl_3$ ile ön işlemden geçirilmiş küfler ile yapılan çalışmadan daha fazla verim alınmasının sebebi demirin arsenik ile birleşme eğilimi göstermesi ile arsenik- demir oksitlerine dönüşmesi olarak açıklanmıştır.



Şekil 10: Fe(II), As(III), As(V) gideriminde optimum koşullar. (a) otoklavlanmış biyokütle

(b) $FeCl_3$ ile ön işleme görmüş biyokütle

3.13. Cr(III) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Kuru yumurta kabuğunun % 85-95'i kalsiyum karbonattan, % 1.4'ü magnezyum karbonattan, % 0.76'sı fosfattan ve % 4'ü organik maddelerden oluşur. Aynı zamanda eser miktarda sodyum, potasyum, çinko, manganez, demir, ve bakır da ihtiva eder. Çalışmalarda kullanılmak üzere, yumurta kabukları birkaç kere musluk suyu ile yıkandıktan sonra 3 kere de distile su ile yıkanmıştır. 80 C°'de kurutulan kabuklar daha sonra 100 $\propto$m boyutunda küçültülmüştür.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Adsorpsiyon çalışmaları için; 100 ml Cr(III) içeren 250 ml'lik erlenler; 160 rpm hızında çalışabilen termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.Yapılan kinetik çalışmaları sonucu dengeye ulaşmak için gerekli olan temas süresinin 120 dk olduğu belirlenmiştir. Numune olarak 5 ml'lik sorbent süspansiyonu alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(III) konsantrasyonunun tespit etmek üzere numune hemen filtre kağıdı kullanılarak filtrelenmiştir. (Chojnacka vd, 2005)

Sonuçlar

- pH 3 ve 4 değerlerinde elde edilen sorpsiyon hızının pH 5 değerinde elde edilen hıza göre daha düşük olduğu; bunun da katyon değişim özelliği gösteren karbonat gruplarının iyon değişim mekanizmasında önemli rol almasıyla bağlantılı olduğu belirtilmişitr. Düşük pH değerlerinde protonlar biyokütleye bağlanmada diğer metal iyonlarıyla rekabet gösterirler. Düşük pH değerlerinde proton konsantrasyonu yüksek olduğundan, biyokütleye bağlanan proton sayısı artar ve böylece biyokütleye bağlanan metal iyonu sayısı azalır. (Şekil 11.1)
- 20 - 60 Cº'de yapılan çalışmalar ile sıcaklığın sorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla adsorplanan metal iyonu miktarının azaldığı, bunun da yüksek sıcaklıkta krom karbonatın çözünürlüğünün artması ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir.
- 100 mg/kg konsantrasyonunda Cr(III) ile 1 g/l biyokütlenin 20 Cº'de pH 5'te etkileşimi sonucu 15 mg/g Cr iyonu alımı ile % 15'lik bir verim elde edilmiştir. Aynı şartlar altında biyokütlenin 15 g/l'ye çıkarılmasıyla bu verimin % 66'ya çıktığı görülmüştür.
- Düşük konsantrasyondaki sorbent ile yüksek sorpsiyon kapasitesi elde edilirken, bağlanan Cr(III) miktarının azaldığı; yüksek konsantrasyonda sorbent kullanımı ile ise sorpsiyon kapasitesinin düştüğü fakat bağlanan metal miktarının yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüzden bu sistemin düşük konsantrasyonda Cr(III) iyonu içeren yüksek hacimli atıksuların arıtılmasında uygulanabilir olduğu belirtilmiştir. Daha konsantre atıksularda uygulanacaksa daha yüksek konsantrasyonda sorbent kullanımı gerekecektir. (Şekil 11.2)

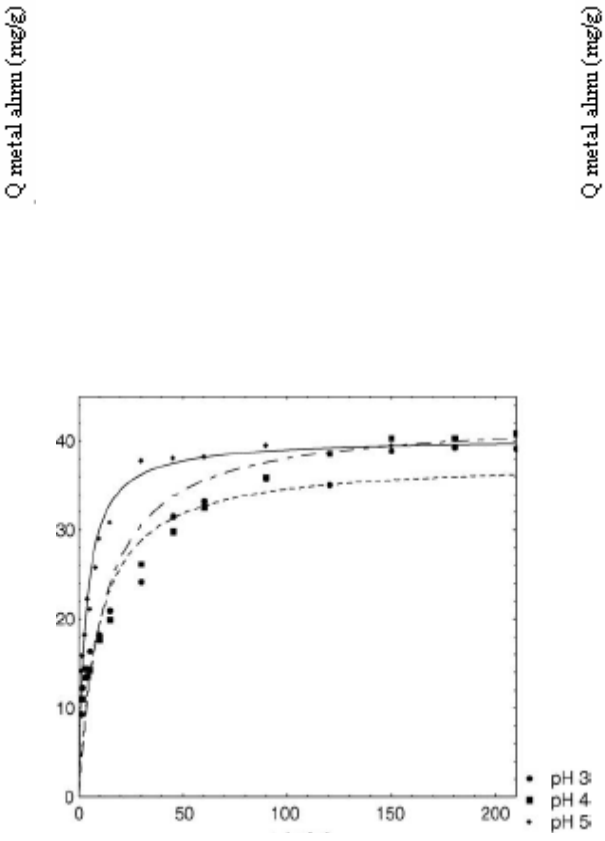
- Cr(III) sorpsiyonunda daha önce kullanılan sorbentlerle karşılaştırılınca yumurta kabuğunun sorpsiyon kapasitesinin, aktif karbona göre 2 kat daha fazla olduğu; hayvan kemiği ile hemen hemen aynı olduğu; mavi yeşil alg olan *Spirulina sp*.'den 2 kat daha az olduğu görülmüştür.

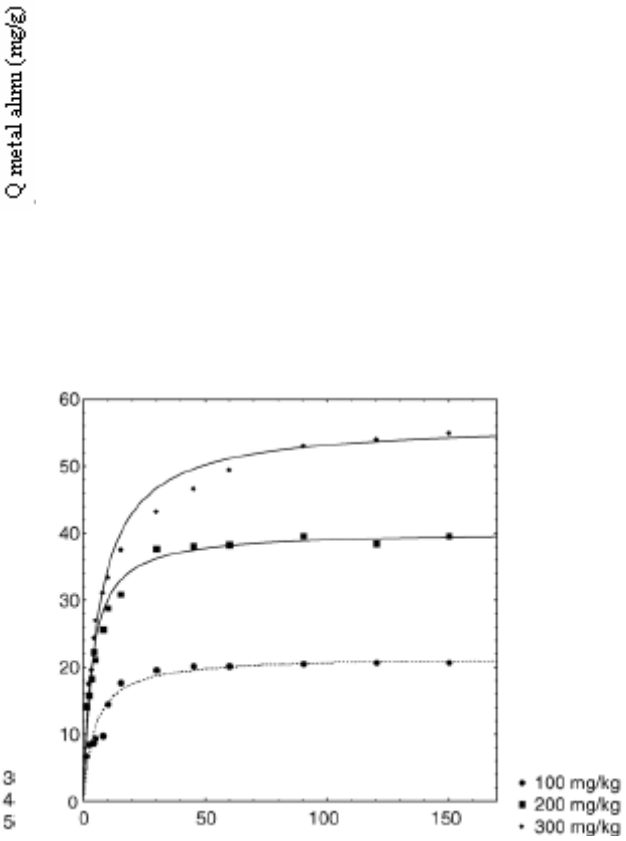
t(dk)

Şekil 11.1: pH'sın biyosorpsiyon kinetikleri üzerindeki etkisi (Co= 200 mg/kg, 20 Cº, Xo= 5 g/l)

t(dk)

Şekil 11.2: BaşlangıçCr(II) iyon konsantras yonlarının biyosorpsiyon kinetikleri üzerin-deki etkisi (20 C, pH 5, Xo= 5 g/l)





3.14. Ölü Makrofitlerle Simultane Ağır Metal Giderim Mekanizması

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Ağır metal gideriminde bitkilerin kullanımı teknolojisi olan fitoteknoloji son 20 yıldır ilgi görmeye başlamıştır. Su makrofitleri olan *Pistia stratiotes* ve *Lemna minor* büyüme hızı yüksek olan ve ağır metal gideriminde kullanılan su bitkileridir.

Daha önce yapılan laboratuvar çalışmalarında bu iki makrofitin de sulu ortamlardan ağır metal gideriminde yüksek potansiyele sahip oldukları görülmüştür. Bununla birlikte ağır metallerle etkileşimleri sonucu fitotoksik etki yarattığı ve klorofil sentezinin ve biyokütle üretimini engelleyerek bitkinin ölümüne yol açtığı görülmüştür. Bu yüzden bu çalışmada ölü makrofitler kullanılmıştır. Arjantin'de bulunan Salado Nehri'nden toplanan makrofitler üzerindeki sedimentlerden ve partiküler maddelerden arındırılmak üzere distile su ile yıkanmıştır. 60 Cº'de kurutulduktan sonra 2 mm çaplı filtreden geçirilerek boyutu küçültülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: 10 mg/l Cu, Pb, Ni, Zn, Mn stok çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bunun yanında 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 10, 20 mg/lt'lik farklı konsantrasyonlarda bu elemnetlerin hepsini birarada ihtiva eden çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'sını ayarlamak için 0.01 mol/l HNO_3 (nitrik asit) çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışmalar ilk etapta tek metal giderimi için gerçekleştirilmiştir. 10 mg/l Cu^{+2} içeren 50 ml'lik çözeltiye *S. intermedia* ilave edilerek 140 rpm hızında 1.5 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda numuneler 0.45 µm çapındaki selüloz membran filtreden geçirilmiştir. Aynı işlemler diğer metaller (Cd, Ni, Zn) için de ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları aynı zamanda simultane metal alımı için de yapılmıştır. Ölü makrofitler (*P.stratiotes, S. intermedia, L.minor*) 10 mg/lt konsantrasyonlarında Cu^{+2}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2} iyonlarını içeren 50 ml'lik multi metal çözeltisine ilave edilmiştir. Yine 1.5 saat 140 rpm hızındaki karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra numuneler filtrelenerek analizler gerçekleştirilmiştir. Aynı testler 20 mg/l metal konsantrasyonu ile yinelenmiştir. (Miretzky vd, 2006)

Sonuçlar

- Tablo 5'te de görüldüğü gibi 10 mg/l'lik metal konsantrasyonundaki çözeltiden metal giderimi, 20 mg/l'lik çözeltiye nazaran daha fazladır. En yüksek metal giderimi *L. minor* ile, en düşük metal giderimi ise *P. stratiotes* ile elde edilmiştir. Her üç makrofitin de Cd^{+2}, Pb^{+2} iyonlarını daha yüksek miktarlarda aldığı görülmüştür. Tek bileşenli metal içeren çözeltilerde giderim simultane metal giderimine nazaran daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Biyosorpsiyon mekanizmasının, protonların biyokütlede bulunan aynı yüklü ağır metal iyonlarıyla yer değitirmesi sonucu gerçekleştiği bildirilmiştir.

Tablo 5: Giderilen metal iyonları yüzdeleri

	Multi-metal 10 mg l^{-1}	Multi-metal 20 mg l^{-1}	Individual metal 10 mg l^{-1}
Cd			
S. intermedia	91.29	74.16	95.66
L. minor	94.07	74.05	
P. stratiotes	83.24	66.89	
Ni			
S. intermedia	52.51	45.88	68.60
L. minor	69.03	55.26	
P. stratiotes	26.05	26.80	
Cu			
S. intermedia	76.04	68.49	78.40
L. minor	80.59	72.78	
P. stratiotes	32.77	30.24	
Zn			
S. intermedia	72.52	63.51	80.40
L. minor	80.39	63.42	
P. stratiotes	54.17	49.50	
Pb			
S. intermedia	97.65	97.73	97.00
L. minor	98.54	98.35	
P. stratiotes	94.48	94.17	

3.15. Hamur Mayası İle Cd, ve Pb İyonlarının Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Ucuz ve hazır elde edilebilen ve atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılabilen bir biyokütle olan *Saccharomyces cerevisiae* mayası İzmir'de bulunan Pakmaya fabrikasından temin edilmiştir.

100 ml 700 g/l etanol çözeltisinde 5 gr maya hücresi eklenerek, oda sıcaklığında 20 dk bekletildikten sonra etanol ile ön işleme tabi tutulmuş biyosorbent elde edilmiştir.

Diğer taraftan 100 ml 1 mol/l NaOH çözeltisine 5 gr maya hücresi eklenip 121 Cº'de 15 dk sterilize edilerek kostik ile ön işleme tabi tutulmuş biyosorbent elde edilmiştir. Maya hücreleri bu ön işlemden sonra 4000 rpm hızında 10 dk santrifüjlenerek, NaOH'ın biyosorbent üzerinden tamamen temizlenmesi amacıyla distile su ile birkaç kez yıkanmıştır.

Üçüncü bir ön işlem olarak da biyokütlenin ısıtılmasıyla elde edilen biyosorbent ise 5 gr maya hücresinin 100 ml distile suya ilavesinin ardında 121 Cº'de 15 dk sterilizasyonu sonucu elde edilmiştir.

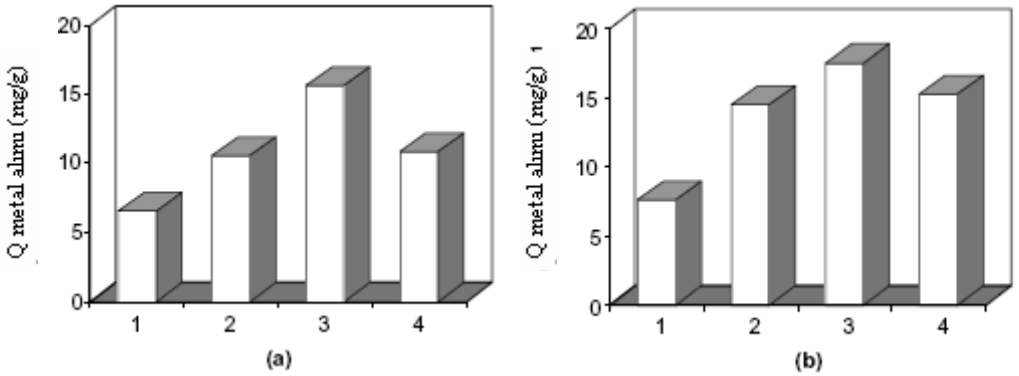
Tüm bu farklı ön işlemlerden geçirilen biyosorbent çözeltileri 4000 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Tüm biyosorbentler 70 Cº'de 12 saat kurumaya bırakılmış ve boyutları küçültülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Ön işleme tabi tutulmuş biyosorbentlerle, ön işlem görmemiş biyokütleler arasındaki biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması amacıyla hamur mayasının direk kullanımı ile elde edilen kontrol numuneleri de hazırlanmıştır.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Cd^{+2} ve Pb^{+2} (1g/l) stok çözeltileri; belli miktar $(CH_3COO)_2Cd.2H_20$ ve $Pb(NO_3)_2$'nin deiyonize su içerisinde çözünmesiyle elde edilmiştir. Biyosorpsiyon çalışması 200 rpm hızında çalışan orbital karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. pH 2-8 aralıklarında çalışılarak pH'sın biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. 0.1 gr granüler biyosorbent 25 mg/l metal içeren 100 ml metal çözeltisine ilave edilerek 30 Cº'de 3 saat karıştırılmıştır. Numuneler 4000 rpm'de 5 dk santrifüjlendikten sonra metal iyon konsantrasyonları ölçümü yapılmıştır.

Sonuçlar

- *S. cerevisiae* hücreleri ile metal alımında farklı ön işlemlerin etkisini araştırmak amacıyla ; ön işlem olarak etanol, kostik ve ısıl işlem seçilmiştir. En yüksek metal alımı Cd için 15.63 mg/g ile ve Pb için 17.49 mg/g ile etanol ile ön işlem görmüş biyosorbent tarafından elde edilmiştir. (Şekil 12)
- NaOH çözeltisi ile ön işlem görmüş ve ısıl işleme tabi tutulmuş biyosorbentlerle metal alımı hemen hemen eşit seviyede olup işlem görmemiş biyokütlenin metal alım kapasitesinden yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Etanol ile en yüksek verimim elde edilişi, biyosorbentin metal bağlayan bölümlerinin artması ile maya hücrelerinin bu bölümlere girişinin artması olarak açıklanmıştır.
- pH'sın etkisi: Pb için pH 2-5 aralıklarında çalışılmıştır. pH'sın 6'dan büyük olduğu değerlerde, kurşun iyonlarının çökelmesinden dolayı biyosorpsiyon gerçekleşmemiştir.
- Max metal alımı Cd için pH 6'da 15.38 mg/g
  Pb için pH 5'de 15.59 mg/g olarak elde edilmiştir.
- pH'sın artmasıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin attığı görülmüştür. Bu da pH'sın izoelektrik noktanın üzerindeki değerlerinde hücre duvarı bileşenlerinin negatif yüklü olması ve karboksil, fosfat, amino gibi iyonik grupların metal katyonları ile reaksiyonuna katkıda bulunmaları olarak açıklanmıştır. pH'sın azalmasıyla hücre duvarı pozitif yüklü olacağından pozitif yüklü metal katyonlarının yüzeye yaklaşmasını engelleyecektir. (Göksunur vd, 2005)



Şekil 12. S. cerevisia biyokütlesi ile (a) Cd(II), (b) Pb(II) alımında farklı parametrelerin etkisi. 1. İşlem görmemiş, 2. Kostikle işlem görmüş, 3. Etanol ile işlem görmüş, 4. Isıl işlem görmüş biyokütle. X= 0.1 g/100 ml, Co= 24 mg/l, pH= 4

3.16. *Mucor rouxii* İle Ağır Metal Gideriminde Ön İşlemin Etkisi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Laboratuvar ortamında 23 Cº'de 125 rpm hızındaki karıştırıcıda koni şeklinde bir kaptaki besi ortamında üretilen *Mucor rouxii* kültürü 3 günlük üreme sürecinin ardından toplanıp, 150µm çaplı elekten geçirilerek boyutu küçültülmüştür. Deiyonize su ile yıkanan canlı biyokütleden (Tip A) alınan 50 gr'lık numuneler Tablo 6'da görüldüğü gibi farklı ön işlemlere tabi tutulmuşlardır.

Her bir ön işlemden sonra bol su ile yıkanan biyokütleler, 60 Cº'de 24 saat kurutulmuştur. Ön işleme tabi tutulan bazı biyokütleler; ardından otoklava konularak cansızlaştırılmıştır. Analizler hem canlı hem de cansız biyokütleler ile yapılmıştır.

Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmaları için gerekli olan Pb^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2} çözeltileri; $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)2.4H_20$, $Ni(NO_3)2.6H_2O$, $Zn(NO_3)2.6H_2O$ stok çözeltileri kullanılarak ayrı ayrı hazırlanmıştır. Çözeltiler, başlangıç metal konsantrasyonu 10 mg/l ve pH 5 olacak şekilde distile su ile hazırlanmıştır. Her bir çözeltiye belli miktarlarda biyokütle ilave edilerek; çözeltiler 125 rpm'de çalışabilen bir çalkalayıcıda 15 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu temas süresinin ardından karışım, 0.45µm boyutundaki filtreden süzülerek metal konsantrasyonları analizleri gerçekleştirilmiştir. (Yan vd, 2000)

Sonuçlar

- NaOH ile ön işleme tabi tutulan M.rouxii biyokütlesinin hücre duvarlarının parçalanarak polisakkarit gibi metal bağlama kapasitesine sahip polimerlerin açığa çıkmasına neden olmuştur. Bu da alkal bir ön işleme tabi tutulan mikroorganizmaların biyosorpsiyon kapasitesini artırmıştır. (Şekil 13)
- Asit ile ön işleme tabi tutulan mikroorganizmaların biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu da biyokütleye bağlanan H^+ iyonlarının olaydan sorumlu olduğunu gösterir. Biyokütlenin yüzeyinin polimerik yapısı negatif yüklü olmasına rağmen asit ile ön işlemden geçirildikten sonra üzerinde fazla miktarda H^+ iyonları taşıyan biyokütlenin elektronegativitesi azalarak biyosorpsiyon kapasitesinin azalmasına yol açmıştır.

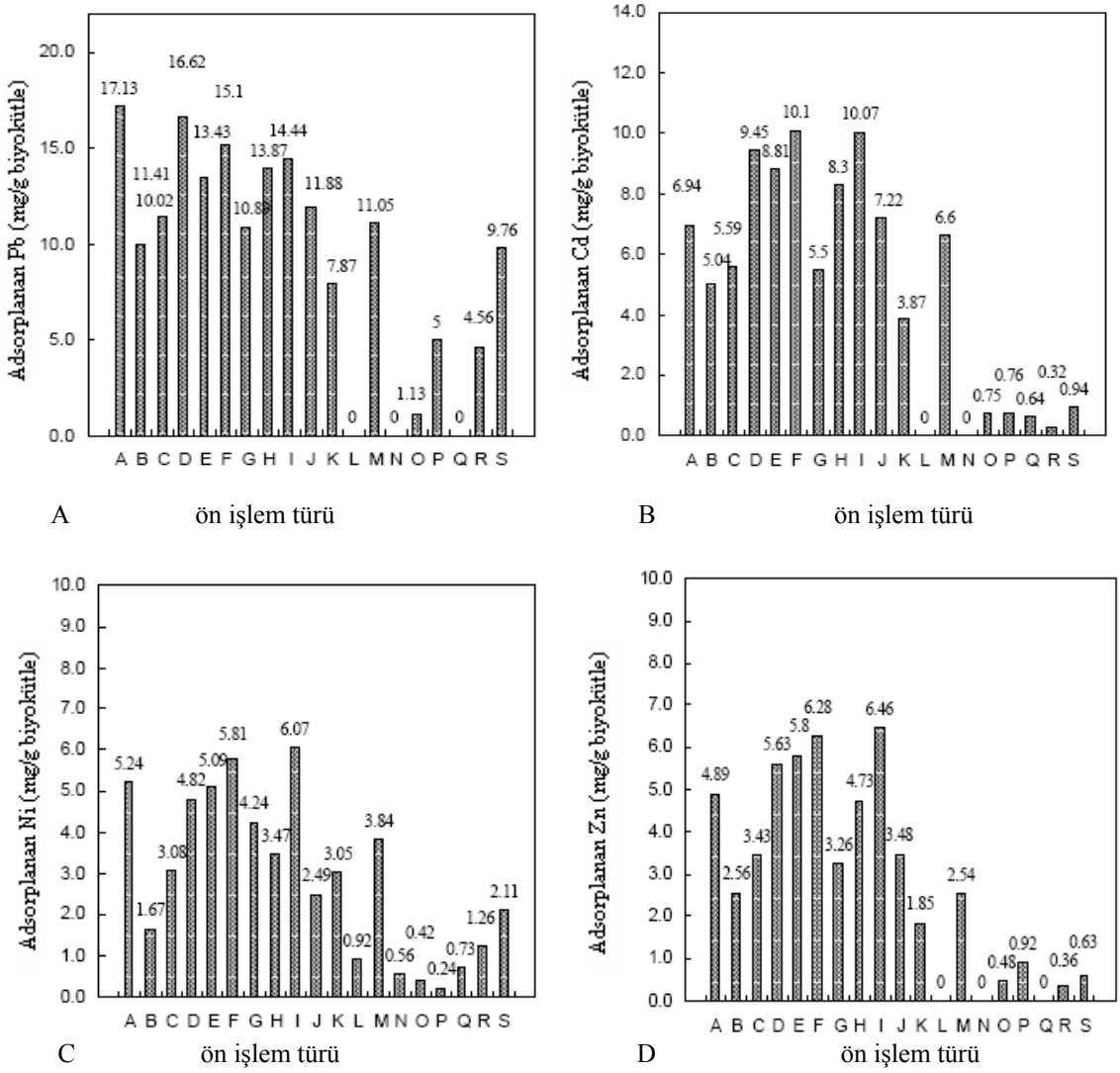
Biyokütlenin elektronegativitesi ile metal katyonlarının adsorpsiyonu arasında doğru orantı vardır.

- Her bir ön işlemden sonra belli bir miktar biyokütle kaybı olmuştur. Özellikle NaOH ile ön işlemle ve otoklavlanarak ısıya tabi tutulan biyokütlelerde % 63 oranında bir kütle kaybı meydana gelmiştir.
- Otoklava tabi tutulan biyokütleler hariç, asit ve baz çözeltileriyle yıkanarak ön işlemden geçirilen biyokütlelerin hala canlı olduğu görülmüştür. Ölü hücreler kullanılacaksa biyosorpsiyon kapasitesini artırmak için alkali ile ön işleme gerek olduğu belirtilmiştir.

Tablo 6: M.rouxii biyokütlesine uygulanan ön işlemler

Tip	Çözelti (500 ml)	Zaman (dk)	Otoklav	Tip	Çözelti (500 ml)	Zaman (dk)	Otoklav
B		30	√	K	0.2N NaCl	30	X
C	0.5N NaOH at 100°C	15	X	L	0.1N $(NH_4)_2S_2O_8$	30	X
D	0.5N NaOH	30	√	M	50% (vol/vol) C_2H_6SO	30	X
E	0.2N NaOH	30	√	N	0.05N Na_2HPO_4	30	X
F	0.05N Na_2CO_3	30	√	O	0.05N H_2SO_4	180	X
G	0.05N Na_2CO_3	30	X	P	0.1N HCl	180	X
H	0.1N $NaHCO_3$	30	X	Q	0.1N $HClO_4$	30	X
I	Detergent (2.5 g)	30	X	R	10% (vol/vol) $C_2H_4O_2$	180	X
J	1% (w) CaCl	30	√	S	10% (vol/vol) H_3PO_4	30	X

30 dk ,121 C'de, 18 psi de otoklavlanmıştır. √= otoklavlanmış, X= otoklavlanmamış



Şekil 13: Biyokütleye uygulanan ön işlemlerin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi

3.17. Papaya İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Kesilmiş yaşlı papaya ağaçlarının gövdesinden elde edilen biyokütleler, üzerlerindeki ağaç kabuklarından arındırılarak 2cmx2cm boyutlarında kesilmiştir. 30 dk su içerisinde bekletilen parçalar musluk suyunda iyice yıkanmıştır. Daha sonra distile su içersinde 2-3 saat bırakılmış ve su 3-4 kez değiştirilmiştir. Yıkanmış odun parçaları 0.05-0.2 mm çapında 2.5 mm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. 80 Cº'de kurutulduktan sonra biyokütle kullanıma hazır hale getirilmiştir.

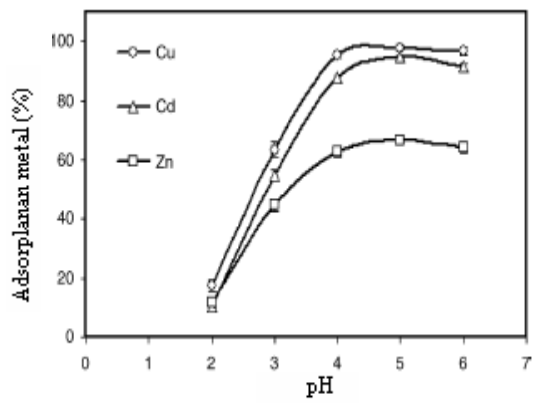
Biyosorpsiyon ortamının hazırlanması: Cd(II), Cu(II), Zn(II) için ayrı ayrı 1000 mg/l konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmış ve çalışmalarda kullanılmak üzere istenilen konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmışlardır . Çözeltilerin pH'sı 5'e ayarlanarak her bir çalışma için yeni hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır. 250 ml'lik şişelerde 100 ml 10 mg/l'lik metal çözeltisi ve 10 g/l papaya ağacı parçaları karıştırılmıştır. 100 rpm hızında 60 dk karıştırılan karışımdan 5-180 dk arasında çeşitli periyotlarla numuneler alınarak adsorplanan metal konsantrasyonu ölçülmüştür. Çözeltinin pH'sı 2-6 arasında ayarlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Yine 5-300 mg/l arasında değişen metal konsantrasyonlarında ve 0.5-20 g/l arasında değişen değerlerde biyokütleler kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. Metal içeren biyokütle deiyonize su ile yıkanıp, 0.1 N HCl ile 60 dk desorbe edilmiştir. Desorpsiyon 10 dk'da tamamlanmış ve biyokütle bundan sonraki sorpsiyon-desorpsiyon çemberinde 5 kere daha kullanılmıştır. (Saeed vd, 2005)

Sonuçlar

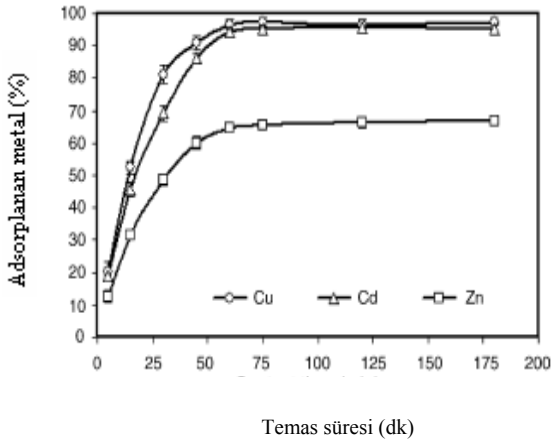
- pH 2'de biyosorpsiyon kapasitesinin Cu için % 17.3, Cd için % 10.3 ve Zn için % 11.6 olduğu ; bunun da çözeltideki H^+ iyonları ile metal iyonlarının biyokütleye bağlanmada rekabet göstermesinden kaynaklandığı görülmüştür. (Şekil14.1)
- pH 3-4 arasında adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış olmuş ve pH 4'de Cu^{+2} için % 95.5, Cd^{+2} için % 87.7, Zn^{+2} için % 62.7 verim elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış, metal iyonları ile protonlar arasındaki rekabetin azalması ve

pozitif yüklü yüzey yükünün azalarak metal iyonları ile yüzey arasındaki elektrostatik kuvvetlerin artması olarak açıklanmıştır.

- pH 5'te Cu % 97.3,Cd % 95.3,Zn % 66.6'ya ulaşmıştır. Çözeltinin pH'sı 6'ya yükseltildiğinde tüm metallerin biyosorpsiyonu azalmış ve bu da yüksek pH'da metal çözünürlüğünün azalmasından kaynaklanabileceği şeklinde açıklamıştır.
- Temas süresinin biyosorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak üzere pH 5'de 10 mg/l metal çözeltisi ile 5 g/l biyokütle ile çalışılmıştır. 3 metal için de ilk 30 dk'da hızlı sorpsiyon elde edilmiştir ve ilk 30 dk sonunda; Cu^{+2} % 84, Cd^{+2} % 72 ve Zn^{+2} % 75 60 dk sonunda; Cu^{+2} % 97.2, Cd^{+2} % 95.4, Zn^{+2} % 66.6 ve 180 dk sonunda; Cu^{+2} % 97.2, Cd^{+2} % 95.4, Zn^{+2} % 66.8 olarak elde edilmiştir. (Şekil 14.2)
- 3 metal için de farklı oranlarda metal alım kapasitesinin olması; Metallerin iyonik boyutlarının farklı olması, metal yapısının ve aktif grupların dağılımı, metal iyonları ve biyosorbent arasındaki etkileşimin farklı olması olarak açıklanmıştır. Hızlı metal alımı papaya biyokütlesinin geniş yüzey alanına sahip, gözenekli ve ağlı yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- Kullanılan biyokütle 0.5-20 g/l arasında değişmiştir. 10 mg/l metal çözeltisi ve 5 g/l biyokütle ile yapılan çalışmalarda pH 5'de 60 dk'lık temas süresi sonunda Cu^{+2} % 97.8, Cd^{+2} % 94.9, Zn^{+2} % 66.8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 14.1: Başlangıç pH'sının metal adsorpsiyon hızına etkisi (Co= 10 mg/l, Xo= 5 g/l, 100 rpm, 60 dk)



Şekil 14.2: Temas süresinin metal adsorpsiyon hızına etkisi (Co= 10 mg/l, Xo= 5 g/l, 100 rpm, 60 dk)

3.18. *Ulva reticulata* Adlı Yeşil Alg İle Sulu Çözeltilerden Bakır Giderimi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Hindistan Mandapam'dan elde edilen *Ulva reticulata* adlı yeşil alg biyokütlesi, güneşte kurutulduktan sonra 1-3 mm boyutlarında kesilerek boyutu küçültülmüştür. Ardından distile su ile yıkanarak filtrelenen algler; bir gece boyunca 60 Cº'de kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

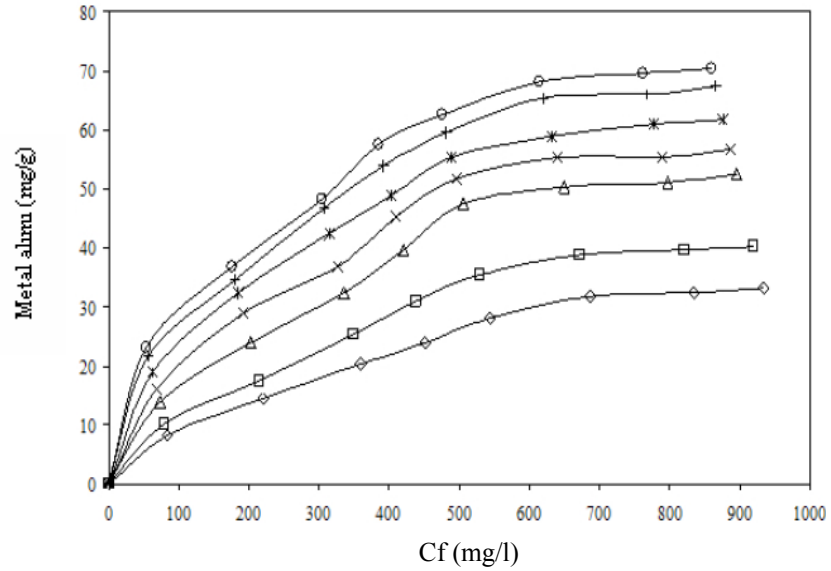
Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Cu^{+2} iyonları içeren çözelti, bakır sülfat tuzunun distile su içerisinde çözünmesiyle elde edilmiştir. Biyosorpsiyon çalışmaları, farklı konsantrasyonlarında bakır içeren 100 ml'lik çözeltilerin 250 ml'lik erlenmayerde 150 rpm hızındaki orbital karıştırıcıda karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

0.2 gr *U. reticulata* biyokütlesi ile 6 saatlk bir temas süresi sonunda karışım 2000 rpm'de 10 dk santrifüjlenerek biyokütle ayrıldıktan sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu ölçülmüştür. Biyosorpsiyon çalışmasından sonra metal yüklü biyokütle, 0.1 M HCl, 0.1 M H_2SO_4 , 0.1 M HNO_3 VE 0.1 M $CaCl_2$ ile 250 ml'lik erlenmayerde 3 saat boyunca 150 rpm'de karıştırılarak, desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çalışması sonrasında biyokütle distile su ile yıkanarak filtrelenmiş ve yine bir gece boyunca 60 Cº'de kurutulmuştur. Biyokütle kaybı hesaplanarak, aynı biyokütle diğer sorpsiyon çalışmalarında da tekrar kullanılmıştır. (Vijayaraghavan vd, 2004)

Sonuçlar

- *U.reticulata* ile bakır gideriminde çözeltinin başlangıç pH değerinin çok önemli bir faktör olduğu görülmüştür. pH'sın 2'den düşük seviyedeki değerlerinde neredeyse hiç bakır alımı gerçekleşmemiştir. Olası bir bakır hidroksit çökelmesini engellemek için pH 6'nın üzerindeki değerlerinde çalışılmamıştır. Bakır alımı, yükselen pH'la artış göstermiş ve pH 5.5 'da maximuma ulaşarak daha yüksek pH'larda yine düşüş göstermiştir. (Şekil 15)

- *U.reticulata* ile bakır sorpsiyonu 74.63 mg/g olup diğer biyosorbentlerle karşılaştırıldığında daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür.
- Çalışmalar 250-1000 mg/l arasında değişen bakır başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. pH 5.5 'da metal başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan miktar 36.71 mg/g'dan 70.28 mg/g'a kadar yükselmiştir.
- Bakır yüklü biyokütlenin 0.1 M $CaCl_2$, 0.1 M HCl, 0.1 M H_2SO_4 ve 0.1 M HNO_3 gibi farklı çözeltilerle teması sağlanarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve sonuç olarak 0.1 M $CaCl_2$ ile pH 3'de yapılan çalışmadan maximum desorpsiyon performansı elde edilmiştir. Bakır yüklü biyokütle, mineral asit ile yıkanmasının ardından bünyesine aldığı tüm metalleri serbest bırakmakla birlikte kırılgan bir yapıya sahip olmuş ve orijinal rengini kaybetmiştir. Desorpsiyondan sonra % 35'den fazla bir biyokütle kaybı söz konusu olmuştur. Bu biyokütle 3 biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde daha kullanılmış fakat 3. döngüde *U. reticulata*'nın sorpsiyonun kapasitesinin % 13.2'lere düştüğü görülmüştür.



Şekil 15: Ulva reticulata biyokütlesi ile Cu(II) alımında pH'sın etkisi
Xo= 2 g/l, başlangıç pH (◊), pH3 (□), pH 3.5 (▲), pH 4 (X), pH 4.5 (ж)
pH5 (o), pH 5.5 (+)

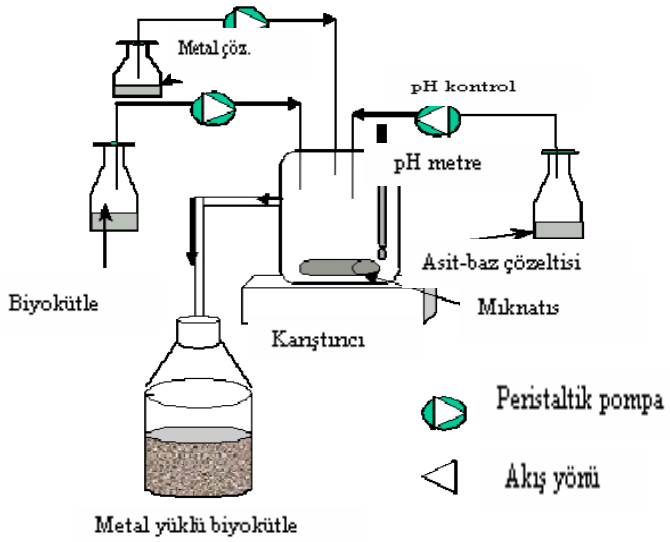
Tablo 7: Farklı biyosorbentlerle Cu(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Biosorbent	**Q_{max} (mg/g)**
Desulfovibrio desulfuricans (Chen et al. 2000)	16.7
Ganoderma lucidum (Muraleedharan et al. 1995)	24
Sargassum filipendula (Davis et al. 2000)	56
Sargassum fluitans (Davis et al. 2000)	51
Sargassum vulgare (Davis et al. 2000)	59
Ulva reticulata (This study)	74.63

3.19. *Pseudomonas sp.* İle Atıksulardan Ağır Metal Adsorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Mısır'da Batı Alexandra bölgesinde bulunan bir evsel atıksu artıma tesisinden elde edilen ve farklı metal iyonlarına karşı dayanıklı, akümülasyon yeteneğine sahip 4 *Pseudomonas* türü kullanılmıştır. 20 ml steril Casamino asit içeren bir erlenmayerde 200 rpm'de 30 Cº'de inkübasyona tabi tutulan biyokütle kültürleri, üretildikten sonra 7959 rpm'de 15 dk santrifüjlenerek distile su ile 2 kere yıkanıp 5 g/l konsantrasyonunda olacak şekilde deiyonize su içerisine ilave edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan metal çözeltileri; her bir metal konsantrasyonu 1.0, 2.0, 5.0, 10 mmol/l olacak şekilde $CuCl_2$, $CdCl_2$, $NiSO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$ tuzlarının deiyonize su içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Biyosorpsiyonun gerçekleştirildiği çalışma ortamı Şekil 16'da görüldüğü gibi hazırlanmıştır. (Hussein vd, 2004)



Şekil 16: Ağır metal ekstraksiyonu için çalışma ortamının hazırlanması

Sonuçlar

- Farklı *pseudomonas* türleri ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında çözeltiden metal alımı ilk 10 dk'da çok hızlı gerçekleşmiş ve bundan sonra hemen hemen hiç metal bağlamasının gerçekleşmediği görülmüştür. Çoklu metal sistemlerinde biyosorpsiyon veriminin tekli sistemlere nazaran daha az olduğu görülmüştür.
- Pseudemonas türlerine bağlanabilen Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının sırasıyla 500-556 mg/g biyokütle ; Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının 163.93-111.11 mg/g biyokütle olduğu tespit edilmiştir.
- Biyokütleye bağlanabilen Cr(VI) miktarı maximum % 38 olmakla birlikte; Cr(VI) varlığında Cu(II) giderimi %50-93 arasında seyrederek max % 93'e ulaşmıştır.
- Çoklu metal sistemlerinde biyosorpsiyon veriminin, tekli sistemlere göre daha az olduğu görülmüştür.

3.20. *Sargassum sp.* Biyokütlesi İle Krom(III) Biyosorpsiyonu

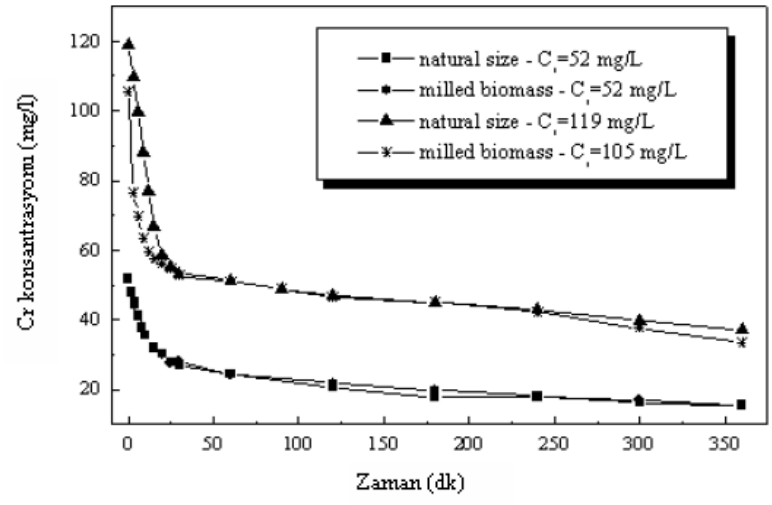
Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Kahverengi alglerden olan *Sargassum sp*. Brezilya kıyılarından elde edildikten sonra distile su ile yıkanıp, 60 Cº'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Çalışmalar, biyokütlelerin doğal boyutlarında ve boyutu küçültülerek iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş doğal biyokütle kesilip süzgeçten geçirildikten sonra ortalama 0.625 mm çapında partiküllere ayrılmıştır.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: $CrK(SO_4)_2 12H_2O$ deiyonize su içersinde çözülerek farklı metal konsantrasyonlarında krom çözeltileri hazırlanmıştır. Temas süresini belirlemek üzere 1 L metal çözeltisi ve yaklaşık 1 gr kuru biyokütle; orbital karıştırıcıda 30 Cº'de karıştırılmıştır. 1 ml'lik numuneler belli zaman aralıklarıyla alınarak, membran filtreden (0.45 µm boyutunda) geçirilmiş ve ardından Atomik Absorbsiyon Spektrometre ile krom analizi gerçekleştirilmiştir. Böylece dengeye ulaşmak için gerekli sürenin 6 saat olduğu tespit edilmiştir.

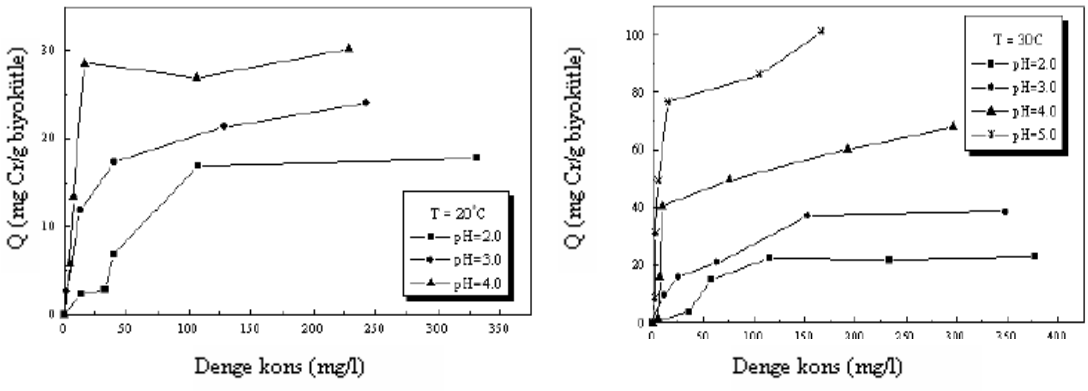
Biyosorpsiyon çalışması ise (0.1-0.25 gr) öğütülmüş biyokütle ile 50 ml metal çözeltisinin 125 ml'lik erlenmayerde 6 saat boyunca karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar pH:2, pH:3, pH:4 değerlerinde 20, 30, 40 Cº'lerde gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra (6 saat sonra) çözelti ile biyokütle membran filtre kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. (Cossich vd, 2002)

Sonuçlar

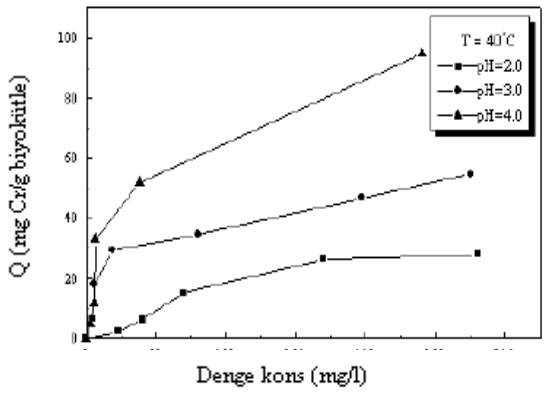
- Biyokütle boyutunun krom biyosorpsiyon hızını ve kapasitesini etkilemediği görülmüştür. Bu da sorbentin boyutunun metal alımı üzerindeki etkisinin biyokütle tipine ve metal iyonunun fonksiyonunna bağlı olduğunu göstermektedir. (Şekil 17.1)
- Metali biyokütleye bağlayan gruplardan olan karboksil ve sülfat grupları asit olduklarından metal bağlama oranı pH ile doğru orantılıdır. pH 3.5-5.5 arasında bu grupların yüzeyleri negatif yüklüdür ve katyonik türlerle bu yüzeyler arasındaki elektrostatik etkileşim metal biyosorpsiyonu etkilemektedir.
- 30-40 Cº arasında yapılan sorpsiyon çalışmalarında tüm sıcaklıklar için pH 4'de yüksek verim elde edilmiştir. (Şekil 17.2)
- Krom'un 200 mg/l'den daha büyük başlangıç konsantrasyonlarında ilk 1 saatten sonra pH değerinin azaldığı görülmüştür. Bu da kromun kimyasal yapısıyla bağlantılı bir durum olarak açıklanmıştır. Krom suda hidroliz ve kompleksleşme reaksiyonlarına uğrar ve hidroliz sonucu açığa çıkan divalent katyonlar ($Cr(OH)^{+2}$) ve protonlar krom çözeltisinin asiditesini arttırır.
- İnaktif *Sargassum sp* algi ile Cr alımı çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve ilk 10 dk'da % 60 verim elde edilmiştir.



Şekil 17.1: Sargassum sp. biyokütlesi ile Cr(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun etkisi



(a) (b)



(c)

Şekil 17.2: Sargassum sp. biyokütlesi ile Cr(II) biyosorpsiyonunda pH'sın etkisi
(a) Sıcaklık 20º C (b) Sıcaklık 30 ºC (c) Sıcaklık 40 ºC

3.21. *Staphylococcus saprophyticus* İle Endüstriyel Atıksulardan Krom, Kurşun, Bakır Giderimi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Topraktan elde edilen bir bakteri türü olan *S. saprophyticus*; 4.0 g/l D(+) glukoz monohidrat, 0.8 g/l KH_2PO_4, 4g/l $(NH_4)_2$ SO_4, 0.1g/l NaH_2PO_4, 0.2g/l $MgSO_47H_2O$, 4g/l maya ekstraktı, 0.1 g/l $CaSO_4H_2O$, 4g/l pepton, 4g/l nitrüent, 0.1 g/l $FeCl_36H_20$, 0.1 g/l $Na_2MO_42H_2O$ içeren besi ortamında üretilmiştir. Üretilen biyokütle 27 Cº'de 150 rpm'de 40-48 saat boyunca Oxoid ile inkübasyona tabi tutulmuş daha sonra 5000 rpm'de santrifüjlenerek 50 Cº'de kurutulmuştur. (İlhan vd, 2004)

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere stok metal çözeltilerinden,100 mg/l Cr^{+6}, 150 mg/l Pb^{+2} ve 100 mg/l Cu^{+2} içeren 100 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilere 4'er gr mikroorganizma eklenerek karışımlar 150 rpm'de karıştırılmıştır. Belli zaman aralıklarıyla alınan numuneler santrifüjlenerek metal adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar

- En yüksek Cr^{+6} biyosorpsiyonu; pH 2'de 27 Cº'de 193.66 mg/l metal başlangıç konsantrasyonunda; En yüksek Pb^{+2} biyosorpsiyonu pH 4-5 arasında 27 Cº'de 100-150 mg/l metal başlangıç konsntrasyonunda; en yüksek Cu^{+2} biyosorpsiyonu pH 3-5 arasında 27 Cº'de 105 mg/l metal başlangıç konsantrasyonunda elde edilmiştir. (Tablo 8.2)
- Optimum şartlarda en yüksek metal alımı % 100 ile Pb^{+2} iyonları için gerçekleşmiştir. (Tablo 8.1)
- *S. saprophyticus* Gram pozitif bir bakteri olup, hücre duvarlarında bulunan glutamik asitin karboksil grupları metal bağlamada rol alan bölümüdür. Tek metal türü içeren çözeltilerden *S. Saprophyticus* ile metal alımı Pb^{+2} için % 100, Cr^{+2} için % 24.2, Cu^{+2} için % 14. 5 olurken; bu metallerin her birini içeren multi metal çözeltisinden metal alımı Pb^{+2} için % 100, Cr^{+2} için % 25, Cu^{+2} için % 24 olarak tespit edilmiştir. (Tablo 8.3) Bu da *S.saprophyticus* 'un değişik konsantrasyonlarda kurşun iyonu içeren atıksuların arıtılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda yüksek

konsantrasyonda Cr elementi içeren atıksuların arıtılmasında *S. saprophyticus* biyokütlesinin kullanılmasının başarılı sonuçlar vereceği söylenebilir.

Tablo 8.1 : Başlangıç konsantrasyonunun (Co) Cr^{+6}, Pb^{+2}, Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonuna etkisi

PH	Adsorp Cr^{+6}(mg/l)	%	PH	Adsorp Pb^{+2}(mg/l)	%	PH	Adsorp Cu^{+2}(mg/l)	%
1.1	29.93	31	3.5	100	**100**	3.0	23.02	24
1.5	39.92	41	4.0	100	**100**	3.5	29.04	30
2.0	42.26	44	4.5	100	**100**	4.0	20.00	21
2.5	29.93	31	5.0	100	**100**	4.5	28.35	29
						5.0	29.04	30

T:27C, 20 g yaş biyokütle/L, Cr^{+6} başl. kons: 96.83 mg/l, Pb^{+2} başl kons: 100 mg/l, Cu^{+2} başl. kons:70 mg/l

Tablo 8.2 : Optimum şartlarda Cr^{+6}, Pb^{+2}, Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonu

iyon türü	sıcaklık	pH	Konsantrasyon(mg/l)
Cr^{+6}	27	2	193.66
Pb^{+2}	27	4.5	100-150
Cu^{+2}	27	3.5	105

Tablo 8.3: S.saprophyticus biyokütlesi nin çeşitli metal iyonlarını içeren endüstriyel atıksulardan Cr^{+6}, Pb^{+2}, Cu^{+2} giderim kapasitesi

		Metal kons(mg/l)	pH	Sıcaklık (C)	Zaman (saat)	Adsorplanan metal(mg/l)	Biyosorpsiyon (%)
Cr^{+6}		21.27	2.0	27	3	5.16	24.19
Pb^{+2}		0.17	4.5	27	4	0.17	**100**
Cu^{+2}		5.58	3.5	27	2	0.81	14.5
karışım	Cr^{+6}	12.59	3.3	27	4	3.12	25
	Pb^{+2}	0.47	3.3	27	4	0.47	**100**
	Cu^{+2}	1.47	3.3	27	4	0.35	23.8

3.22. Ön İşlem Görmüş Fungal Biyokütleler İle Pb^{+2} Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmasında kullanılmak üzere topraktan elde edilen *Aspergiluus versicolor, Metarrhizium anisopliae var. Anisopliae, Penicilium verrucosum* fungal biyokütleleri; patates dekstroz besi ortamına alınmıştır. Biyokütle üretimi için 100 ml sıvı medium (M1) 25 Cº'de 130 rpm hızındaki bir orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır.

M1'in g/l'deki içeriği: Sucrose,20
Bacto peptone,5
Neopeptone,5
KH_2PO_4,1
$NaNO_3$,1
$MGSO_4 7H_2O$, 0.5

24 saatlik inkübasyondan sonra ml'lilk kültür 100 ml'lik M1 mediumuna transfer edilmiştir. Kültürler 25 Cº'de 130 rpm'de 1 hafta karıştırılarak yetiştirildikten sonra filtrasyon ile ayrılan fungal biyokütleler deiyonize su ile yıkanmıştır.

Biyokütleye uygulanan ön işlemler:

30 gr'lık ıslak biyokütle (Atipi) 9 farklı şekilde ön işleme tabi tutulmuştur:

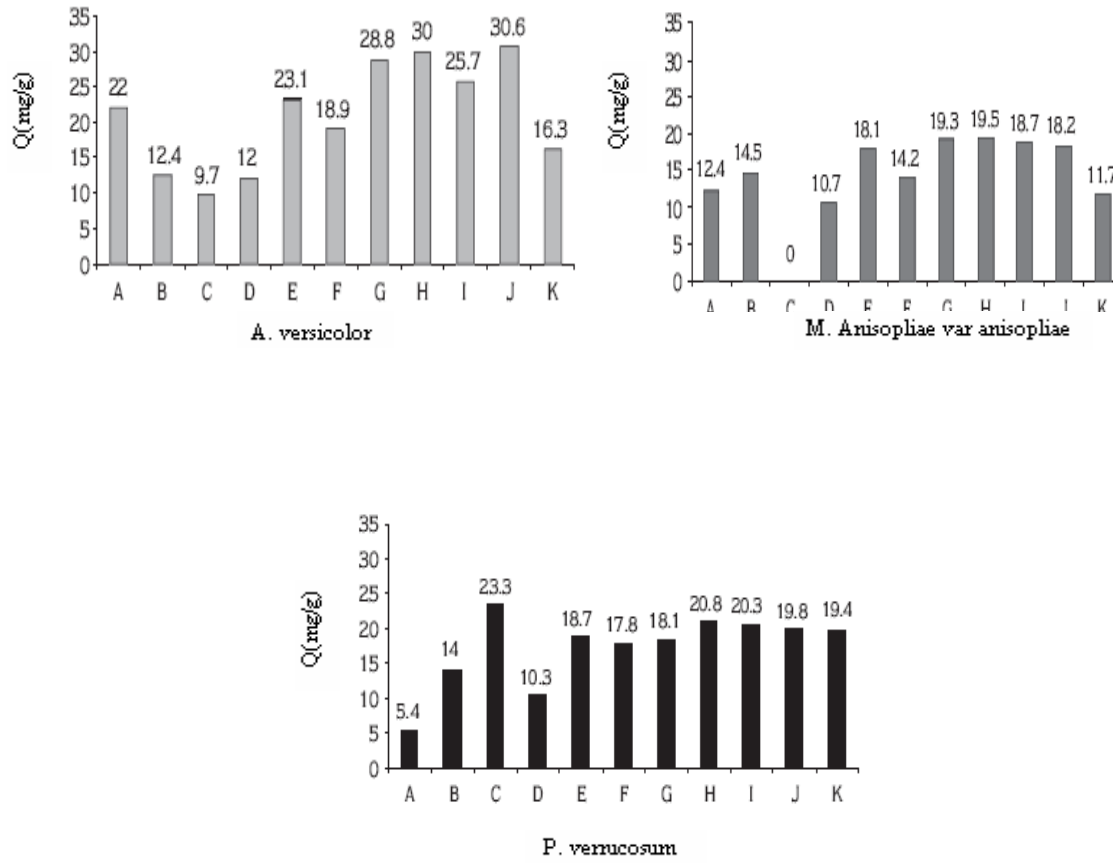
- 60 Cº'de 12 saat kurutulmuştur (B tipi)
- 15 dk 121 Cº'de 15 psi'de otoklavlanmıştır (C tipi)
- 15 dk 500 ml 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisinde kaynatılmıştır.(D tipi)
- 15 dk 500 m l % 15 formaldehit çözeltisinde kaynatıldı (E tipi)
- 15 dk 200 ml % 10 asetik asit çözeltisinde kaynatılmıştır (F tipi)
- 15 dk 500 ml % 2'lik gluteraldehit çözeltisinde kaynatılmıştır. (G tipi)
- 15 dk 300 ml % 10 hidrojen peroksit çözeltisinde kaynatılmıştır. (H tipi)
- 15 dk 2.5 gr ticari çamaşır deterjanı içeren 500 ml su içerisinde kaynatılmıştır.(I tipi)
- 15 dk 200 ml % 50 dimetil sülfoksit çözeltisinde kaynatılmıştır. (J tipi)
- 15 dk 200 ml % 10 fosforik asit çözeltisinde kaynatılmıştır.(K tipi)

Her bir kimyasal işlemden sonra biyokütleler bol miktarda deiyonize su ile yıkanarak 60 Cº'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Sodyum hidroksit ile ön işleme tabii tutulan biyokütle, çözeltinin pH'sı 6.8- 7.2 olacak şekilde deiyonize su ile yıkanmıştır.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmaları, $Pb(NO_3)$'nin distile su içersinde çözülmesiyle elde edilen ve Pb^{+2} içeren çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Pb^{+2} konsantrasyonu 100 mg/l olan çözeltiye 0.15 gr kuru biyokütle ilave edilerek, karışım 130 rpm'de 180 dk karıştırıldıktan sonra filtrasyon ile biyokütle çözeltiden ayrılmış ve metal analizleri gerçekleştirilmiştir. (Çabuk vd, 2005)

Sonuçlar

- *A.versicolor* biyokütlesine kıyasla dimetil sülfoksit, hidrojen peroksit ve gluteraldehitle işlem görmüş biyokütlelerin Pb^{+2} biyosorpsiyonunda artma olduğu bulunmuştur. Hidrojen peroksit, gluteraldehit, ticari çamaşır deterjanı, dimetil sülfoksit ve formaldehit ile ön işlem görmüş *M. anisoplia var. anisopliae* biyokütleleri canlı biyokütleye oranla önemli derecede Pb^{+2} biyosorpsiyonunu arttırmıştır. (Şekil 18)
- *P. verrocosum'a* uygulanan tüm işlemler canlı biyokütleye kıyasla Pb^{+2} biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. En fazla biyosorpsiyon kapasitesi dimetil sülfoksitle ön işlem görmüş *A. versicolor* ile 30.6 mg/g olarak bulunmuştur.
- Kimyasal ön işlem görmüş biyosorbentler ile daha yüksek verim alınmasının sebebi hücre duvarında bulunan metal bağlayan bölgelerin ortaya çıkması ya da hücre duvarı bileşenlerinin kimyasal modifikasyonu olarak açıklanabilir.
- Isıl işlem ve otoklavla ön işlem görmüş biyokütlelerin biyosorpsiyon kapasitelerinin azalması hücre içi alım kaybından kaynaklanıyor olabilir.
- Sulu çözeltilerden Pb^{+2} giderimi için sülfoksit ile ön işlem görmüş *A. versicolor* biyokütlesinn kullanılması avantajlı olabilir.



Şekil 18: Canlı ve ön işlem görmüş biyokütleler ile Pb(II) giderimi
A: canlı, B: ısıtılmış, C: asetik asit, D: NaOH, E: formaldehit,
F: asetik asit, G: gluteralddehit, H: H2O, I: deterjan, K:σ-fosforik asit

3.23. Fe^{+2} İyonlarının *Saccharomyces cerevisia* İmmobilize Edilmiş Ponza Taşı İle Adsorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Litresinde 3 g malt özütü , 3 g maya özütü , 10 g glikoz , 5 g pepton , 15 g agar içeren sulu çözeltiler hazırlanıp otoklavda 120 Cº'de 30 dakika sterilize edildikten sonra petri kaplarına dökülmüş ve katılaşmaya bırakılarak *Saccharomyces cerevisiae*'nın aşılanacağı katı ortam hazırlanmıştır. Hazırlanan katı ortama sterilize platin tel ile *Saccharomyces cerevisiae* aşılanarak 30 Cº'lik bir ortamda büyümeye bırakılmıştır. Sıvı besi ortamını hazırlamak için 0,6 g malt özütü, 0,6 g maya özütü, 2 g glikoz ve 1g pepton damıtık deiyonize suda çözülerek hacim aynı su ile 200 ml'ye tamamlanmış ve otoklavda 120 Cº'de 30 dakika sterilize edilmiştir. Daha sonra katı besi ortamında büyüyen *Saccharomyces cerevisiae* steril platin tel ile sıvı besi ortama aşılanmış ve çalkalamalı karıştırıcıda 30 Cº'de 24 saat büyümeye bırakılmıştır Deney kültürünü hazırlamak amacıyla aynı sıvı besi ortamdan 200 ml'lik bir seri sıvı besi ortamı hazırlanmıştır. Sterilize edildikten sonra başlangıç kültüründen her bir sıvı besi ortamına ayrı ayrı 10 ml aşılama yapılmış ve çalkalamalı karıştırıcıda 30 Cº'de 24 saat büyümeye bırakılmıştır. Deney kültürü ortamında büyümesi tamamlanan *Saccharomyces cerevisiae* 0,45 μm nitroselüloz filtre kağıdı ile süzülerek sıvıdan ayrılmışve damıtık deiyonize su ile yıkanmıştır. 0,1 M HCl çözeltisi ile karıştırılarak mikroorganizmaların ölmesi sağlanmıştır. 10 dakika bekletildikten sonra tekrar 0,45 μm nitroselüloz filtre kağıdı ile süzülmüştür. Damıtık deiyonize su ile birkaç kez yıkanıp süzüldükten sonra kurutulmuştur.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Hazırlanan 1000 μg/ml derişimindeki stok demir(II) çözeltisinden, diğer demir (II) çözeltileri seyreltme yolu ile hazırlanmıştır. Destek maddesi olarak kullanılan ponza taşı, SiO_2 (%60–75), Al_2O_3 (%13–15), Fe_2O_3 (%1–4), Na_2O (%2–5), K_2O (%3–4), CaO(%1–2), MgO(%1–2) kimyasal bileşimine sahiptir.

*Saccharomyces cerevisiae'*nın immobilizaysonu**:** 2 g öğütülmüş (300μm - 600μm çapında) ponza taşı ile hazırlanan 150 mg ölü ve kuru *Saccharomyces cerevisiae*

karıştırılmıştır. Karışım 2 mL damıtık deiyonize su ile tekrar karıştırılmış ve 105 Cº'de 20 dakika süre ile kurutulmuştur. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak suyu tamamen giderilmiştir. Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça (yaklaşık 1cm yüksekliğinde) cam pamuğu yerleştirilmiştir. Cam pamuğunun üzerine mikroorganizma immobilize edilmiş ponza taşından 0,5 g yerleştirilmiştir. Kolondan önce 0,1M HCl çözeltisi geçirilmiştir. Daha sonra kolon birkaç kez damıtık deiyonize su ile yıkanmıştır. 0.1 M NH_3 ve 0.1 M HCl çözeltileri ile pH'sı çalışılan değerlere ayarlanmış sulu çözeltiler kullanılarak şartlandırılmıştır. UV-visible spektrofotometresi ile Fe^{+2} tayini yapılmıştır. (Lale vd, 2005)

Sonuçlar

- *Saccharomyces cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşında maksimum adsorpsiyonun sağlandığı pH değerini bulmak amacıyla Fe^{+2} iyonu için derişimleri 10 µg/mL olan 50mL hacminde pH'lar 2-8 aralığında olacak şekilde bir seri çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler dolgu maddesi mikroorganizma immobilize edilmiş ponza taşı kullanılan kolondan akış hızı 2 ml/dk olacak şekilde geçirilmiştir. Numunelerdeki Fe^{+2} iyonu uv-visible spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. *Saccharomyces cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşına adsorplanan Fe^{+2} miktarının ortamın pH'sına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Bu da metabolizmadan bağımsız olarak gerçekleşen biyosorpsiyonun pH'nın bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Düşük pH değerlerinde metal iyonlarının bağlandığı uçlar protonlar tarafından doldurulmaktadır. Ortamın pH'sı arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyonu da artmaktadır. Bu değer pH = 5'te maksimuma ulaşmaktadır. Metaller hücre duvarındaki biyopolimerlerde bulunan fonksiyonel gruplara protonlarla yer değiştirerek bağlanırlar. Ortam bazikleştiğinde ise metal adsorpsiyonu azalmaktadır. Bazik ortamda Fe^{+2} nin iyonik ve iyonik olmayan hidroksit kompleksleri oluşması adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır.
- *Saccharomyces cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşında, Fe^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini araştırmak amacıyla optimum pH'da derişimleri 10, 20, 40, 60, 80, 100 µg/mL olan 50 mL hacmindeki Fe^{+2} çözeltileri hazırlanmıştır. Başlangıç derişiminin artmasına bağlı olarak Fe^{+2} iyonu adsorpsiyonu belirli bir değere kadar artmıştır. Fe^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunun 60 µg/mL başlangıç

değerine kadar arttığı, bu değerden sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu başlangıç derişiminde adsorplanan maksimum Fe^{+2} miktarı 1,81 mg/g adsorban olarak bulunmuştur.

- Literatürde geri kazanma işlemlerinin genellikle HCl, HNO_3 , ve çeşitli tuz çözeltileri ile yapıldığı bilinmektedir. Adsorplanan Fe^{+2} iyonlarının geri kazanılması çalışmaları HCl çözeltisi, tuz çözeltileri ve EDTA çözeltisi ile yapılmıştır. Yapılan deneylerde 0,2 M'lık EDTA çözeltisi ile gerçekleştirilen desorpsiyonun % 98 verim ile gerçekleştiği görülmüştür.
- Kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın defalarca tekrar tekrar kullanılabilmesi ekonomiklik ve pratiklik açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla *Saccharomyces cerevisiae* immobilize edilmiş ponza taşının adsorban olarak yeniden kullanılmasının Fe^{+2} iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla beş kez adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi tekrarlanmıştır. Beş adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi sonucunda adsoplanan metal miktarlarının birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Buda bize adsorbanın tekrar kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

3.24. Havuç Artıkları İle Atıksulardan Cr (III), Cu(II), Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması:

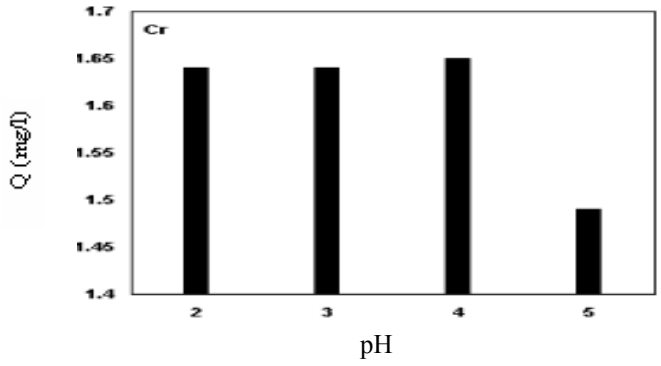
Hazır bulunabilen bir biyokütle olan havuç artıkları bünyelerinde karboksil ve fenolik fonksiyonel gruplar bulundurduğu için katyon değişim özelliği göstermekte olduğu için ağır metal biyosorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada, orjinal meyvenin % 12'sini oluşturan, metal bağlama özelliğine sahip ve başlıca selüloz , lignin içeren havuç artıkları kullanılmıştır. Biyokütleler bir gece boyunca 60 Cº'de kurutulmuş ve ardından farklı boyutlardaki eleklerden elenmiştir. Tanin, reçine, şeker, boya, gibi

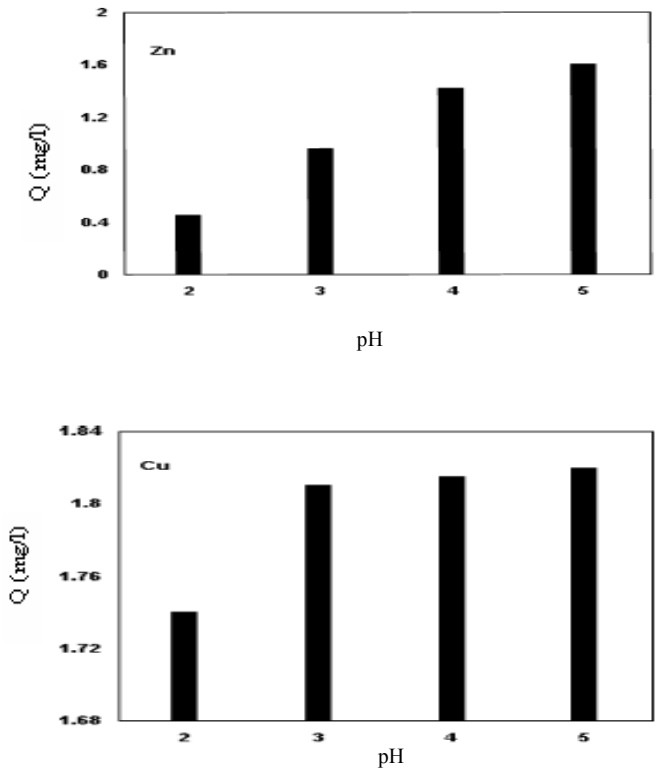
çözenebilir bileşenlerin giderilmesi için biyokütleler, sabit pH değerine ulaşıncaya kadar 0.5 M HCl ile yıkanmıştır. (Nasernejat vd, 2005)

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Cr(III), Cu(II), Zn(II) stok çözeltileri, bu metallerin nitrat tuzlarının distile su içinde çözülmesiyle elde edilmiştir. Cr(III), Cu(II), Zn(II) iyonlarının ayrı ayrı içeren test çözeltileri, 1 g/l stok metal iyon çözeltilerinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Kesikli kaplarda gerçekleştirilen deneyler için 100 ml'lik konik kaplar kullanılmıştır. 50'şer ml'lik metal çözeltilerine 10 g/l biyosorbent ilave edilip; 25 Cº'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneyler farklı başlangıç metal konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. (Bakır ve çinko için; 20-500 mg/l ve krom için 20-1350 mg/l) Biyosorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra, başlangıç metal konsantrasyonu ile son metal konsantrasyonu arasındaki fark ile adsorplanan metal miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışmaların ardından biyosorbentin 0.5 M HCl çözeltisi kullanılarak desorpsiyonu yapılmış; havuç artıkları üzerindeki fazla mineral asitlerden temizlenmek üzere yıkanarak tekrar kullanımı sağlanmıştır.

Sonuçlar

- Bu çalışmada havuç atıkları ile Cu(II), Cr(III) ve Zn(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda pH'sın etkisi incelenmiştir. Metal biyosorpsiyonu pH 2'nin altındaki değerler için gerçekleşmemiştir. pH 2'nin üzerindeki değerlerde metal biyosorpsiyonu artmış ve pH 2-5 arasında optimal sorpsiyon elde edilmiştir.(Şekil 19





Şekil 19: Havuç artıklarıyla Cr(III) (A), Zn(II) (B), Cu(II) (C) biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sın etkisi. Co=20 mg/l, 25 Cº

3.25. Atıksulardan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı

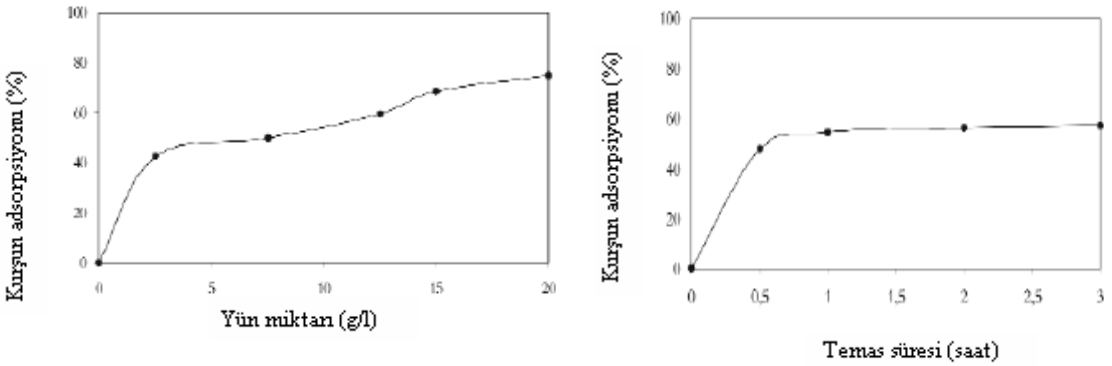
Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Deneysel çalışmalarda kullanılan Konya yöresine it merinos koyun yünü, ticari bir firmadan temin edilmiştir. Yün örnekleri deneylerde kullanılmadan önce deterjanla yıkanmış ve 105 C°'de etüvde kurutulmuştur.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Kurşun içeren sentetik atıksu, uygun miktarlarda kurşun nitratın distile suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik atıksuda, kurşun dışında herhangi bir katyonik tür yer almamıştır. Deneysel çalışmalar öncesinde, sentetik atıksuda herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Çözeltilerin başlangıç pH'sı 5 olarak ölçülmüştür. Deneylerde kullanılacak kurşun derişimlerinin seçilmesinde, pil endüstrisi atıksularında bulunabilecek kurşun derişimleri göz önünde tutulmuştur.

Deneylerde, erlenlere 50'şer ml sentetik atıksu ve uygun miktarlarda yün ilave edilmiş, daha sonra erlenler bir çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Temas süresi sonunda çalkalayıcıdan alınan erlenlerdeki sıvı kısımda atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak kurşun analizleri yapılmıştır. (Bilgin vd, 2003)

Sonuçlar

- Çalışmalarda, kullanılan yün miktarı arttıkça kurşun gideriminin de arttığı ve çalışılan yün miktarları için en yüksek adsorpsiyona 20 g/l yün kullanılması durumunda ulaşıldığı görülmüştür. Takipeden çalışmalarda kullanılacak optimum yün miktarı 10 g/l olarak belirlenmiştir. (Şekil 20 A)
- Deneysel veriler, temas süresi arttıkça yüne adsorplanan kurşun miktarının arttığını göstermektedir. Yaklaşık 1 saatlik süre sonunda ise dengeye ulaşılmaktadır.
- Yün kullanılarak atıksudan kurşun gideriminin amaçlandığı deneysel çalışmalar, 10 g yün (1 litre atıksu için) kullanılması durumunda 200 mg/l kurşun içeren sentetik atıksudan ilk yarım saatlik temas süresi sonunda % 48 oranında kurşun adsorpsiyonu gerçekleştiğini göstermiştir. (Şekil 20 B)
- Yüne kurşun adsorpsiyonu sonunda elde edilen adsorpsiyon verimlerinin, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre pil endüstrisi atıksularında kurşun için izin verilen deşarj limitlerini ilk defada sağlamak için yeterli olmadığı ifade edilebilir.
- Ancak, söz konusu çalışmaların her birinde kullanılan yünlerin kaynağının birbirinden farklı böyle bir sistemin işletilmesinde ardışık reaktör dizaynı kullanılarak kurşunun kademeli olarak adsorplanmasının temin edilebileceği ve sonuçta 2 mg/l olarak belirtilen deşarj standardının sağlanabileceği söylenebilir.



Şekil 20: (A) Yün miktarına bağlı olarak kurşun adsorpsiyon değişimi Co= 200 mg/l, T.S= 1.5 saat (B) Temas süresine bağlı olarak kurşun adsorpsiyon değişimi Co= 200 mg/l, Xo= 1.0 g/l

3.26. Kurutulmuş Aktif Çamur İle Sulu Çözeltilerden Cu(II), Pb(II) Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Çalışmanın gerçekleştirildiği bölgede bulunan bir evsel atıksu arıtma tesisinden (aerobik aktif çamur sistemi) temin edilen aktif çamur, 2000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Üzerindeki maddelerden arındırılmak üzere 2 kere deiyonize edilmiş su yıkanmış, ardından 60 C°'de kurutularak boyutu küçültülmüş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması: Biyosorpsiyon çalışmaları için kullanılacak olan metal çözeltileri; Cu(II), Pb(II) iyonlarının 500 mg/l'lik standart çözeltilerinden hazırlanmıştır. İstenilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri hazırlanmış ve her bir çözeltininn pH'sı 1.0 M H_2SO_4 ya da NaOH ile istenilen seviyede ayarlanmıştır. Çalışmalar değişik konsantrasyonlarda kuru aktif çamurun 100 ml metal iyonu çözeltilerinin karıştırıldığı erlenlerde gerçekleştirilmiştir. 150 rpm'de belli bir süre (temas süresi daha önceden belirlenmiş) sabit hızda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra, karışımlar filtrelenerek erlenlerdeki sıvı kısımda metal analizleri gerçekleştirilmiştir. (AAS ile) (Xuejiang vd, 2005)

Sonuçlar

- pH'sın 2'den 4'e çıkmasıyla her iki metal için de bağlama miktarı artmıştır. Bu da metal ve biyokütle arasında iyonik etkileşimin olduğunu göstermektedir. pH'sın 6'dan büyük değerlerinde Cu(II), Pb(II) iyonlarının çökelmesinden dolayı biyosorpsiyon gerçekleşmemişitr. En yüksek Cu(II), Pb(II) alımı pH 4 değerinde sırasıyla 27.1 ve 39.3 mg/g olarak tespit edilmiştir.
- Başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak üzere 20-100 mg/l arasında değişen farklı değerlerde metal konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Denge adsorpsiyon kapasitesi, artan başlangıç metal konsantrasyonu ile artmıştır. Kurutulmuş aktif çamurun max metal alımı 100 mg/l metal çözeltisinde; Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla 65.1 ve 81.2 mg/l olarak tespit edilmiştir.

- Cu(II) ve Pb(II) sorpsiyon kapasitesinin artan ısıyla birlikte azaldığı; bunun sebebinin de aktif çamur ile söz konusu metallerin sorpsiyon reaksiyonunu ekzotermik olduğu görülmüştür.
- FT-IR spektrum ile yapılan spektro analizleri; amid I gruplarına olan adsorpsiyonun yoğunluğunda zamanla azalma olduğunu; bunun da Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının bağlamada amid I grubunun önemli bir rol oynamasından kaynaklandığı açıklanmıştır. Bunun yanında –OH ve C-O-C gruplarının da metal bağlamada bir dereceye kadar rol aldığı belirtilmiştir.

3.27. Kurutulmuş Aktif Çamur İle Sulu Çözeltilerden Çinko Biyosorpsiyonu

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Çalışmalarda kullanılmak üzere bir atıksu arıtma tesisinden elde edilen susuzlaştırılmış aktif çamur temin edilmiştir. Evsel atıksuların arıtıldığı bir tesis olması ve Zn konsantrasyonun düşük olması nedeniyle seçilmiş olan bu tesisin belt filtrelerinden elde edilen % 13.5 katı madde ihtiva eden aktif çamur 103 Cº'de kurutulmuştur. Aktif çamur içerisindeki Zn(II) iyon konsantrasyonu 1.24 mg/g kuru biyokütle olduğu tespit edilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamlarını hazırlanması: 15.3 mM'lik stok Zn çözeltisi distile su ile hazırlanmıştır ve kullanılıncaya kadar 1.5 ml'lik konsantre HNO_3 ile muhafaza edilmiş ve çözelti seyreltilerek kullanılmıştır.

Tüm biyosorpsiyon çalışmaları, kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. 0.076, 0.15, 0.3, 0.75, 1.5 mM oranında seyreltilen 200 ml'lik Zn çözeltilerine 2'şer gr kuru biyokütle eklenmiş ve karışım 200 rpm'de dengeye ulaşıncaya kadar karıştırılmıştır. 0.45µm çaplı membran filtre ile biyokütlenin ve çözeltinin birbirinden ayrılması sağlanmış ve sıvı kısımda adsorplanmadan kalan çinko iyon derişimi Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir. (Norton, 2004)

Sonuçlar

- 0.076 mM'lik çözeltideki biyokütler ile Zn(II) alımı ilk 15 dk içerisinde % 24 olurken, bu değer 1 saat sonunda % 62'ye ulaşmıştır.
- 0.3 mM'lik çözeltideki biyokütleler ile Zn(II) alımı ilk 15 dk içerisinde % 34 olurken, bu değer 1 saat sonunda % 54'e çıkmıştır.
- 1.5 mM'lik çözeltideki biyokütler ile Zn(II) alım hızı azalmış; ilk 15 dk'da % 13 olan bu değer, 1 saat sonunda % 34'e çıkmıştır. 1.5 mM'lik çözelti ile 24 saatlik bir reaksiyon süresinin ardından dengeye ulaşılmıştır. Dengeye ulaşması uzun sürmesine rağmen metal giderim kapasitesinin diğer çözeltilerle kıyaslanınca daha yüksek olduğu görülmüştür. 24 saat sonunda ulaşılan değer 0.12 mM Zn/g kuru çamur olarak tespit edilmiştir. Bu değerin, 0.3 mM Zn çözeltisi için 0.026 mM Zn/g olurken; 0.076 mM Zn çözeltisi için 0.006 mM Zn/g olduğu görülmüştür.
- Yapılan diğer biyosorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırılınca bu çalışmadaki reaksiyon hızının daha yavaş olduğu; bunun da biyosorbentin heterojen yapısından kaynaklabileceği belirtilmiştir.
- Artan pH değeriyle birlikte Zn(II) alımı da yükselme göstermiş pH 4-6 arasında optimum alım gerçekleşmiştir. pH 2 değerinde çözeltiden hiç metal bağlanamamasıyla birlikte, aktif çamur içerisinde bulunan Zn(II) iyonları da çözeltiye geçmiştir. Bu da pH 2 değerinde desorpsiyon yapılabileceğini göstermektedir.
- İnfrared spektra analizleri; çinko alımında biyokütle hücrelerinde bulunan karboksil grupların rol aldığını göstermiştir.
- Susuzlaştırılmış aktif çamur biyokütlesi ile pH 4'de 0.564 mM Zn/gr kuru biyokütle değerinde bir giderim elde edilmiştir. Bu değerin, diğer biyokütleler ile Zn(II) alımı değerleriyle karşılaştırılınca yüksek olduğu görülmektedir. (mycelial biyokütlesi ile 0.33 pH 5; doğal zeolit 0.08 pH 5)

3.28. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi Ve Atıksulardan Fosfat Giderimi

Biyokütlenin biyosorpsiyon için hazırlanması: Fındık kabukları kırıcıda kırıldıktan sonra elek analizi yapılmıştır. Çeşitli boyutlarda elenen fındık kabuklarından 35+40 mesh aralığındaki fraksiyon kullanılmıştır. Bu fraksiyonun seçilmesinin nedeni granül aktif karbon üretimi için iyi bir boyut olmasından dolayıdır.

Fındık kabukları karbonazisyon işlemine tabi tutulmadan önce aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Aktifleştirici olarak $Al_2(SO_4)_3$, NH_4Cl ve $Al_2(SO_4)_3$+NH_4Cl (karışık tuz) kullanılmıştır. 20 gr öğütülmüş fındık kabuğu her bir tuz için farklı emdirme oranlarında karıştırılıp ((Ir) (Emdirme oranı (Ir) = gr.tuz çözeltisi 1 gr. fındık kabuğu) ve sulandırılarak 80 °C sıcaklıkta 60 dakika suyu buharlaşıncaya kadar işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra aktifleştirilen materyal 103 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Aktifleştirilen materyal 700 °C sıcaklıkta karbonlaştırılmıştır. Elde edilen aktif karbon fosfat adsorbsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon ortamlarının hazırlanması

Fosfat analizleri Vanadomolibdo fosforik asit kolorimetrik metodu ile yapılmıştır. $NaH_2PO_42H_2O$'dan 0,503 gr alınarak saf suda çözülüp 1 litreye tamamlanan çözelti stok fosfat çözeltisi olarak kullanılmıştır.. Stok fosfat çözeltisinde 1 ml'sinde 5, 10, 15, 20, 25 mg PO_4-P olacak şekilde hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve fosfat analizleri yapılmıştır.

Fosfat adsorbsiyon işleminde pH'sı 6,5'e ayarlanmış olan 20 mg PO_4–P içeren NaH_2PO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Üretilen aktif karbondan 0,5 gram alınarak 400 ml'lik erlene konulmuştur. Üzerine 200 ml stok fosfat çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra ROSI 1000 TM model karıştırma hızı ve sıcaklık kontrollü çalkalayıcıya konulmuştur. Yapılan deneylerde sıcaklık 25 °C ve karıştırma hızı 200 rpm olarak alınmıştır. Deneyler 4 saatte tamamlanmış ve 4 saat sonra süzülen örneklerde fosfat analizi yapılmıştır. NH_4CI, $AI_2(SO_4)_3$ ve karışık tuz ($Al_2(SO_4)_3$ + NH_4CI) ile aktifleştirilmiş aktif karbonların her biri ile deneyler tekrar edilmiştir. (Bingül vd, 2004)

Sonuçlar

- $AI_2(SO_4)_3$, NH_4CI ve karışık tuz ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 9.1, 9.2, 9.3'de verilmiştir.
- Değişik tuzlarla üretilen aktif karbonun farklı emdirme oranlarında fosfat adsorplama kapasitelerinde; $AI_2(SO_4)_3$ ve NH_4CI tuzları ile yapılan deneylerde emdirme oranı artıkça fosfat adsorplama kapasitesinin azaldığı bulunmuştur. $AI_2(SO_4)_3$ tuzu ile 0.5 emdirme oranında en yüksek 11.04 mgP/g (adsorblayıcı) fosfat adsorpladığı tesbit edilmiştir. Karışık tuz çözeltisinde ise emdirme oranı arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Emdirme oranı 2 olduğu durumda adsorplama kapasitesinin 13.49 mgP /g adsorplayıcı olarak belirlenmiştir. (Şekil 21)
- Fındık kabuklarının aktif karbon üretiminde değerlendirmesi halinde; özellikle değişik aktifleştirici tuzların kullanılması bu maddenin adsorplama kapasitesini artırmaktadır. Karışık tuz çözeltisi adsorplama kapasitesini artırdığı için ümit vericidir.

Tablo 9.1: $Al2(SO4)_3$ tuzu ile farklı emme oranlarında fosfat adsorpsiyon kapasitesi

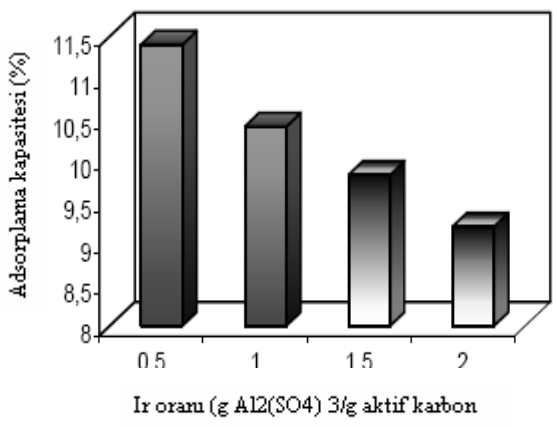
Emme oranı(Ir)	Adsorpsiyon kapasitesi (mgP/g adsorbant)
0.5	11.40
0.1	10.41
1.5	9.83
2.0	9.20

Tablo 9.2: NH_4CI tuzu ile farklı emdirme oranlarında fosfat adsorplama kapasiteleri

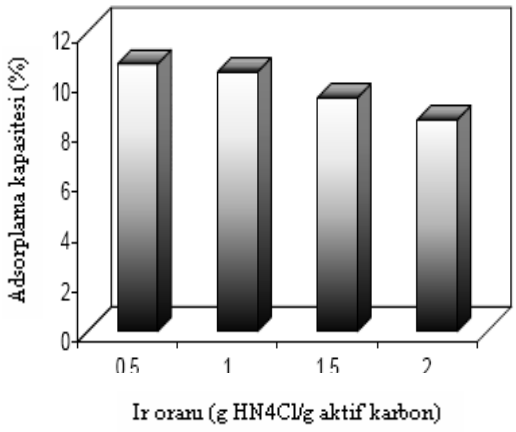
Emme oranı(Ir)	Adsorpsiyon kapasitesi (mgP/g adsorbant)
0.5	10.72
0.1	10.40
1.5	9.36
2.0	8.48

Tablo 9.3 **:** Karışık tuz ($AI_2 (SO_4)_3 + NH_4 CI$) ile farklı emme oranlarında fosfat adsorblama kapasitesi (karışım oranı 1:1)

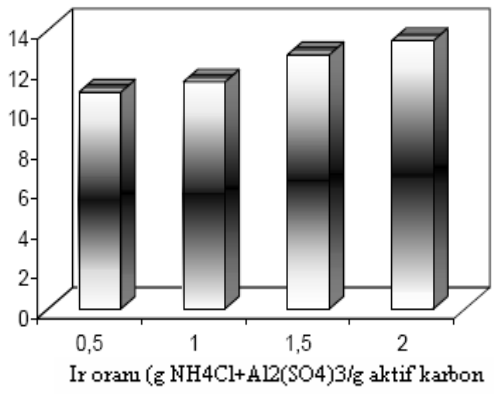
Emme oranı(Ir)	Adsorpsiyon kapasitesi (mgP/g adsorbant)
0.5	11.90
0.1	12.18
1.5	13.20
2.0	13.49



Şekil 21.1: $Al_2(SO_4)_3$tuzu ile farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonun fosfat adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 21.2: NH_4Cl tuzu ile farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonun fosfat adsorplama kapasitesi



Şekil 21.3: Karışık tuz çözeltisi ile farklı emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonun fosfat adsorpsiyon kapasitesi

4. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu tezde yer verilen çalışmaların sonuçlarından yola çıkılarak en yüksek metal giderim değerleri aşağıda karşılaştırılmıştır:

Pb^{+2} iyonları için:

Biyokütle		**Q(mg/g)**	
Sargassum sp.	min	15.6	
	max	248.5	
Phanerochaete chrysosporum	min	10	
	max	88.2	
Alfalfa	max	43	
A.versicolor	max	30.6	
Kurutulmuş aktif çamur	max	81.2	
S. cerevisiae	*min*	8.1	(ön işlem görmemiş)
	max	17.49	(etanol ile ön işlem görmüş)
Mucor rouxii	min	1.13	(H_2SO_4 ile ön işlem görmüş)
	max	17.13	(ön işlem görmemiş)

Cu^{+2} iyonları için:

Phanerochaete chrysosporum	min	9	
	max	69.5	
Buğday kabuğu	min	0.83	
	max	10.84	
Pseudomonas sp.	max	163.93	
Havuç artıkları	max	1.82	
Kurutulmuş aktif çamur	max	65.1	
Papaya	min	1.62	
	max	1.93	
Ulva reticulata	min	45.25	
	max	74.63	

Zn^{+2} iyonları için:

Biyokütle	**Q (mg/g)**	
Phanerochaete chrysosporum	min	6
	max	43.4
Alfalfa	max	4.9
Cladophara sp.	max	12.88
Chara sp.	max	16.94
Chlorella sp.	max	18.94
Havuç artıkları	max	1.96
Kurutulmuş aktif çamur	max	0.564
Mucor rouxii	min	0.36 ($C_2H_4O_2$ ile ön işlem görmüş)
	max	6.46 (deterjan ile ön işlem görmüş)
Papaya	min	0.97
	max	1.29

Cr^{+2} iyonları için:

Yumurta kabuğu	min	21.60
	max	56.5
Pseudomonas sp.	max	111.11
Sargassum sp.	max	180
Havuç artıkları	max	1.65
Alfalfa	max	77

Cd^{+2} iyonları için:

Cladophara sp	max	16.5
Chara sp.	max	16.92
Chlorella sp.	max	26.88
Alfalfa	max	7.1

Pseudomonas sp.	max	500
Papaya	min	1.39
	max	1.89
Mucor rouxii	min	0.32 ($C_2H_4O_2$ ile ön işlem görmüş)
	max	10.1 (Na_2CO_3 ile ön işlem görmüş)
S. cerevisiae	min	7.2 (işlem görmemiş)
	max	15.63 (etanol ile ön işlem görmüş)

Ni^{+2} iyonları için:

Mucor rouxii	min	0.24 (HCl ile ön işlem görmüş)
	max	6.07 (deterjan ile ön işlem görmüş)
Pseudomonas sp.	max	556
Cladophara crispata	min	1.8
	max	8

Co^{+2} iyonları için:

Cladophara sp.	max	31.15
Chara sp.	max	10.54
Chlorella sp.	max	62.84

Bu sonuçlardan yola çıkılarak en yüksek metal alımlarının, Pb^{+2} iyonları için 248.5 mg/g olarak *Sargassum sp.* biyokütlesi ile; Cu^{+2} iyonları için 163.93 mg/g olarak *Pseudomonas sp*. biyokütlesi ile; Zn^{+2} iyonları için 43.4 mg/g olarak *Phanerochaete chrysosporum* biyokütlesi ile; Cr^{+2} iyonlarının 180 mg/g olarak Sargassum sp biyokütlesi ile; Cd^{+2} iyonlarının 500 mg/g olarak Pseudomonas sp biyokütlesi ile; Ni^{+2} iyonlarının 556 mg/g olarak Pseudomonas sp. biyokütlesi ile; Co^{+2} iyonlarının 62.84 mg/g olarak Chlorella sp. biyokütlesi ile gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte; pH, sıcaklık, metal başlangıç derişimi, biyokütle derişimi gibi faktörlerin mikroorganizmalarla ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunu etkilediği göz önünde bulundurulmalıdır.

Literatürde yer alan diğer çalışmalardan faydalanılarak elde edilen; biyosorbent ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak en yüksek metal giderim değerleri Tablo 10'da verilmiştir. (Veglio vd, 1997)

Mikroorganizmaları kullanarak ağır metallerin biyolojik olarak giderilmesi ve renk giderimi sadece bilimsel yenilik açısından değil; bunun yanında endüstrideki potansiyel uygulanırlığı açısından da son yıllarda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Literatürde yer alan çalışmalardan yola çıkılarak biyosorpsiyon sistemlerinin işletme şartlarını etkileyen en önemli faktörler şöyle sıralanabilir: (Veglio vd,1997)

- 20-35 Cº arasındaki sıcaklıklarda, sıcaklık biyosorpsiyon performansını etkilememekle birlikte; düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle hızlar artmakta; daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı hızlar azalmaktadır.
- pH değeri biyosorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktördür. Metallerin çözeltideki kimyasını, biyokütle içinde bulunan fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonları arasındaki yarışmayı etkilemektedir. Birçok çalışmada, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon hızının düşük olduğu; bunun da hücre yüzey yükünün pozitif olması ve H_3O^+ iyonlarının hücreye bağlanmak için metal katyonlarıyla yarışmalarından kaynaklandığı görülmektedir. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi negatif yüklü olup; hücre duvarında bulunan kimyasal fonksiyonel gruplar metal katyonlarının hücreye bağlanmasını hızlandıracağından adsorpsiyon hızı yükselmektedir.
- Çözeltideki biyokütle konsantrasyonu spesifik metal alımını etkilemektedir. Biyokütle konsantrasyonunun düşük oluşu spesifik metal alımında yükselmeye; biyokütle konsantrasyonundaki artış ise mikroorganizmaların adsorptif merkezleri arasında engellemeye yol açmaktadır.
- Metal iyonları giderimi ortamdaki diğer metallerden etkilenirler. Örnek olarak çözeltide bulunan Fe^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının, *Rhizopus arrhizus* ile toryum alımını etkilemediği; bununla birlikte çözeltide bulunan Fe^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının varlığı *Rhizopus arrhizus* ile uranyum alımını etkilediği görülmüştür. Yine çözeltide bulunan manganez, kobalt, bakır, kadmiyum, civa, ve kurşun iyonlarının bakteri, fungi, ve

mayalar ile uranyum alımını etkilemediği; fakat çözeltide bulunan uranyum, kurşun, civa ve bakır iyonlarının, farklı mikroorganizmalarla kobalt alımını tamamen inhibe ettiği görülmüştür.

Biyosorpsiyon konusunda bundan sonra yapılacak olan çalışmalara ışık tutması bakımından şu öneriler getirilebilir:

Endüstriyel atıksular birçok kirleticiyi bir arada ihtiva etmelerine rağmen, şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada sadece tek tip kirleticinin biyosorpsiyonu üzerinde durulmuştur.Çoklu metal içeren atıksulardan biyosorpsiyon metoduyla ağır metal giderimi çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

Biyosorpsiyon prosesinin daha ekonomik olması için adsorbentin geri kazanımını sağlayacak sistemin oluşturulmasını sağlamak gerekmektedir. Biyosorpsiyon konusunda yapılan birçok çalışma, metal iyonlarından arındırılmış mikroorganizmaların da tekrar kullanımının mümkün olduğunu ve tekrar kullanılan mikroorganizmanın metal alım kapasitesinde önemli bir azalma olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içerisinde sabitlenmesini denemişlerdir. Biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalarda kullanılmasında katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılması için biyosorbentin immobilize edilmesi önemlidir. İmmobilize edilmiş biyoserbent, sürekli işletim sistemlerinde belki de en etkili bölüm olan sorpsiyon kolonlarında toplanabilir. Biyosorpsiyon prosesinin en verimli şekilde işletilebilmesi için; akış hızı, kirletici başlangıç konsantrasyonu, partikül boyutu gibi faktörler göz önünde tutulmalı ve bunun yanında ucuz ve uygun immobilize araçları kullanılmalıdır. Sorpsiyon dengesinin bir fonksiyonu olan matematik modeller; kütle transferi, akış parametreleri sorpsiyon prosesinin performasını ölçmekte kullanılırlar. Literatür taramaları organik kirleticilerin biyosorpsiyonu hakkında modelleme çalışmalarının çok az olduğunu göstermektedir Reaktör dizaynında gerekli olan ve

dinamik sorpsiyon sistemlerinin performansını tanımlamak için gerekli olan parametreler üzerinde çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Fazla miktarda biyosorbent kullanmak suretiyle oldukça fazla miktarda atıksu arıtmanın yanında mikroorganizmanın geri kullanımı da mümkündür. Desopsiyon adı verilen bu işlem ile, mikroorganizmaların çeşitli asit çözeltileriyle yıkanması sonucu mikroorganizma tarafından alınan metal iyonlarının geri kazanımı bu metodun önemli avantajlarındandır. Desorpsiyon sonucu mikroorganizma bünyesinden geri alınan metal iyonlarının, metal geri kazanımını gerçekleştiren endüstrilere satılarak metalin yeniden kullanımı ile desorpsiyon işleminin ardından metal iyonlarından arındırılmış olan mikroorganizmaların, gömülerek ya da yakılarak bertaraf edilmesi mümkün olmakla birlikte; biyosorpsiyon metodunun henüz endüstriyel uygulamalarda kullanılmıyor olması nedeniyle bu konu hakkında detaylı bilgiler mevcut değildir.

Tablo 10 : Literatür sonuçları: Biyosorbent ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak en yüksek metal giderim değerleri.

Metal	**Biyosorbent**	**Q (mg/g)**	**pH**	**T (C°)**	**C(mg/l)**	**Biyokütle(g/l)**
Krom(III)	Streptomyces noursei 1	10.6	5.5	30	0.5-52	3.5
Krom(III)	Halimeda opuntia 4	40	4.1	26	b	b
Krom(VI)	Active sludge bacteria 1	24	1	25	15-200	0.5
Krom(VI)	Zooglea ramigera 1	3	2	25	25-400	b
Krom(VI)	Rhizopus arrhizus 2	4.5	1-2	25	25-400	b
Krom(VI)	Saccharomyces cerevisiae 3	3	1-2	25	25-400	b
Krom(VI)	Chlorella vulgaris 4	3.5	1-2	25	25-400	b
Krom(VI)	Clodaphara crispata 4	3	1-2	25	25-400	b
Kobalt	Arthrobacter simplex 1	11	6.5	30	2.5	0.15
Kobalt	Pseudomonas saccharophilia 1	11	6.5	30	2.5	0.15
Kobalt	Streptomyces noursei 1	1.2	5.8	30	0.6-60	3.5
Kobalt	Aspergillus niger 2	95	4-5	23	8.5-1000	b
Kobalt	Aspergillus niger 2	2.4	6.5	30	2.5	0.15
Kobalt	Rhizopus arrhizus 2	2.9	6.5.	30	2.5	0.15
Kobalt	Saccharomyces cerevisiae 3	5.8	6.5	30	2.5	0.15
Kobalt	Ascophyllum nodossum 4	156	6.5	23	8.5-1000	b
Nikel	Active sludge bacteria 1	37	5	25	15-200	0.5
Nikel	Pseudomonas syringae 1	6	b	22	0-12	0.28
Nikel	Streptomyces noursei 1	0.8	5.9	30	0.6-60	3.5
Nikel	Arthrobacter sp.1	13	5-5.5	30	150	1.4
Nikel	Rhizopus arrhizus 2	18.7	6-7	b	10-600	3
Nikel	Ascophhillum arrhizus 4	70	6	25	200	b
Nikel	Fucus vesiculous 4	17	3.5	25	200	b

Metal	Biyosorbent	Q (mg/g)	pH	T (C°)	C(mg/l)	Biyokütle(g/l)
Bakır	Active sludge bacteria 1	50	5	25	15-200	0.5
Bakır	Zooglea ramigera 1	270	5.5	b	0-500	0.83
Bakır	Zooglea ramigera 1	29	4	25	25-125	b
Bakır	Pseudomonas syringae 1	25.4	b	22	0-13	0.28
Bakır	Streptomyces noursei 1	9	5.5	30	0.6-65	3.5
Bakır	Arthrobacter simplex 1	148	3.5	30	180	0.4
Bakır	Pennicilum digitatum 2	3	5.5	25	10-50	6.5
Bakır	Aurebasidium pullulans 2	6	5.5	25	1-320	1
Bakır	Cladosporium resinae 2	16	5.5	25	1-320	1
Bakır	Melanin of Cladosporium resinae	9	5.5	25	1-320	1
Bakır	Aspergillus niger 2	25.4	5.5	25	1-320	1
Bakır	Ganoderma lucidum 2	4	5	b	5-100	b
Bakır	Rhizopus arrhizus 2 canlı	24	5	b	5-50	b
Bakır	Rhizopus arrhizus 2 ölü	9.5	5.5	25	0.6-25	b
Bakır	Sacharomyces cerevisiae 3	0.8	4	25	3.2	2
Bakır	Sacharomyces cerevisiae 3	0.4	4	25	3.2	2
Bakır	Chlorella vulgaris 4	42.9	4	25	10-260	b
Çinko	Pseudomonas syringae 1	8	b	22	0-13	0.28
Çinko	Streptomyces noursei 1	1.6	5.8	30	0.6-65	3.5
Çinko	Rhizopus arrhizus 2	13.5	6-7	b	10-600	3
Çinko	Rhizopus nigricans 2	14	b	b	5-200	b
Çinko	Sacharomyces cerevisiae 3	17	b	b	5-200	b
Çinko	Active sludge	138	6-8	20	25-450	0.38
Kadmiyum	Allcalligenes sp 1	10	4-8	25	10	0.38
Kadmiyum	Arthobacter globiformis 1	0.2	7	20	1	0.6
Kadmiyum	Arthobacter viscous 1	1.4	7	20	1	0.6

Metal	Biyosorbent	Q (mg/g)	pH	T (C°)	C(mg/l)	Biyokütle(g/l)
Kadmiyum	Exopolisaccharides of Arthobacter viscous 1	3.3	7	20	1	0.6
Kadmiyum	Gram positive bacteria 1	18.5	6.6	30	10	0.2
Kadmiyum	Gram negative bacteria 1	13.5	6.6	30	10	0.2
Kadmiyum	Streptomyces noursei 1	3.4	6	30	1-110	3.5
Kadmiyum	Pennicilum digitatum 2	3.5	5.5	25	10-50	6.5
Kadmiyum	Rhizopus arrhizus 2	26.8	6-7	b	10-600	3
Kadmiyum	Rhizopus arrhizus 2	25	3.5	26	10-400	b
Kadmiyum	Sacharomyces cerevisiae 3	1	5	25	5.6	2
Kadmiyum	Sargassum natans 4	115	3.5	26	10-400	b
Kadmiyum	Ascophylum nodosum 4	195	4.9	26	10-600	2-5
Kadmiyum	Ascophylum nodosum 4	125	3.5	26	10-600	2-5
Gümüş	Streptomyces noursei 1	38.6	6	30	1-100	3.5
Altın	Aspergillus niger 2	200	2.5	23	8.5-1000	b
Altın	Sargassum natans 4	420	2.5	23	8.5-1000	b
Kurşun	Streptomyces longwoodensu 1	100	3	28	50-200	0.3
Kurşun	Streptomyces noursei 1	36.5	6.1	30	2-207	3.5
Kurşun	Arthrobacter sp 1	130	5-5.5	30	250	1.4
Kurşun	Pennicilum digitatum 2	5.5	5.5	25	10-50	6.5
Kurşun	Pennicilum chrysagenum 2	116	4.5	23	2-20	b
Kurşun	Rhizopus arrhizus 2	75	3.5	26	10-300	b
Kurşun	Rhizopus arrhizus 2	55.6	5-7	b	10-600	3
Kurşun	Sacharomyces cerevisiae 3	2.7	5	25	10.4	2
Kurşun	Sargassum natans 4	310	3.5	26	10-300	b
Kurşun	Ascophylum nodosum 4	280	6	25	200	b
Kurşun	Fucus vesiculosus 4	336	6	25	200	b
Toryum	Pseudomonas flourescens 1	15	4-5	23	30-1000	b
Toryum	Streptomyces niveus 1	34	4-5	23	30-1000	b

Metal	Biyosorbent	Q (mg/g)	PH	T (C°)	C(mg/l)	Biyokütle(g/l)
Toryum	Aspergillus niger 2	22	2-5	23	30-1000	b
Toryum	Aspergillus niger 2	162	0-1	25	100-700	0.3-9
Toryum	Rhizopus arrhizus 2	185	2-5	23	30-1000	b
Toryum	Rhizopus arrhizus 2	116	0-1	25	100-700	1-13
Toryum	Pennicilum chrysagenum 2	150	4-5	23	30-1000	b
Toryum	Sacharomyces cerevisiae 3	116	0-1	25	100-700	0.8-24
Uranyum	Streptomyces niveus 1	450	5	28	5-250	0.3
Uranyum	Streptomyces longwoodensu 1	6	2-5	23	50-1000	b
Uranyum	Pseudomonas flourescens 1	87	4.6	30	10	0.05
Uranyum	Pseudomonas saccharophilia 1	58	4.6	30	10	0.05
Uranyum	Arthrobacter sp 1	180	2-5	23	10-1000	b
Uranyum	Rhizopus arrhizus 2	34	4.6	30	10	0.05
Uranyum	Rhizopus arrhizus 2	10	4	22	100	b
Uranyum	Chitin of Rhizopus arrhizus	1	2	22	100	b
Uranyum	Chitin of Rhizopus arrhizus	43	4-5	23	8.5-1000	b
Uranyum	Aspergillus niger 2	29	4.6	30	10	0.05
Uranyum	Aspergillus niger 2	157	4-5	23	8.5-1000	b
Uranyum	Sacharomyces cerevisiae 3	12	4.6	30	10	0.05
Uranyum	Chlorella regularis	3.95	8	30	1	0.9-2.6

1- bakteri 2- mantar 3- maya 4 alg b- bilgi yok

KAYNAKLAR

Volesky ve Vieira , "Biosorption: a solution to pollution", Internal Microbiology 3:17-24, 2000

Veglio ve Beolchini, "Removal of metals by biosorption: a review", Hydrometallurgy 44:301-316, 1997

Sağ vd, "İkili metal karışımlarından Krom (VI), Demir (III), Bakır (II) iyonlarının R. arrhizus ve C. Vulgaris'e yarışmalı biyosorpsiyonu", J. of Engineering and Environmental Sciences 22:145-154, 1998

Zeroural vd, "Biosorption of mercury from aqueous solution by Ulva lactuca biomass", Bioresource Technology 90:349-351, 2003

Başcı vd, "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell", Desalination 164:135-140, 2004

Torresday vd, "Biosorption of cadmium, chromium, lead and zinc by biomass of Medicago Sativa (Alfalfa)

Iqbal ve Edyvean , "Biosorption of lead, copper, and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of Phanerochaete chrysosporium", Minerals Engineering 17:217-223, 2004

Martins vd, "Sorption and desorption of Pb^{+2} ions by dead Sargassum sp. biomass, Biochemical Engineering Journal 27:310-314, 2006

Kargı ve Özmıhçı, "Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs", Enzyme and Microbial Technology 35:267-271, 2004

Saeed vd, "Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent", Separation and Purification Technology 45:25-31, 2005

Özer A. ve Özer D., "Nikel (II) iyonlarının iki kademeli kesikli kapta Cladophora crispata ile giderilmesi", J. of Engineering and Environmental Science 22:305-313, 1998

Chojnacka, "Biosorption of Cr(III) ions by eggshells", Journal of Hazordous Materials 121:167-173, 2005

Miretzky vd, "Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes", Chemosphere 62:247-254, 2006

Gupta ve Keegan, "Bioaccumulation and Biosorption od Lead by poultry litter microorganisms", Poultry Science 77:400-404, 1998

Göksunur vd, "Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass", Biosource Technology 96:103-109, 2005

Murugesan vd,"Arsenic removal from groundwater by treated waste tea fungal biomass", Biosoruce Technology 97:483-487, 2006

Elmacı. vd, "Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G boyar maddesinin sulu çözeltilerinde kurutulmuş Chara sp. Cladophara sp, ve Chlorella sp. türleri ile biyosorpsiyonunun araştırılması", Ekoloji 14,15:24-31, 2005

Aksu , "Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review", Process Chemistry 40:997-1026, 2005

Lale vd, " Fe^{+2} İyonlarının Sacharomyces cerevisiae immobilize edilmiş ponza taşı ile adsorpsiyonu", G.U Journal of Science 18(3), 2005

Nasernejat vd, "Comparision for biosorption modeling of heavy metals Cr(III), Cu(II), Zn(II) adsorption from wastewater by carrot residues", Process Biochemistry 40:1319-1322, 2005

Bilgin ve Balkaya, "Atıksulardan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı", Çevkor 12(47):1-4, 2003

Xuejiang vd, "Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by dried activated sludge", Minerals Engineering, 2005

Bingül vd, " The Production of activated carbon from hazelnut shells and phosphate removal from waste water", Çevre 2004 1. Uluslar arası Çevre Kongresi, 2004

Norton vd, "Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids", Advances in Environmental Research, 8, 2004

İlhan vd, "Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by Staphylococcus saprophyticus", Turkisk Electronic Journal of Biotechnology 2:50-57, 2004

Çabuk vd, "Pb^{+2} Biosorption by preatreated fungal biomass", Turkish Electronic Journal of Biotechnology 29:23-28, 2005

Cossich vd, "Biosorption of chromium (III) by Sargassum sp. biomass", Electronic Journal of Biotechnology 5:133-140, 2002

Hussein vd, "Biosorption of heavy metals from waste water using Pseudomonas sp.", Electronic Journal of Biotechnology 7:38-46, 2004

Vijayaraghavan vd, "Copper removal from aqueous solution by marine green alga Ulva reticulata", Electronic Journal of Biotechnology 7:61-71, 2004

Yan ve Viraraghavan, “Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on Mucor rouxii”, Water S 26:119-124, 2000

Yener ve Aksu, “Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu”, Tr. J. of Engineering and Environmental Science 23:93-104, 1999

İleri, “Çevre Biyoteknolojisi” 501-503, 2000

Chubar vd, “Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment”, Physicochem. Eng. Aspects 238:51-58, 2004

Tsezos ve Volesky, “Biosorption of Uranium and Thorium”, Biotech. And Bioeng 23:583-604, 1981

Sternberg ve Dorn, “Cadmium removal using Cladophara in batch, semi batch and flow reactors” Biosource Technology 81, 2002

Ting vd, “Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga Chlorella vulgaris” Biotech. And Bioeng. 34:990-999, 1989

Kratochil and Volesky, “Advances in the biosorption of heavy metals” Trends Biotechnology 16:291-300, 1998

yunus. hacettepe.edu.tr

Volesky (boya.volesky@mcgill.ca)

ÖZGEÇMİŞ

14.05.1976 tarihinde Erzurum'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Erzurum'da tamamladım. 1999 yılında Trakya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. 2000-2001 yılları arasında İngiltere'de aldığım yabancı dil eğitiminin ardından sırasıyla Tekirdağ Turizm ve Otelcilik Meslek Lisesi, Cezzar Mustafa Ersin İlköğretim Okulu ve Tekirdağ Ticaret ve Sanayi Odası'nda ücretli İngilizce öğretmeni olarak görev yaptım . 09.02.2006

AYŞENUR ÖZVARDARLI