



**BİYOKÜTLE VE MODİFİYE BİYOKÜTLE
KULLANILARAK KİRLİLİK GİDERİMİNİN
ANALİTİKSEL YÖNTEMLERLE
ARAŞTIRILMASI**

Doktora Tezi

Tuğba ALP ARICI

Eskişehir 2019

**BİYOKÜTLE VE MODİFİYE BİYOKÜTLE KULLANILARAK KİRLİLİK
GİDERİMİNİN ANALİTİKSEL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

Tuğba ALP ARICI

DOKTORA TEZİ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran 2019**

Bu tez çalışması, BAP Komisyonunca kabul edilen 1409F388 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğba ALP ARICI'nın "**Biyokütle ve Modifiye Biyokütle Kullanılarak Kirlilik Gideriminin Analitiksel Yöntemlerle Araştırılması**" başlıklı tezi, 25/06/2019 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
Üye :	Prof. Dr. Dilek AK
Üye :	Prof. Dr. Duygu YENİCELİ UĞUR
Üye :	Doç Dr. Harun BÖCÜK
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Elif Mine ÖNCÜ KAYA

.....
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

BİYOKÜTLE VE MODİFİYE BİYOKÜTLE KULLANILARAK KİRLİLİK GİDERİMİNİN ANALİTİKSEL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Tuğba ALP ARICI

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Endüstriyel gelişmelerin ve nüfusun artışıyla birlikte, ağır metal içeren atıksuların üretimi ve çevreye salınması oldukça yaygınlaşmıştır. Bu tez kapsamında, tiyosalisilik asit (TS) modifiye *Isatis tinctoria* L. (Brassicaceae) (TS-I), Pb(II) ve Cd(II); TS modifiye sodyum aljinat (TS-A) ise Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen biyosorbanların karakteristik özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla FTIR, SEM, elementel, termal ve zeta potansiyel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Kesikli sistemde pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç metal iyonları derişimi gibi faktörlerin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun denge süreleri sırasıyla 30 ve 40 dk, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının TS-A üzerine biyosorpsiyonunun dengeye ulaşması için gereken süre ise, 25 dk olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon denge verileri değerlendirilerek çeşitli kinetik ve izoterm modellere uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca metal iyonlarının yarışmalı ortamdan, tekli ve ikili sistemde bulunduğu sentetik atıksu ortamından biyosorpsiyon verimleri de incelenmiştir. Sürekli sistemde akış hızı ve biyosorban miktarının biyosorpsiyona etkisi araştırılmış, metal iyonlarına ait kırılma eğrileri oluşturulmuştur. Biyosorbanların tekrar kullanılabilirliğini ortaya koyabilmek amacıyla da biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal biyosorpsiyonu, Modifikasyon, İmmobilizasyon, Kinetik, İzoterm

ABSTRACT

INVESTIGATION OF POLLUTION REMOVAL WITH ANALYTICAL METHODS BY USING BIOSORBENT AND MODIFIED BIOSORBENT

Tuğba ALP ARICI

Department of Chemistry

Analytical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2019

Supervisor: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

The production of effluents containing heavy metals has grown a lot and its release to the environment has become widespread with the industrial development and population growth. In this study, thiosalicylic acid (TS) modified *Isatis tinctoria* L. (Brassicaceae) (TS-I) and TS immobilized alginate (TS-A) were intended to be used as biosorbents in the biosorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II), Cd(II) ions, respectively. FTIR, SEM, elemental, thermal and zeta potential analysis methods were used to reveal the characteristics of biosorbents. The effects of pH, biosorbent amount, temperature, contact time and initial metal ions concentration on the biosorption were investigated in a batch system. The equilibrium of the biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions on TS-I were determined to be reached in 30 and 40 minutes, respectively. Also, the biosorption equilibrium of Cu(II) and Cd(II) ions on TS-A occurred in 25 minutes. The biosorption equilibrium data were evaluated and their suitability for various kinetic and isotherm models were investigated. In addition to this, the competitive biosorption of metal ions from the solutions and the biosorption yields for metal ions at a single and binary system from the synthetic wastewater were also investigated. In a continuous system, the effect of flow rate and biosorbent amount on the biosorption was investigated and the breakthrough curves of metal ions were formed. Biosorption-desorption cycles were also carried out to demonstrate the reusability of biosorbents.

Keywords: Heavy metal biosorption, Modification, Immobilization, Kinetic, Isotherm

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bana her konuda yardımcı olan, bilimsel çalışma yöntemini ve disiplinini davranış haline getirmemi sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Tez çalışmalarım süresince sabrını ve anlayışını benden esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, değerli bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a,

Tez İzleme Komitemde yer alarak beni destekleyen ve değerli önerileriyle tezime katkıda bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. Harun BÖCÜK'e ve Dr. Öğr. Üyesi Elif Mine ÖNCÜ KAYA'ya,

Doktora tez çalışmam boyunca Kimya Bölümü ve Fen Fakültesi olanaklarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı ve Fen Fakültesi Dekanlığına,

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Özer GÖK'e,

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, bu günlere gelmemi sağlayan ve daima yanımda olan sevgili aileme ve tüm çalışmalarım boyunca her konuda desteğini aldığım sevgili eşim Mürsel ARICI'ya

Sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Tuğba ALP ARICI

HAZİRAN, 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Tuğba ALP ARICI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ENDÜSTRİYEL ATIKSULAR	3
2.1. Atıksu Arıtım ve Geri Dönüşüm İşlemleri	4
2.1.1. Birincil atıksu arıtım işlemleri	5
2.1.2. İkincil atıksu arıtım işlemleri	6
2.1.3. Üçüncül atıksu arıtım işlemleri	6
3. AĞIR METALLER	10
3.1. Kurşun (Pb)	10
3.2. Kadmiyum (Cd)	11
3.3. Civa (Hg)	12
3.4. Arsenik (As)	13
3.5. Krom (Cr)	13
3.6. Bakır (Cu)	14
3.7. Nikel (Ni)	14
4. BİYOSORPSİYON	15
4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Parametreler	16
4.1.1. pH	16
4.1.2. Sıcaklık.....	17

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Başlangıç metal iyonları derişimi	17
4.1.4. Biyosorban miktarı	17
4.1.5. Karıştırma hızı	18
4.1.6. Temas süresi	18
4.2. Biyosorpsiyon Kinetiği	18
4.2.1. Lagergren-birinci-dereceden kinetik model	20
4.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden-dereceden kinetik model	20
4.2.3. Elovich kinetik modeli	21
4.2.4. Partikül içi difüzyon modeli	21
4.3. Biyosiyon İzotermi	22
4.3.1. Langmuir izoterm modeli	22
4.3.2. Freundlich izoterm izotermi	23
4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli	24
5. BİYOSORBANLAR	26
5.1. Bitkisel Kökenli Biyosorbanlar	26
5.1.1. Bitkisel kökenli biyosorbanların kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları	27
5.2. Biyopolimerler	32
5.2.1. Sodyum aljinat (Na-A)	33
5.2.2. Aljinatın kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları	35
5.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbanlar	39
6. SÜREKLİ SİSTEM BİYOSORPSİYONU	42
7. MATERYAL VE YÖNTEM	45
7.1. Modifiye Biyosorbanların Hazırlanması	45
7.2. Biyosorbanların Karakterize Edilmesi	46
7.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	47
7.4. Kesikli Sistemde <i>TS-I</i> ile Biyosorpsiyon Çalışmaları	47
7.5. Sürekli Sistemde <i>TS-I</i> ile Biyosorpsiyon Çalışmaları	50
7.6. Kesikli Sistemde <i>TS-A</i> ile Biyosorpsiyon Çalışmaları	50
7.7. Sürekli Sistemde <i>TS-A</i> ile Biyosorpsiyon Çalışmaları	53
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
8.1. <i>I. tinctoria</i> ile Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi	55

	<u>Sayfa</u>
8.2. Aljinat ile Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi	56
8.3. <i>TS-I</i> ve <i>TS-A</i> 'nın Karakterize Edilmesi	58
8.3.1. FT-IR analizleri	58
8.3.2. SEM analizleri	60
8.3.3. Elementel analizler	61
8.3.4. Termal analizler	62
8.3.5. Zeta potansiyel ölçümleri	64
8.4. <i>TS-I</i> Üzerine Pb(II) ve Cd(II) İyonları Biyosorpsiyonu	65
8.4.1. Kesikli sistem çalışmaları	66
8.4.1.1. <i>pH</i> 'daki değişimin biyosorpsiyona etkisi	66
8.4.1.2. <i>TS-I</i> miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi	67
8.4.1.3. <i>Sıcaklık ve temas süresindeki değişimin</i> <i>biyosorpsiyona etkisi</i>	68
8.4.1.4. <i>Biyosorpsiyon kinetiğinin yorumlanması</i>	69
8.4.1.5. <i>Biyosorpsiyon izotermelerinin yorumlanması</i>	74
8.4.1.6. <i>Yarışmalı biyosorpsiyon</i>	78
8.4.1.7. <i>Sentetik atıksudan Pb(II) ve Cd(II) iyonları</i> <i>biyosorpsiyonu</i>	79
8.4.2. Sürekli sistem çalışmaları	79
8.4.2.1. <i>Akış hızının biyosorpsiyona etkisi</i>	80
8.4.2.2. <i>TS-I</i> miktarındaki değişimin biyosorpsiyona <i>etkisi</i>	81
8.4.2.3. <i>Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait</i> <i>kırılma eğrileri</i>	81
8.4.2.4. <i>Pb(II) ve Cd(II) iyonları desorpsiyonu ve TS-I'nin</i> <i>tekrar kullanılabilirliği</i>	82
8.5. <i>TS-A</i> Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonları Biyosorpsiyonu	83
8.5.1. Kesikli sistem çalışmaları	83
8.5.1.1. <i>pH</i> 'daki değişimin biyosorpsiyona etkisi	84
8.5.1.2. <i>TS-A</i> miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi ...	85
8.5.1.3. <i>Sıcaklık ve temas süresindeki değişimin</i> <i>biyosorpsiyona etkisi</i>	86

	<u>Sayfa</u>
8.5.1.4. <i>Biyosorpsiyon kinetiğinin yorumlanması</i>	87
8.5.1.5. <i>Biyosorpsiyon izotermelerinin yorumlanması</i>	91
8.5.1.6. <i>Yarışmalı biyosorpsiyon</i>	95
8.5.1.7. <i>Sentetik atıksudan Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu</i>	96
8.5.2. Sürekli sistem çalışmaları	97
8.5.2.1. <i>Akış hızının biyosorpsiyona etkisi</i>	97
8.5.2.2. <i>TS-A miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi</i>	98
8.5.2.3. <i>Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrileri</i>	99
8.5.2.4. <i>Cu(II) ve Cd(II) iyonları desorpsiyonu ve TS-A'nın tekrar kullanılabilirliği</i>	100
KAYNAKÇA	104
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 8.1. Biyosorbanlara ait elementel analiz sonuçları	61
Çizelge 8.2. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler	71
Çizelge 8.3. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri	74
Çizelge 8.4. TS-I için elde edilen biyosorpsiyon sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması	77
Çizelge 8.5. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler	88
Çizelge 8.6. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri	91
Çizelge 8.7. TS-A için elde edilen biyosorpsiyon sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Atıksu arıtım ve geri dönüşüm işlemlerinin sınıflandırılması	4
Şekil 4.1. Biyosorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi	16
Şekil 4.2. Kesikli sistem biyosorpsiyon uygulamalarının şematik gösterimi	18
Şekil 4.3. Biyosorpsiyon yönteminin mekanizmasını tanımlayan basamaklar	19
Şekil 5.1. Na-A'nın molekül yapısı	33
Şekil 5.2. Na-A'nın jelasyonu ve yumurta-kafes yapısı	34
Şekil 6.1. Sürekli sistemin şematik gösterimi	42
Şekil 6.2. Sürekli sistemde kırılma eğrisinin oluşumu	43
Şekil 6.3. Sürekli sistemde biyosorpsiyon bölgelerinin değişimi	44
Şekil 7.1. TS-A'nın hazırlanması	46
Şekil 8.1. Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyonuna modifikasyonun etkisi	55
Şekil 8.2. <i>I. tinctoria</i> 'nın farklı derişimlerdeki TS ile modifikasyonunun Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi	56
Şekil 8.3. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna modifikasyonun etkisi [(a) % 1 Na-A+% 2 CaCl ₂ , (b) % 1 Na-A+% 3 CaCl ₂ , (c) % 5 Na-A+% 10 CaCl ₂ ve (d) % 1 Na-A+TS+% 2 CaCl ₂ (TS-A)]	57
Şekil 8.4. TS derişimindeki değişimin Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi	58
Şekil 8.5. (a) TS, (b) TS-I ve (c) <i>I. tinctoria</i> 'ya ait FT-IR spektrumları	59
Şekil 8.6. (a) TS, (b) TS-A ve (c) Ca-A'ya ait FT-IR spektrumları	60
Şekil 8.7. (a) <i>I. tinctoria</i> , (b) TS-I, (c) Ca-A ve (d) TS-A'nın SEM görüntüleri	61
Şekil 8.8. (a) <i>I. tinctoria</i> , (b) TS ve (c) TS-I'nin termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri	62
Şekil 8.9. (a) Ca-A ve (b) TS-A'nın termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri	63

Şekil 8.10. TS-I'nin deiyonize su, Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerindeki zeta potansiyel ölçümleri	64
Şekil 8.11. TS-A'nın deiyonize su, Cu(II) ve Cd(II) çözeltilerindeki zeta potansiyel ölçümleri	65
Şekil 8.12. <i>I. tinctoria</i> ve TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi	66
Şekil 8.13. Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisi	67
Şekil 8.14. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	68
Şekil 8.15. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi	69
Şekil 8.16. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği	72
Şekil 8.17. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	72
Şekil 8.18. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik grafiği	73
Şekil 8.19. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği	73
Şekil 8.20. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği	74
Şekil 8.21. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	75
Şekil 8.22. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	76
Şekil 8.23. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait D-R izoterm grafiği	76
Şekil 8.24. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu	78
Şekil 8.25. Sentetik atıksu ortamından Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu	79

Şekil 8.26. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi	80
Şekil 8.27. Sürekli sistemde Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisi	81
Şekil 8.28. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonun kırılma eğrileri.....	82
Şekil 8.29. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyona ait biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri	83
Şekil 8.30. <i>I. tinctoria</i> ve TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi	84
Şekil 8.31. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-A miktarının etkisi	85
Şekil 8.32. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	86
Şekil 8.33. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi	87
Şekil 8.34. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği	89
Şekil 8.35. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	89
Şekil 8.36. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik grafiği	90
Şekil 8.37. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği	90
Şekil 8.38. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği	91
Şekil 8.39. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	92
Şekil 8.40. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği	92
Şekil 8.41. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait D-R izoterm grafiği	93

Şekil 8.42. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu	95
Şekil 8.43. Sentetik atıksu ortamından Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu	96
Şekil 8.44. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi	97
Şekil 8.45. Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-A miktarının etkisi	98
Şekil 8.46. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonun kırılma eğrileri	99
Şekil 8.47. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyona ait biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_b	Kırılma noktası
C_o	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_d	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
dk	Dakika
E	Biyosorpsiyon ortamının serbest enerjisi
g	Gram
q_d	Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi
q_m	Biyosorbana ait teorik doygunluk kapasitesi
q_{maks}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
q_t	Herhangi bir zamandaki biyosorpsiyon kapasitesi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Biyosorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
kg	Kilogram
K_L	Biyosorpsiyon enerjisiyle ilgili izoterm sabiti
K_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
L	Litre
m	Kütle
m^3	Metreküp
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
n	Freundlich izoterm sabiti
ng	Nanogram
nm	Nanometre
pH	Çözeltideki hidronyum iyonu aktivitesinin eksi logaritması
pH_{ien}	İzoelektronik nokta
r^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık

t	Zaman
V	Hacim
α	Biyosorpsiyon başlangıç hızı
β	Ortalama serbest enerjiyle ilgili D–R sabiti
ε	Polanyi potansiyeli
μm	Mikrometre
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ABT	2-aminobenzotiyazol
AP	2-amino-5-pikolin
ATÜ	Asetiltiyöüre
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Ca-A	Ca-Aljinat
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
D–R	Dubin–Radushkevich
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EPA	United States Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
<i>I. tinctoria</i>	<i>Isatis tinctoria</i> L.
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LH	L-Histidin
MA	Mandelik asit
Na-A	Na-Aljinat
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RNA	Ribo Nükleik Asit
SDDC	Sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat
SEM	Scanning Electron Microscope
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
TS	Tiyosalisilik Asit
TS-I	Tiyosalisilik asit modifiye <i>Isatis tinctoria</i> L.
TS-A	Tiyosalisilik asit modifiye aljinat

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte dünyada çevresel kirlilikler artmakta ve bu kirliliklerin giderimine yönelik araştırmalar da gün geçtikçe büyük önem kazanmaktadır. Çevresel kirlilikler arasında oldukça önemli bir yer tutan su kirliliği, su kaynaklarının her geçen gün azalması dikkate alındığında, insanlığın gelecekteki yaşam kalitesini etkileyecek en önemli unsurların başında gelmektedir (He ve Chen, 2014). Sularda kirliliğe sebep olan organik (fenoller, pestisitler, boyarmaddeler, v.b.), radyoaktif (uranyum, toryum, vb.), katyonik (kurşun, kadmiyum, nikel, civa, bakır, arsenik, vb.) ve anyonik (fosfat, florür, nitrit, nitrat, sülfat, vb.) kirleticiler, yeraltı ve yeryüzü sularına karışarak doğanın dengesini bozarak tüm canlıların yaşamını tehdit etmektedir (Iranpour vd., 1999; Cui ve Zhang, 2008).

Ağır metaller; metal temizleme, metal kaplama, elektrokaplama, demir-çelik, boya, matbaacılık, tekstil, petrokimya ve deri sanayileri gibi endüstrinin pek çok alanında yaygın olarak kullanılması sebebiyle çevreye salınan kirleticilerin başında gelmektedir (Prasad ve Strzalka, 1999). Toksik etkiye sahip ağır metallerin insan vücudunda çok az miktarda birikmesi bile, çeşitli biyolojik fonksiyonların, sinir sisteminin ve pek çok organın büyük ölçüde zarar görmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması ve böylece su kaynaklarının iyileştirilmesi gerekmektedir (Srivastava vd., 2015). Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılabilmesi için kullanılan mevcut atıksu arıtım yöntemlerine (kimyasal çöktürme, buharlaştırma, kimyasal yükseltgenme veya indirgenme, filtrasyon, iyon değişimi, membran teknolojileri, ters ozmoz ve elektrokimyasal işlemler, vb.) alternatif olarak ortaya çıkan biyosorpsiyon, son yılların üzerinde en çok araştırma yapılan biyoteknolojik konular arasında yer almaktadır (Kurtoğlu ve Atun, 2006). Biyosorpsiyon; bitkisel, fungal, algal ve bakteriyel biyomateryallerin yanı sıra biyolojik kökenli endüstriyel atıkların biyosorban olarak kullanılabilirdiği, oldukça ekonomik, pratik ve etkili bir yöntemdir (Parsons vd., 2002; Huang ve Liu, 2013).

Son yıllarda ağır metallerin daha yüksek biyosorpsiyon verimiyle gideriminin gerçekleştirilebilmesi için kullanılan biyosorbanların geliştirilmesi konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır. Bu amaçla biyosorbanların modifikasyon ve immobilizasyon gibi ön kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle yüzeyindeki bağlanma bölgeleri arttırılmakta ve böylece biyosorpsiyon kapasitesi geliştirilebilmektedir. Bununla birlikte bu işlemler için seçilen maddeler ile muamele edilen biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinde her

zaman beklenen artış gözlenmeyebilir. Kimyasal ön işleme başarı elde edilebilmesi için kullanılan biyosorbanın karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve kullanılacak kimyasal maddenin biyosorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerini açığa çıkarabilecek nitelikte olması gerekmektedir (Hobson, 1969; Rangabhashiyam vd., 2014).

Bu tez kapsamında, bitkisel kökenli *Isatis tinctoria* L. (*I. tinctoria*) ve bir biyopolimer olan sodyum aljinat, tiyosalisilik asit ile ön işleme tabi tutulmuştur. Modifiye aljinatın CaCl₂ ile jelleştirilmesinin ardından iki farklı biyosorban (TS-I ve TS-A) hazırlanmıştır. Elde edilen biyosorbanların karakteristik özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla FTIR, SEM, elementel ve termal analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Farklı ortamlardaki (deiyonize su ve metal iyonları içeren çözeltiler) zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ağır metal iyonlarının biyosorban yüzeyine bağlanmasını etkileyen koşullar kesikli (pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, süre ve başlangıç ağır metal iyonları derişimi) ve sürekli sistemlerde (akış hızı ve biyosorban miktarı) incelenmiştir. Kesikli sistemde elde edilen verilerin çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uygunluğu incelenerek biyosorpsiyon sisteminin mekanizması araştırılmıştır. Ayrıca metal iyonlarının çözeltide birarada bulunduğu (yarışmalı) ve sentetik atıksu ortamlarından metal iyonlarının biyosorpsiyonu da incelenmiştir. Sürekli sistemde ise biyosorbanlara ait kırılma eğrileri oluşturulmuş ve biyosorbanların tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. ENDÜSTRİYEL ATIKSULAR

Su, dünyadaki tüm canlıların yaşamını sürdürebilmesine katkı sağlayan hayati maddelerden biri olmanın yanı sıra oldukça iyi bir çözücüdür. Bu özelliği sebebiyle kirlenmeye oldukça eğilimlidir. Yapılan çalışmalar, 2030 yılı küresel su ihtiyacının 6900 milyar m³, ulaşılabilir su miktarının ise yaklaşık 4200 milyar m³ olacağı yönündedir, dolayısıyla canlılar, içme ve kullanma sularının gelecekteki ihtiyacı karşılayamayacak seviyede olabileceği tehdidiyle karşı karşıyadır (Bixio vd., 2008; Addams vd., 2009).

Küresel istatistiklere göre su kaynaklarının %22'si endüstride, %8'i evlerde, %70'i ise tarımda kullanılmaktadır (Programme, 2003). Kullanılan suların büyük bir kısmı çevreye atıksu olarak boşaltılmaktadır. Örneğin; 2016 yılında Türkiye'de 4484,08 milyon m³ atıksuyun çevreye salındığı belirtilirken, 2014 yılında Hollanda'da 1695,21; Bulgaristan'da ise, 500,67 milyon m³ atıksu üretildiği kaydedilmiştir (Eurostat, 2011; TÜİK, 2016).

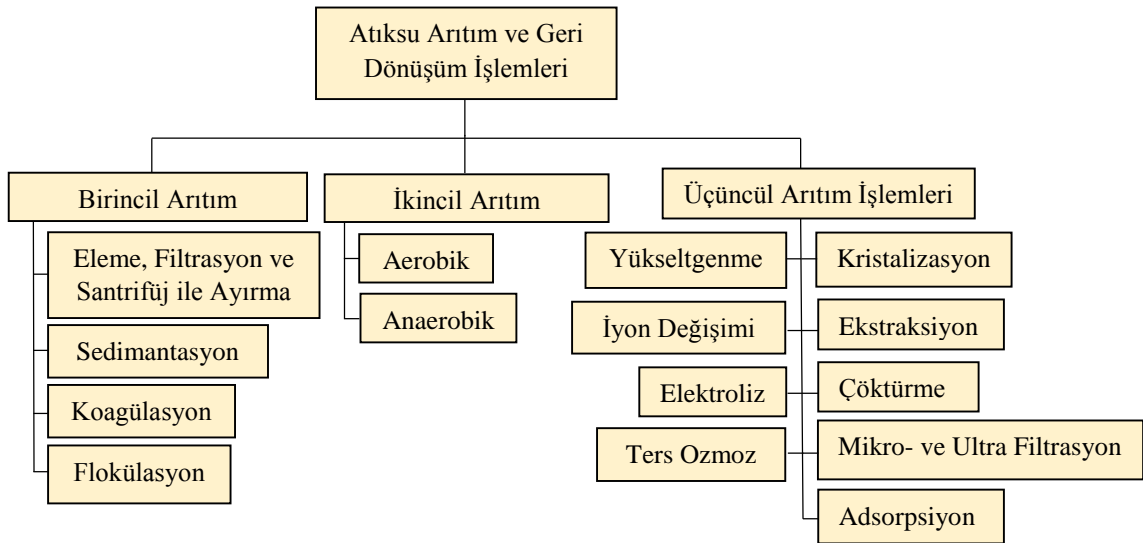
Atıksuların bileşimini endüstride kullanılan kimyasal maddeler, üretim sürecindeki uygulamalar ve ürün miktarları etkilemektedir. Endüstriyel atıksuların çoğunlukla ağır metalleri, organik ve yüzey aktif maddeleri içerdiği ortaya koyulmuştur. Özellikle tekstil ve metal işleme endüstrilerindeki uygulamaların sonucunda ise çevreye toksik ağır metal iyonlarının salındığı bilinmektedir (Ahluwalia ve Goyal, 2007).

Atıksular kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olması sebebiyle üç ayrı bölümde ele alınmaktadır. Atıksuların fiziksel özelliğini pH, sıcaklık, koku, renk, bulanıklık, tat ve atıksulardaki toplam katı madde miktarı gibi faktörler belirlemektedir. Sıcaklık, suyun yoğunluğunu, viskozitesini, yüzey gerilimini ve sularda çözünen gaz miktarını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. pH, su kaynaklarındaki biyolojik aktiviteyi etkilemektedir. Tat ve koku ise, atıksuların estetik değerini belirlemektedir. Bulanıklık ve renk atıksuyun ışığa karşı geçirgenliğini etkilemekte, dolayısıyla sucul canlıların yaşam kalitesini azaltmaktadır. Toplam katı miktarı, atıksularda bulunan çözünmüş veya çözünmemiş haldeki tüm katıların göstergesidir. Fosfor, azot, ağır metaller, radyoaktif maddeler, deterjanlar, pestisitler ve yağlar atıksuların yoğunluğunu, tadını, ozmotik basıncını, iletkenliğini, tuz miktarını ve sudaki canlıların yaşamını olumsuz etkilemektedir. Atıksuyun biyolojik özelliklerini ise patojenik bakteri ve virüsler ile atıksuda ve atıksu arıtımında etken halde bulunan bakteri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedir. Bu nedenle atıksuların bertaraf edilebilmesi için modern ve etkili yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Atıksulardaki ağır metallerin

giderimi için abiyotik ve biyotik olmak üzere iki geniş kısımda yer alan çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Abiyotik yöntemler; çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran ve elektrokimyasal teknolojilerden oluşmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar bu yöntemlerin pahalı olması, çevre dostu olmaması ve uygulanmasının zor olması gibi olumsuz yönlerini tartışmaktadır (Wu vd., 2004; Chong vd., 2010; Guieysse ve Norvill, 2014).

2.1. Atıksu Arıtım ve Geri Dönüşüm İşlemleri

Atıksuların arıtımı ve tekrar kullanımı için araştırmacılar ucuz, etkili ve bir o kadar da pratik yöntemlerin ortaya konulmasını hedefleyen pek çok çalışma yapmaktadır (Morosanu vd., 2017). Atıksu arıtma teknolojileri; su kaynağını indirgeme, atıksu arıtımı ve geri dönüşüm olmak üzere üç ayrı amaç için kullanılmaktadır. Günümüzde birincil, ikincil ve üçüncül olarak isimlendirilen işlemler; atıksuları kaliteli, güvenilir ve kullanılabilir sulara dönüştürmek amacıyla birleştirilmektedir (Şekil 2.1). Birincil arıtma, fiziksel ön işlemler ile kimyasal işlemleri içermektedir. İkincil arıtma, biyolojik işlemleri, üçüncül arıtma ise birincil ve ikincil işlemlerin birlikte uygulandığı kaliteli ve istenilen amaçlarda (içme suyu olarak, sanayide ve tıpta) kullanılabilir bir suyun elde edildiği süreç olarak tanımlanmaktadır. Üçüncül arıtımda kirletici unsurların %99'u giderilerek su belirli bir amaç için kullanılabilir bir kaliteye dönüştürülmektedir. Atıksuların arıtımı için çeşitli teknolojiler geliştirilmiş olmasına rağmen ekonomik, etkili ve hızlı yöntemlerin araştırılması gerekliliği konusunda çalışmalar devam etmektedir (Purkayastha vd., 2014).



Şekil 2.1. Atıksu arıtım ve geri dönüşüm işlemlerinin sınıflandırılması

2.1.1. Birincil atıksu arıtım işlemleri

Eleme, filtrasyon ve santrifüj ile ayırma, sedimentasyon, koagülasyon ve flokülasyon atıksulardaki ağır metal iyonlarının bertaraf edilmesinde kullanılan birincil atıksu arıtım yöntemlerinden bazılarıdır.

Eleme, Filtrasyon ve Santrifüj ile Ayırma: Eleme, atıksu arıtım sürecinde kullanılan ilk basamaktır. Atıksularda bulunabilen kağıt, ahşap, saç, kumaş vb. katı kirleticilerin bu ortamdan uzaklaştırılması elemeyeyle gerçekleştirilmektedir. Atıksulardaki katı taneciklerin büyüklüğüne göre 4 mm ile 45 µm arasında değişen gözenek boyutuna sahip elekler seçilmektedir. Filtrasyon yöntemi, atıksularda askı halinde bulunan ve 100 mg L⁻¹ değerinden düşük derişimdeki katı maddelerin, 25 mg L⁻¹ derişimindeki yağların ve bakterilerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Santrifüj ise boyutu 1 mm'ye kadar olan askıdaki koloidal olmayan katıların atıksu ortamından ayrılması için kullanılmaktadır. Katı maddelerin yoğunluğuna göre farklı hızlara sahip santrifüjler tercih edilmektedir (Nemerow ve Dasgupta, 1991; Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Sedimentasyon: Genellikle geleneksel arıtım yöntemlerinden önce uygulanan bir işlem olup bu süreçte atıksuda dağılmamış veya yarı dağılmış halde bulunan kum, çakıl veya askıdaki katılar farklı zaman aralıklarında çeşitli tipteki tankların içerisinde bir süre bekletilerek atıksu ortamından uzaklaştırılmaktadır. Askıdaki katı maddelerin neredeyse %60'ı yerçekimi etkisiyle çökmektedir. Çökme süresi; katı maddelerin partikül boyutuna, yoğunluğuna veya atıksuyun devinim hızına bağlı olarak değişmektedir. Bazı durumlarda sedimentasyon sürecini hızlandırmak amacıyla ortama şap eklenmektedir. Bu yöntemle, kağıt ve rafineri endüstrilerinden elde edilen atıksular iyileştirilerek endüstride yeniden su kaynağı olarak kullanılmaktadır (Marmagne ve Coste, 1996).

Koagülasyon: Askıdaki katı maddelerin yerçekimi etkisiyle çöktürülemediği durumlarda atıksuların içerisine koagülant olarak isimlendirilen alüminyum tuzları, nişasta, şap, demir tuzları veya aktive edilmiş silika gibi kimyasal maddeler eklenmektedir. Sentetik anyonik, katyonik ve non-iyonik polimerler de etkili birer koagülant olmalarına rağmen bunlar oldukça maliyetlidir. pH, sıcaklık, temas süresi ve koagülantın miktarı koagülasyon sürecini etkileyen önemli faktörlerdir (Fu ve Wang, 2011).

Flokülasyon: Askıdaki katı, yağ, gres, biyolojik katı vb. maddeler hava veya gazla birleşerek yumaklaşır ve böylece atıksuyun yüzeyinde bir yığın oluşturur. Elektro-flokülasyon atıksu arıtımı ve geri dönüşümü amacıyla kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu

yöntemle atıksu ortamına elektrik akımı verilerek kirletici unsurların indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarıyla sulu ortamdan %75 ile %99 oranında giderildiği literatürde bildirilmiştir (Clark ve Stephenson, 1998).

2.1.2. İkincil atıksu arıtım işlemleri

Aerobik ve anaerobik arıtım gibi ikincil atıksu arıtım teknolojileri, sulu ortamda çözünen veya çözünmeyen kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik yollarla gideriminden oluşmaktadır. Genellikle, bakteri ve mantar türleri atıksu ortamındaki kirleticileri CO₂ ve NH₃ gazlarına dönüştürmektedir. Organik madde bazen glikoz, alkol veya nitrata da dönüşebilmektedir. Ayrıca mikroorganizmalar zehirli inorganik maddeleri daha zehirsiz hale dönüştürmektedir. Atıksular daha sonra zehirli organik ve inorganik maddelerden arındırılmaktadır. Atıksuda çözülmüş halde bulunan katı maddelerin, ağır metallerin, siyanürlerin, fenollerin ve yağların derişimlerinin sırasıyla 16,0; 2,0; 60,0; 140 ve 50 mg dm⁻³ değerlerini aşmaması gerekmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991; Kato vd., 1997; Zinkus vd., 1998).

Aerobik arıtım: Atıksu ortamında çözülmüş haldeki hava veya oksijen varlığında organik maddeler, bakteriler aracılığıyla aerobik ayrışmaya maruz bırakılmaktadır. Bu süreç oksijen miktarı, alıkonma zamanı, sıcaklık ve bakterilerin biyolojik aktivitesi gibi öncüllere bağlıdır. Ayrıca organik kirleticilerin biyolojik yükseltgenme oranı, atıksu ortamına bakterilerin gelişebileceği kimyasal maddelerin eklenmesine bağlı olarak artmaktadır. Bu yöntem biyolojik oksijen ihtiyacını (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ), çözülmüş veya askıdaki organik maddeleri, uçucu organik maddeleri, nitratları ve fosfatları gidermede oldukça etkilidir. Sürecin sonunda büyük miktarda biyolojik çamur oluşması ve ortaya çıkan çamurun bertaraf edilmesinin oldukça maliyetli olması yöntemin dezavantajlarından (Barragán vd., 2007; Singh vd., 2018).

Anaerobik arıtım: Organik maddeler, oksijensiz bir ortamda çürümekte, bir diğer deyişle anaerobik olarak ayrışmaktadır. Bakteriler, karmaşık organik maddeleri; azot, sülfür ve karbon temelli daha basit yapılara dönüştürmektedir. Bu süreçte çevreye N₂, NH₃, H₂, H₂S ve CH₄ gibi önemli gazlar yayılmaktadır (Fux vd., 2002).

2.1.3. Üçüncül atıksu arıtım işlemleri

Yükseltgenme, iyon değişimi, elektroliz, ters ozmoz, kristalizasyon, ekstraksiyon, çöktürme, mikro- ve ultra filtrasyon ve adsorpsiyon gibi üçüncül atıksu arıtım işlemleri

canlıların suyu güvenli bir şekilde kullanabilmeleri yönünden oldukça önemlidir (Cardoso vd., 2017).

Yükseltgenme: Kimyasal yükseltgenmede atıksudaki organik bileşik CO₂ veya alkol, aldehit, keton ve karboksilik asit gibi bazı ürünlere kolayca yükseltgenerek ayrıştırılmaktadır. Yükseltgenme; KMnO₄, Cl₂, O₃, H₂O₂, Fenton reaktifi (H₂O₂ ve Fe⁺²) ve ClO₂ gibi kimyasal maddeler aracılığıyla gerçekleştirilmektedir (Bigda, 1995). Kimyasal yükseltgenme oranını belirlemede yükseltgenin ve kirleticilerin yapısı, pH, sıcaklık ve katalizörün varlığı gibi faktörler etkin rol oynamaktadır. Bu yöntemle amonyak, fenoller, boyarmaddeler, hidrokarbonlar ve diğer organik kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılabilmektedir (Gogate ve Pandit, 2004).

İyon değişimi: Atıksularda bulunan toksik iyonlar, iyon değiştiriciler yardımıyla toksik olmayan iyonlara dönüştürülmektedir. İyon değiştiriciler, anyon ve katyon değiştiriciler olmak üzere iki türden oluşmaktadır. Doğal ve sentetik reçineler olan iyon değiştiricilerin yüzeylerinde aktif bölgeler bulunmaktadır (Li vd., 2013). En yaygın kullanılan iyon değiştiriciler sodyum silikatlar, zeolitler, polistiren sülfonik asit, akrilik ve meta-akrilik reçinelerdir. Düşük derişimdeki organik ve inorganik bileşiklerin (250 mg L⁻¹) neredeyse %95 oranında giderilebildiği bu yöntem aynı zamanda düşük enerjilidir (Dąbrowski vd., 2004).

Elektroliz: Atıksuda çözülmüş veya dağılmış haldeki kirleticilerin indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları sonucunda elektrotların yüzeyinde birikerek ortamdan uzaklaştırılması işlemine “elektroliz” denilmektedir. Bu yöntemle pek çok metal iyonu elektrot yüzeyinde birikirken, organik kirleticiler ise, CO₂, su veya diğer ürünlere ayrışmaktadır. pH, sıcaklık, denge süresi ve uygulanan akım miktarı bu süreci kontrol altına almak için dikkat edilmesi gereken parametrelerdir (Jüttner vd., 2000; Mollah vd., 2004).

Ters ozmoz: Ters ozmoz veya hiper-filtrasyon, membran geliştirme teknolojisine dayanan bir atıksu arıtım yöntemidir. Selüloz, polieter ve poliamid gibi çeşitli membranların kullanıldığı yöntemde ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanarak apolar, iyonik ve sulu ortamda çözünebilen büyük moleküller atıksulardan uzaklaştırılmaktadır (Pirsaheb vd., 2017). Gereken filtrelemeyi başarabilmek için kullanılan membranlar boru, disk, levha, spiral ve içi boş olacak şekilde düzenlenmektedir. Kirleticinin giderimi için atıksuda çözülmüş maddenin dağılım katsayısıyla su ve membran arasındaki serbest enerji önemli parametrelerdendir. Ayrıca

pH, basınç, çözülmüş haldeki maddenin mol kütlesi, tanecik boyutu ve denge süresi dikkate alınması gereken diğer faktörlerdendir. Bu yöntem kullanılarak bakteri, virüs ve diğer mikroorganizma türleri atıksulardan %99 oranında uzaklaştırılmakta ve elde edilen ultra saf su tıpta, elektronik ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır (Bellona vd., 2004; Fritzmam vd., 2007).

Kristalizasyon: Kristalizasyon, kirleticilerin derişimini kristallenmeye başladıkları andan itibaren belirli bir noktaya kadar arttırmasına dayanan bir süreçtir. Bu süreç, buharlaştırma, atıksuyun sıcaklığını düşürme veya ortama diğer çözücülerin eklenmesiyle elde edilmektedir. Atıksulardaki HCO_3^- , NH_3 , SO_3^{2-} gibi bileşenler çeşitli gazlara dönüşmektedir. Kristalizasyon genellikle soğutma kuleleri, kömür ve gaz yakıt kazanları, kağıt ve boya endüstrilerinden salınan atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (Van der Ham vd., 1998).

Ekstraksiyon: Ekstraksiyon; yağ, gres ve bazı organik kirleticilerin ve metal iyonların atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Su ile karışmayan fakat kirleticiyi çözebilen benzen, hekzan, aseton veya diğer hidrokarbonların ortama eklenmesi yöntemin en önemli basamağıdır (Hall vd., 1990; Ahn ve Ahn, 1997).

Çöktürme: Çöktürme; sulu ortamda çözünebilen kirleticilerin çözünürlüklerinin azaltılarak çöktürülmesi ve böylelikle sulu ortamdan uzaklaştırılması işlemidir. İşlem, ağır metal iyonlarının ve organik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılmasına rağmen ortamda yağ ve gres gibi maddelerin olması işlemin uygulanmasını güçleştirmektedir (Puranik vd., 1999). Kirleticilerin çözünürlükleri; ortama maliyeti yükselten şap, NaHCO_3 , FeCl_3 , FeSO_4 veya kireç gibi kimyasalların eklenmesiyle veya sulu ortamın sıcaklığının düşürülmesiyle azaltılabilmektedir. Çöktürme işleminde, pH ve sıcaklık gibi parametreleri kontrol altında tutarak kirleticileri %60 oranında gidermek mümkün olmaktadır. Krom ve nikel kaplama endüstrilerinden ortaya çıkan atıksuların arıtımında kullanılan bu yöntemin dezavantajı ise sürecin sonunda oluşan büyük miktardaki çamurun yok edilmesinin zorluğudur (Peters vd., 1985; Mamigonyan ve Gutin, 2003).

Mikro- ve ultrafiltrasyon: Mikrofiltrasyon, partikül boyutu 0,04–1 μm ; ultrafiltrasyon ise 0,02 μm –1 nm aralığında olan ve derişimi 100 mg L^{-1} değerini aşmayan askıdaki katıları atıksu ortamından uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu işlemde kullanılan filtreler; pamuk, yün, suni ipek, selüloz, fiberglas, polipropilen, akrilik, naylon, asbest ve akışkan hidrokarbon polimerlerdir. Atıksuyun geri dönüşümü

için bir ön işlem uygulandıktan sonra bu yöntemin kullanılması filtrelerin kullanım süresini 5–8 yıla kadar uzatabilmektedir (Lorch, 1981).

Adsorpsiyon: Bir yüzey olayı olan adsorpsiyon, çözelti ortamında çözülmüş haldeki bileşenlerin katı bir yüzey üzerine zayıf veya kuvvetli etkileşimlerle tutunarak derişimini arttırması olarak ifade edilmektedir. Yüzeyde derişimi artan bileşene adsorplanan madde, adsorplayan katı maddeye ise adsorban adı verilmektedir (Demiral ve Güngör, 2016). Adsorpsiyon yöntemi, mevcut atıksu arıtım teknolojilerine göre oldukça pratik, ekonomik ve çevre dostu olması sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. pH, sıcaklık, denge süresi, adsorban miktarı ve başlangıç kirletici derişimi adsorpsiyonun verimini etkileyen önemli parametrelerdir (Ackacha ve Drmoon, 2012). Adsorpsiyon yönteminde son yıllarda pek çok adsorbanın kullanılmasına rağmen araştırmacılar daha ucuz, kolay ulaşılabilen ve etkili adsorbanlar geliştirerek yöntemin verimini arttırmayı hedeflemektedir. Adsorpsiyon özelliği en çok incelenen adsorbanların başında aktif karbon gelirken, sepiyolit, zeolit ve amberlit gibi kil türleri, metal oksitler, jeopolimerler ve karbon nanotüpler de literatürde yer alan diğer etkin adsorbanlardandır. Adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması, gözenek büyüklüğü, partikül boyutu, yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve bu grupların polaritesinin adsorpsiyon sürecini büyük ölçüde etkilediği bilinmektedir (Fu ve Wang, 2011; Saleh ve Gupta, 2014; Badawi vd., 2017).

3. AĞIR METALLER

Atıksularda ortaya çıkan kirleticiler farklı toksik seviyelerde bulunmalarına göre organik veya inorganik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır. Organik kirleticilerin giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri yaygın olarak kullanılırken, ağır metallerin sulu ortamdan gideriminde mevcut yöntemlerin uygunluğu, ağır metallerin çözünürlük, yükseltgenme-indirgenme ve kompleks oluşturma gibi özelliklerinin olması sebebiyle endişe uyandırmaktadır. Kütle numarası 63,5 ile 200,6 g mol⁻¹ aralığında, özgül kütlesi ise 5,0 g cm⁻³'den daha büyük olan elementler ağır metal olarak nitelendirilmektedir (Lee ve Pandey, 2012; Srivastava vd., 2015).

Atıksulardaki ağır metaller çok düşük derişimlerde olsalar dahi insan sağlığı ile ekosistem için risk oluşturmakta ve bu durum çözülmesi gereken büyük bir çevresel sorun haline gelmektedir. Ağır metallerin oldukça toksik olması, bozunmaması ve organizmada depolanması sonucunda pek çok metabolik faaliyeti tahrip ederek kanser oluşumuna sebep olduğu yapılan araştırmalarla ortaya konulmuştur (Basta vd., 2005). Bakır, demir, çinko ve mangan gibi metallerin çok az miktarı canlıların metabolik aktivitelerini sürdürebilmek için ihtiyaç duyduğu temel bileşenleri oluşturduğu bilinse de bu metallerin büyük miktarları insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Yeryüzü sularında bulunan ağır metaller daha toksik olan hidratlı bileşiklerine dönüşerek sularda oksijen yetersizliğine, alglerin çoğalmasına ve sucul yaşamın sonlanmasına sebep olmaktadır (Peligro vd., 2016; Raval vd., 2016).

Kurşun, kadmiyum ve civa başta olmak üzere arsenik, krom, bakır ve nikel bilinen en toksik ağır metallerdir. Ağır metaller kağıt, metalurji, elektronik, metal kaplama ve madencilik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Akpor vd., 2014).

3.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, akü endüstrisi başta olmak üzere elektro kaplama, elektrik, çelik, cam, boya endüstrilerinde ve patlayıcı üretiminde yaygın kullanımı nedeniyle atıksulardaki derişimi her geçen gün artmaktadır. Atıksularda kurşun; PbS, PbCl₂ ve PbSO₃ bileşikleri hâlinde bulunabilen toksik bir ağır metaldir (Acharya vd., 2009). Kurşun içerikli atıksuların arıtılmadan çevreye salınması doğrudan ve dolaylı yollarla insan sağlığını tehdit etmektedir. Örneğin; kurşun, kloroplastın yapısını bozarak bitkinin büyümesini, kökünün uzamasını, tohumun çimlenmesini, hücre bölünmesini ve terlemesini olumsuz yönde etkilemesinin yanı sıra bitkilerin farklı kısımlarında birikerek canlıların besin

zincirine katılmaktadır. İnsan vücuduna içme suyu, besin ve hava yolu ile giren kurşunun hiçbir biyolojik fonksiyonunun olmadığı gibi eser miktarda birikmesi ciddi psikolojik, biyokimyasal etkilere ve çeşitli organlarda işlev bozukluklarına neden olmaktadır (Fatemitalab vd., 2016). Kurşunun oksidatif stres mekanizması üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Glutatyon gibi hücre içindeki antioksidanlar çeşitli metabolik faaliyetler sonucunda meydana gelen ve toksik olan reaktif oksijen türü radikallere karşı bir savunma mekanizması oluşturmaktadır. Kurşun varlığında ise hücrenin antioksidan dengesi bozulmakta ve oksijen türü radikaller kontrolsüzce artmaktadır. Oluşan radikaller; protein, lipid ve nükleik asit gibi hücre bileşenlerini oksitleyerek hücrenin membran yapısının bozulmasına ve fonksiyonlarının yitirilmesine sebep olan ürünler oluşturmaktadır (Jomova ve Valko, 2011; Lopes vd., 2016).

Kurşunun, Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi tek veya iki değerlikli iyonlarla yer değiştirerek, hücre sinyalinin iletilmesi, hücre adhezyonu, hücre ölümü ve nörotransmitter salınımı gibi pek çok metabolik süreci olumsuz etkilediği de bilinmektedir. Erken yaşlarda kurşunun büyük bir miktarı karaciğer, böbrek ve beyin gibi organlarda ve kas dokusunda, ilerleyen zamanlarda ise kemiklerde ve dişlerde depolanmaktadır. Kandaki kurşunun yarılanma ömrü yaklaşık 1 ay, yumuşak dokularda ise 2 ay iken, kemiklerde bu süre 25–30 yıla kadar uzamaktadır. Ayrıca kurşun, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. (Garza vd., 2006; Krystofova vd., 2009). Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA), içme sularının $15 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den fazla kurşun içermemesi gerektiğini belirtmektedir (USEPA, 2017).

3.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum çevrede ortaya çıkan ve ekosistem üzerinde olumsuz etkileri bulunan bir ağır metaldir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı tarafından edinilen bilgiye göre kadmiyum, birinci sınıf kanserojenler listesinde yer almaktadır (IARC, 1993; Satarug ve Moore, 2004). Kadmiyum, elektro kaplama, akü, plastik, boya, madencilik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kadmiyumun böylesine geniş bir kullanım alanına sahip olması başta mesleki maruziyetler sebebiyle çalışanların sağlığını tehdit etmekte, kadmiyumca zengin atıksuların çevreye salınmasıyla da tüm canlıların yaşam kalitesini olumsuz etkilemektedir (Joseph, 2009).

Almanya ve İskandinav ülkeleri kadmiyum kullanımını kontrol altına almayı hedefleyen tarihteki ilk yasal düzenlemeyi gerçekleştirmiştir. Günümüzde Avrupa Birliği

ülkelerinde kadmiyum kullanımıyla ilgili Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması (REACH) komitesince yapılmış ciddi kısıtlamalara göre kadmiyumun kaplamalarda, pigmentlerde, stabilizatörlerde ve nikel-kadmiyum bataryaların üretimindeki kullanımı azaltılmıştır (ATSDR, 2005).

Vücuda alınan kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birirmektedir. Böbreklerde birikmesi ileriki yaşlarda yüksek tansiyona sebep olabilmektedir. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli sağlık problemi akciğer ve prostat kanseridir. Kemik erimesi, kansızlık, kilo kaybı, diş dökülmesi ve solunum yetmezliği de vücutta biriken fazla kadmiyumun sebep olduğu diğer önemli durumlardır. Ayrıca yapılan araştırmalar, tütün içeriğinde kadmiyum bulunmasından dolayı sigara kullanan kişilerin böbreklerinde biriken kadmiyum miktarının kullanmayanlara oranla birkaç kat daha fazla olduğunu ortaya koymuştur (Nordberg, 2009; Clemens vd., 2013). Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) içme sularının $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den fazla kadmiyum içermemesi gerektiğini belirtmektedir (Babel ve Kurniawan, 2003).

3.3. Civa (Hg)

Japonya'daki civa zehirlenmesi olayının ardından dünya çapında civa kirliliğinin canlılar üzerinde sebep olabileceği felaketlerle ilgili farkındalık artmıştır. Civa, atıksularda Hg^0 veya Hg_2^{+2} ve Hg^{+2} şeklinde bulunan en toksik ağır metallere biridir. İnsan sağlığını ve çevreyi civa kirliliğinden koruyabilmek için 2013 yılında Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) öncülüğünde "Minamata Sözleşmesi" oluşturulmuştur. Bu sözleşme ile civa kullanımını kontrol altına almayı ve civa içerikli atıkların azaltılmasını hedefleyen bir çalışma başlatılmıştır. Sözleşme Türkiye'nin de aralarında bulunduğu 128 ülke tarafından imzalanmıştır (Kumari ve Chauhan, 2014; Malar vd., 2015).

Petrol rafinerilerinde, kağıt, plastik, kloro-alkali ve ilaç endüstrilerinde büyük miktarda civa kullanımı söz konusudur. Atıksularda ve içme sularında USEPA tarafından bulunması kabul edilebilir civa derişimleri sırasıyla $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Miretzky ve Cirelli, 2009). Civa arıtılmadan atıksularla birlikte çevreye salındığında canlı sistemleri yok etmeye başlamaktadır. İnsanlarda metil civa, enzimler için inhibitör etkisi göstermekte ve protein sentezini olumsuz yönde etkilemektedir.

Ayrıca böbrek ve beyin başta olmak üzere solunum ve üreme sistemlerine zarar vermektedir (Parham vd., 2012).

Atıksularda kirlilik yaratan tüm ağır metallerin toksik özelliklere sahip olmaları nedeniyle sulu ortamdan herhangi bir doğal kaynağa karışmadan arıtılmaları gerekmektedir. Böylece başta insanlar olmak üzere tüm canlıların yaşamını tehdit eden büyük bir sorun ortadan kaybolmuş olacaktır (Sud vd., 2008).

3.4. Arsenik (As)

Arsenik, elementel, gaz, organik ve inorganik formlarda bulunabilen gaz hali daha toksik olan bir ağır metaldir. Endüstride arsenik, yarı iletken teknolojilerinde ve lazer üretiminde kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması arseniğin hava, su ve toprağı kirletmesine sebep olmaktadır (Jain ve Ali, 2000). İnorganik arsenik bileşiklerinin ve solunum yoluyla alınan arseniğin, güçlü bir kanserojen özellik taşıdığı belirlenmiştir. Arseniğin olumsuz etkileri başta bağırsaklar ve karaciğer olmak üzere pek çok organda ortaya çıkmaktadır. Tırnak ve saçlarda arsenik ile kolayca bağ yapabilecek S–H gruplarının bulunması arseniğin bu dokularda daha fazla birikmesine neden olmaktadır. USEPA, içme sularındaki güvenilir arsenik iyonları seviyesini $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir (Guzmán vd., 2016).

3.5. Krom (Cr)

Krom, yeryüzünde FeCr_2O_4 , PbCrO_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve Cr_2O_3 bileşikleri şeklinde bulunan toksik bir metaldir. Toprakta $10\text{--}50 \text{ mg kg}^{-1}$, havada 100 ng m^3 , tatlı suda ortalama $9,7 \mu\text{g L}^{-1}$, deniz suyunda ise $0,2\text{--}50 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulunmaktadır (Atieh vd., 2010). Krom içerikli atıksular genellikle deri, elektro kaplama, cam, tekstil ve ahşap endüstrilerindeki faaliyetlerin sonucunda ortaya çıkmaktadır. Krom atıksularda, Cr(III) ve Cr(VI) iyonları şeklinde bulunmaktadır. Cr(VI) iyonu, Cr(III) iyonuna göre çok daha toksik özellik göstermektedir (Kousalya vd., 2010). Hücre zarından kolayca geçen Cr(VI) iyonları, burada indirgenmeye uğrayarak DNA'ya zarar verebilen Cr(V) ve Cr(VI) iyonları gibi farklı ara ürünler üretmekte ve DNA'nın yapısında geri dönüşü olmayan mutajenik hasarlara yol açmaktadır (Chhikara vd., 2010). Laboratuvarında deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar, organizmada biriken aşırı Cr(VI) iyonlarının, deride tahrişlere, solunum yolu rahatsızlıklarına, ülser, sinir sistemi bozukluklarına neden olduğunu ve kanserojen özellikler taşıdığını doğrulamaktadır. Tüm bu zararlı

etkileri sebebiyle USEPA, içme sularındaki güvenilir Cr(VI) iyonları seviyesini $100 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir (Sugashini ve Gopalakrishnan, 2012; Abatneh ve Sahu, 2014). Cr(III) iyonunun insan vücudunda özellikle lipid ve karbonhidrat metabolizmalarına katılması, insülin ve trigliseritin kontrol altına alınmasına yardımcı olması sebebiyle yetişkin bireyler tarafından günlük 50–200 μg aralığında alınması gerektiği belirtilmiştir. (Zafra-Stone vd., 2007; Farooq vd., 2010).

3.6. Bakır (Cu)

Bakır, tüm organizmalarda ihtiyaç duyulan bir metaldir. İnsan vücudunda bakır, Cu(I) ve Cu(II) olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Besin yoluyla vücuda çoğunlukla Cu(II) şeklinde alınan bakırın, bağırsaklarda emiliminin gerçekleşerek kana karışması için Cu(I)'e indirgenmesi gerekmektedir. Bakır enzim aktivitesinde ve kemiklerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır (Awual vd., 2014).

Atıksularda bakır derişiminin artmasında etken olan endüstri dalları; madencilik, metalürji, çelik, boya, elektro kaplama ve gübredir. Bakır için USEPA'nın toprakta ve suda bulunmasına izin verdiği bakır iyonları miktarı sırasıyla 100 mg kg^{-1} ve $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. Günlük bakır ihtiyacı yetişkin bireylerde $12,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, çocuklarda ise $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlenmiş fakat vücutta bakır derişiminin gereğinden fazla artması mide bulantısı, kusma, ishal ve sarılık gibi pek çok olumsuz duruma yol açmaktadır. Bakır eksikliğinde ise saç dökülmesi, anemi, siroz, baş ağrısı ve kemik erimesi gibi sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır (Zhou vd., 2009; Tang vd., 2014).

3.7. Nikel (Ni)

Nikel, çeşitli volkanik patlamalar ve erozyon gibi jeolojik olaylar sonucunda oluşan ve yer kabuğunda %0,01 oranında bulunan gümüş renkli ve genellikle sülfid, oksit ve silikat mineralleri hâlinde bulunmaktadır. Nikel; elektrokaplama, seramik, boya, elektronik, nikel alaşımları ve madeni para endüstrilerinde kullanılmaktadır (Torab-Mostaedi vd., 2013). Bir bireyin besinler aracılığıyla maruz kaldığı nikel miktarı yaklaşık 0,1–0,3 mg iken, sigara içmeyen bir bireyin solunum yoluyla maruz kaldığı nikel miktarı $0,0008 \text{ mg}$ 'ın altındadır. Beslenme ve solunumla uzun süre maruz kalınan nikel çeşitli solunum sistemi hastalarına sebep olurken, paslanmaz çelik, mücevher ve madeni paralarla derinin temas etmesi sonucunda vücuda alınan nikel çeşitli dermatolojik hastalıkların oluşmasına yol açmaktadır (Yang vd., 2009; Mobasherpour vd., 2012).

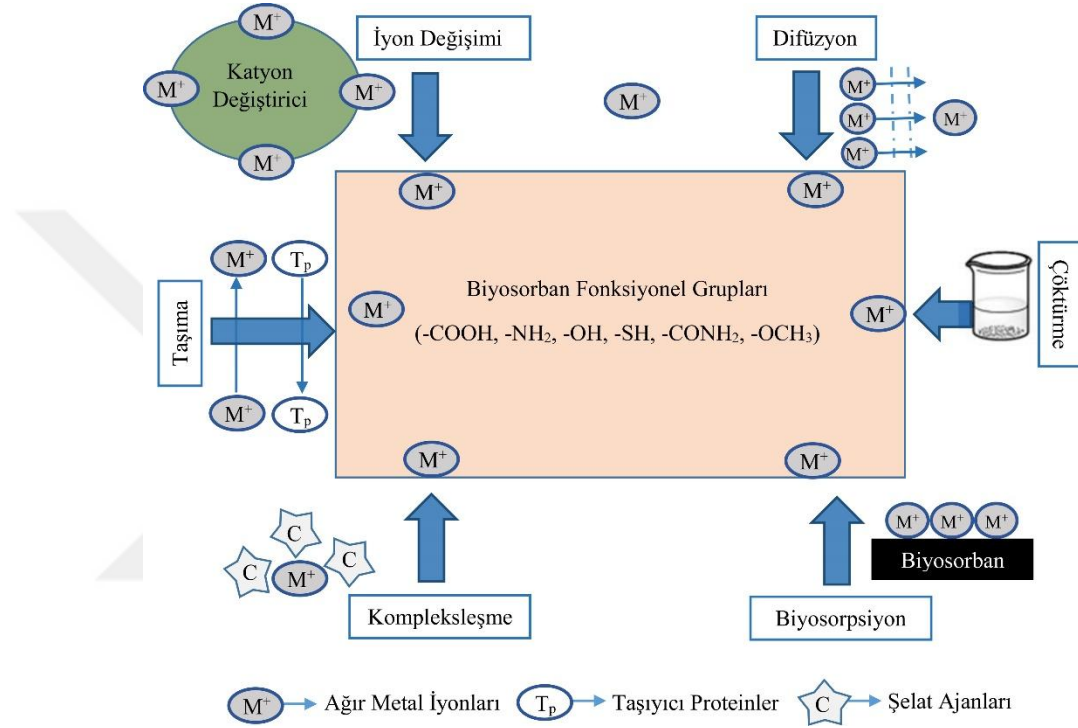
4. BİYOSORPSİYON

Biyosorpsiyon, sulardaki kirleticilerin, çeşitli biyokütlelere pasif olarak bağlanmasıyla ortamdan giderimi olarak tanımlanmaktadır (Ahmad vd., 2018). Biyosorpsiyon yönteminde kullanılan biyokütleler; bitkisel ve hayvansal kaynaklar, bakteri, mantar, maya, endüstriyel ve tarımsal atıklar gibi biyolojik kökenli materyallerdir (Fomina ve Gadd, 2014). Biyosorpsiyon mekanizması hücre metabolizmasına bağlı bir süreç değildir. Fakat biyoakümülyasyon (biyobirikim) adı verilen yöntemde canlı mikroorganizmalar kullanıldığından, kirletici iyonların hücre duvarına bağlanması veya kullanılan hücrenin metabolizmasına bağlı olarak hücre içine alınıp birikmesi söz konusudur (Gadd ve White, 1989; Kaduková ve Virčíková, 2005). İki yöntem karşılaştırıldığında, biyosorpsiyonda kullanılan ölü biyokütle uzun süre oda sıcaklığında saklanabilmektedir. Ayrıca bu tip biyokütlenin besin ihtiyacı yoktur ve yeniden kullanılabilir. Biyosorpsiyon işlemi metabolizmadan bağımsız gerçekleştiği için biyoakümülyasyondan daha hızlıdır. Biyosorpsiyon uygulamalarının maliyeti oldukça düşüktür. Son yıllarda üzerinde sıkça durulan fenolik bileşikler ve pestisitler gibi oldukça zehirli ve bozunmadan kalabilen kirleticileri, kullanılan ekonomik biyokütleler, bu kirleticilerin toksisitesinden etkilenmeden yüksek verimle ortamdan uzaklaştırmaktadır (Chojnacka, 2010).

Biyosorpsiyonun mekanizması (Şekil 4.1), temelde adsorpsiyona dayanmakla birlikte kirleticilerin absorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değişimi, mikro çöktürme ve elektrostatik etkileşim gibi mekanizmalar yardımıyla da sulu ortamdan uzaklaştırıldığı literatürde yer almaktadır (Gardea-Torresdey vd., 1990). Elektrostatik etkileşim, biyosorpsiyonun ilk adımındır. Metal iyonları ilk olarak hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla etkileşime girmekte ve böylece yüzeye tutunmaktadır. Elektrostatik etkileşim reaksiyon ortamının pH'sına büyük ölçüde bağlıdır, çünkü metal iyonları ve hücre yüzeyinin yük özelliği farklı pH'larda değişmektedir. pH değerindeki azalma, hücre yüzeyindeki $-NH_2$ gibi fonksiyonel grupların protonlanmasına neden olarak anyonik kirleticilerin adsorpsiyonunu kolaylaştırırken, pH'nın artması H^+ iyonlarının ayrışmasına yol açarak katyonların bağlanabileceği negatif yüklü bir yüzey oluşturmaktadır (Comte vd., 2006; Sathvika vd., 2016).

Biyosorpsiyon çoğu zaman, biyokütle yüzeyindeki bazı iyonların metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Örneğin; Mameri ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada biyokütle olarak *S. rimosus* kullanılmış ve Zn(II) iyonları sulu

ortamdan uzaklaştırılmıştır. Biyosorpsiyon mekanizması aydınlatılmış ve iyon değişiminin bu süreçte etkin olduğu belirlenmiştir. Biyokütle yüzeyindeki H^+ ve Na^+ iyonları ile çözelti ortamındaki $Zn(II)$ iyonlarının yer değiştirdiği saptanmıştır. Maksimum $Zn(II)$ iyonları biyosorpsiyonu ise 80 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Mameri vd., 1999).



Şekil 4.1. Biyosorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Khosa ve Ullah, 2018)

4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon verimi biyosorban miktarı, çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç metal iyonları derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin yanı sıra biyokütlenin yüzeysel özellikleri ve kimyasal bileşimine de bağlı olarak değişmektedir (Monteiro vd., 2012).

4.1.1. pH

pH, ağır metallerin biyosorpsiyonunda rol oynayan en önemli faktörlerden biridir. Biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların aktivitesi ve çözelti kimyasını (hidroliz, organik/inorganik ligandlarla kompleksleştirme, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, çöktürme ve türlendirme) önemli derecede etkilemektedir (Zaib vd., 2016).

pH değerinin azalması çözelti ortamındaki H⁺ iyonları derişiminin artmasına ve biyosorban yüzeyinin protonlanmasına sebep olmaktadır. Bu durum anyonik kirleticilerin biyosorban yüzeyine yüksek verimle bağlanmasına uygun ortam sağlarken, ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon verimini ise düşürmektedir (Cirik vd., 2012).

pH değerinin yükselmesi ağır metal iyonlarının kompleksleşerek çökmesine neden olacağından biyosorpsiyon sürecini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle çözelti ortamı belirli pH aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon için en uygun koşul ortaya konulmalıdır (Ajjabi ve Chouba, 2009).

4.1.2. Sıcaklık

Biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerden bir diğeri sıcaklıktır. Biyosorpsiyon süreci endotermik, ekzotermik veya sıcaklıktan etkilenmeyen bir mekanizmaya sahip olabilmektedir (Li vd., 2012). Süreç endotermik ise sıcaklığın yükselmesiyle biyosorban yüzeyindeki gözeneklerin genişliği ve fonksiyonel grupların aktivitesi artmaktadır. Ayrıca biyosorbani çevreleyen difüzyon tabakasının kalınlığı azalacağından metal iyonlarının hareketliliği artmaktadır. Bu durum biyosorpsiyon verimini olumlu etkilemektedir. Biyosorpsiyon süreci ekzotermik ise sıcaklığın artmasıyla biyosorbanın hücre duvarındaki bazı aktif bölgeler zarar göreceğinden biyosorpsiyon verimi düşmektedir (Park vd., 2010).

4.1.3. Başlangıç metal iyonları derişimi

Sulu ve katı fazlar arasındaki metal iyonlarının kütle transfer direnci başlangıç metal iyonları derişimindeki artışa bağlı olarak ortadan kaybolmaktadır. Sulu ortamda metal iyonlarının miktarı ne kadar fazla olursa biyosorpsiyon miktarı da buna bağlı olarak artmakta fakat bu artış biyosorbanın doygunluğa ulaşmasıyla son bulmakta ve metal iyonları biyosorpsiyon miktarı dengeye gelmektedir (Singh vd., 2010).

4.1.4. Biyosorban miktarı

Biyosorban miktarı, biyosorpsiyon verimini etkileyen önemli bir parametredir. Biyosorban miktarının belirli bir değere kadar artması metal iyonlarının bağlanabileceği aktif bölgelerin sayısının da artacağı anlamına gelmektedir. Buna bağlı olarak metal iyonları biyosorpsiyon veriminin belirli bir değere kadar yükselmesi, ardından dengeye ulaşması beklenmektedir (Montazer-Rahmati vd., 2011).

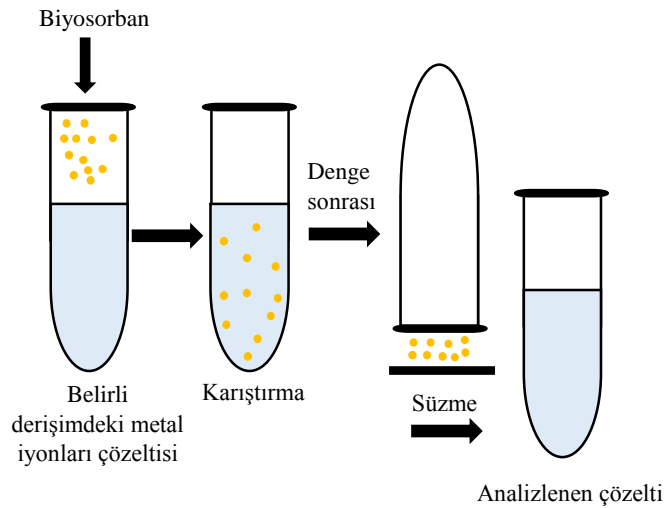
4.1.5. Karıştırma hızı

Biyosorpsiyon yöntemi uygulanırken sulu ortamdaki biyosorban ve ağır metal iyonlarının hareketsiz olması, çökmeye sebep olabileceğinden bu durum biyosorpsiyon hızında ve veriminde düşmeye yol açabilmektedir. Bununla birlikte çözeltinin yüksek hızda ve sürekli olarak karıştırılması, ortamdan uzaklaştırılacak iyonların biyosorban yüzeyiyle temasını arttırmakta ve biyosorbanın gözeneklerine nüfuzunu mümkün kılmaktadır (McKay ve Allen, 1997).

4.1.6. Temas süresi

Temas süresi, biyosorpsiyonun hız basamağının belirlenmesi ve çeşitli kinetik modellere uygunluğunun araştırılması yönünden incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Biyosorpsiyon sürecinde denge, metal iyonlarıyla biyosorbanın temas süresine bağlıdır. Bu süre, birkaç dk veya birkaç saat olabilmektedir. Biyosorpsiyon çalışmalarında denge süresinin kısa olması beklenmektedir (Lee vd., 2016).

Şekil 4.2’de kesikli sistemde biyosorpsiyonu etkileyen faktörler deneysel olarak incelenirken izlenen adımlar şematik olarak sunulmaktadır.



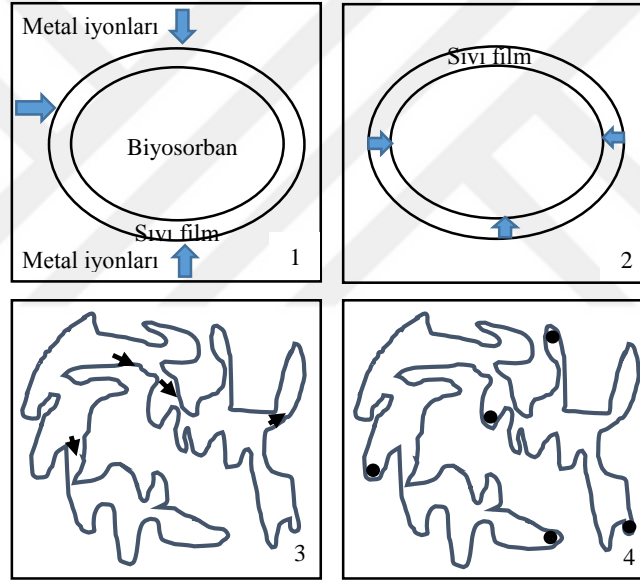
Şekil 4.2. Kesikli sistem biyosorpsiyon uygulamalarının şematik gösterimi

4.2. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorban kullanılarak metal iyonlarının sulu ortamdan giderilmesi sürecinin anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Kinetik veriler; kütle transferi, kimyasal reaksiyon ve difüzyon kontrolü gibi biyosorpsiyonun kontrol

mekanizmasıyla ilgili bilgiler vermektedir (Febrianto vd., 2009; Kyzas vd., 2014). Biyosorpsiyon mekanizması aşağıda açıklanan dört basamaktan oluşmaktadır.

- (1) Metal iyonları biyosorbanı çevreleyen sıvı filme veya sınır tabakasına taşınır (Film difüzyon).
- (2) Metal iyonları sınır filminden yüzey difüzyonu boyunca biyosorbanın genişleyen gözeneklerine taşınır (Film difüzyon).
- (3) Metal iyonları gözenek difüzyonu sırasında yüzeyden biyosorbanın tanecikler arası aktif bölgelerine aktarılır (Partikül içi difüzyon).
- (4) Metal iyonu biyosorban üzerindeki aktif bölgelere tutunur (Biyosorpsiyon) (McKay vd., 1999).



Şekil 4.3. Biyosorpsiyon yönteminin mekanizmasını tanımlayan basamaklar

Biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak, yavaş gerçekleşen basamaktır. Çözelti ortamında homojen ve etkili bir karıştırma oluşturulduğunda 1. ve 2. basamaklar kısa sürede gerçekleşmektedir. Son basamak da hızla tamamlandığından, partikül içi difüzyonun gerçekleştiği 3. basamak, biyosorpsiyon sürecinde hızı belirlemektedir (Aksu, 2005). Lagergren birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri biyosorpsiyon sürecindeki hızı belirlemek amacıyla en çok kullanılan kinetik modellerdir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

4.2.1. Lagergren-birinci-dereceden kinetik model

Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeline göre biyosorpsiyon hızı biyosorbanın yüzeyindeki boş bölgelerin sayısı ile doğru orantılıdır (Lagergren, 1898). Bu modele ait eşitlik (Eşitlik 4.1) aşağıda verilmektedir:

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (4.1)$$

Eşitlikteki;

q_d : Dengede biyosorplanan madde miktarını (mg g^{-1}),

q_t : t anındaki biyosorpsiyon miktarını (mg g^{-1}),

k_1 : Lagergren-birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}),

t : Zamanı (dk)

sembolize etmektedir. Elde edilen $\ln(q_d - q_t)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi $-k_1$ ve y eksenini kestiği nokta ise $\ln q_d$ 'yi vermektedir.

4.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model

Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını tam anlamıyla aydınlatamadığında yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinden yararlanılmaktadır (Ho ve McKay, 1999).

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline ait eşitlik (Eşitlik 4.2) şu şekildedir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (4.2)$$

Eşitlikteki;

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_d : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamanda biyosorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre t 'ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi $1/q_d$ 'yi ve kesimi $1/k_2 q_d^2$ 'yi vermektedir.

4.2.3. Elovich kinetik modeli

Elovich eşitliği, biyosorpsiyon kinetiklerinde kimyasal biyosorpsiyon mekanizmasının doğasını açıklamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Elovich, 1957; Low, 1960). Bu kinetik modele ait eşitlik (Eşitlik 4.3) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.3)$$

Eşitlikteki;

q_t : t zamanındaki biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}),

α : Biyosorpsiyon hızını ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

β : Aktivasyon enerjisini ve yüzey kapsamı sabitini (g mg^{-1})

ifade etmektedir. $\ln t$ değerlerine karşılık q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrusal eğrinin eğimi $1/\beta$ 'yi, kesim noktası da $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ 'yi vermektedir.

4.2.4. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris, difüzyonun biyosorpsiyon sürecinde rol oynayabileceğini açıklamak amacıyla partikül içi difüzyon modelini ortaya koymuşlardır. Karıştırmanın çok iyi yapıldığı sistemlerde veya karıştırma hızının denge üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu durumlarda sınır tabakasının küçülmesiyle dış kütle aktarımı oldukça azalmaktadır. Böyle durumlar için geliştirilen partikül içi difüzyon modeli hız belirleyici basamak olarak kabul edilmektedir. Bu modele ilişkin matematiksel ifade Eşitlik 4.4'de gösterilmektedir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.4)$$

Eşitlikteki;

k_p : Tanecikler arası difüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$),

C : Kesim noktasını (mg g^{-1})

göstermektedir.

Deneysel olarak hesaplanan $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğri genellikle dış kütle aktarım, partikül içi difüzyon ve biyosorpsiyon sürecinin

doğrunluğunu gösteren üç doğrusal bölge sunmaktadır. Bu eğrinin orijinden geçmesi, biyosorpsiyonda sınır tabaka etkisinin olmadığını ve biyosorpsiyon hız basamağının partikül içi difüzyon ile belirlendiğini ortaya koymaktadır.

4.3. Biyosorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon, ortamdan uzaklaştırılmak istenen kirliliklerin çözültide kalan derişimi ile biyosorbanın yüzeyine tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam etmektedir. Sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan taneciklerin derişimine karşı, biyosorbanın birim kütlesi başına biyosorplanan miktarı grafiğe geçirildiğinde “biyosorpsiyon izotermi” adı verilen eğriler oluşmaktadır (Weber ve Chakravorti, 1974).

Biyosorpsiyon izotermelerini matematiksel denklemlerle ifade eden pek çok model geliştirilmektedir. Uygun biyosorpsiyon izotermi tanımlayabilmek için elde edilen veriler, tüm izoterm modellerine ait formüllere uygulanmakta ve oluşan grafiğin doğrusallığı izoterm çeşidi hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen eğrilerin r^2 değerleri arasında 1'e en yakın olan, o biyosorpsiyon sistemi için en uygun izoterm modeli olarak tanımlanmaktadır (Bhainsa ve D'Souza, 2009). Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, literatürde su ve atıksularda bulunan kirliliklerin, biyosorpsiyon yöntemiyle giderimini incelemeye kullanılan en yaygın modeller arasında yer almaktadır (Foo ve Hameed, 2010).

4.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorban olarak aktif karbonun kullanıldığı gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak amacıyla Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Bu modele göre, biyosorplanacak madde elektrostatik ve van der Waals etkileşimleriyle biyosorban yüzeyindeki eşit enerjili olduğu kabul edilen aktif bölgelere tutunmaktadır. Biyosorbanın sınırlı bir biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu varsayılmaktadır, dolayısıyla biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, biyosorbanın tüm yüzeyini kaplayacak şekilde bağlanan maddelerin bu yüzeyde homojen tek tabaka oluşturduğu andaki biyosorpsiyonundan elde edilmektedir. Langmuir izoterm modeline ait doğrusal Eşitlik 4.5'deki gibidir (Langmuir, 1918):

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\text{maks}}} + \left(\frac{1}{q_{\text{maks}} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (4.5)$$

q_d : Dengedeki birim biyosorban üzerine tutunan madde miktarını (mg g^{-1}),

q_{maks} : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}),

C_d : Denge hâlindeki çözültide kalan maddenin derişimini (mg dm^{-3}),

K_L : Langmuir izoterm sabitini ($\text{dm}^{-3} \text{mg}^{-1}$)

ifade etmektedir.

Özellikle biyosorpsiyonun tek tabakalı bir şekilde gerçekleştiği homojen sistemlerde Langmuir izotermi, denge anını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Biyosorpsiyonun istemli, istemsiz, doğrusal veya tersinmez olup olmadığı Eşitlik 4.6'dan hesaplanan boyutsuz R_L (dağılma) sabitiyle belirlenmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4.6)$$

C_o : Maddenin çözültideki başlangıç derişimini (mg dm^{-3})

ifade etmektedir. $R_L > 1$ ise istemsiz, $R_L = 1$ ise doğrusal, $1 > R_L > 0$ ise istemli, $R_L = 0$ ise tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber ve Chakravorti, 1974).

4.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli ideal olmayan, tersinir ve biyosorban yüzeyinde sınırsız bağlanma bölgeleri bulunan çok tabakalı bir biyosorpsiyon temeline dayanmaktadır. Bu model, bir maddenin amorf bir yüzey üzerine biyosorpsiyonunu açıklamak amacıyla kullanılmaktadır. Biyosorplanan madde miktarı, biyosorban yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin toplamı kadardır. Bu izoterm modeli yüzeyin heterojenliğini, biyosorbanın aktif bölgeleri ve enerjilerini tanımlamaktadır. Ayrıca model, biyosorban yüzeyinde bulunan daha güçlü bağlanma bölgelerinin ilk önce işgal edildiği varsayımına dayanmaktadır. Sonuç olarak biyosorbanın aktif bölgelerinin kullanımındaki artışa bağlı olarak bağlanma kuvveti azalmaktadır. Freundlich izoterm modelinde biyosorbanın doygunluğa ulaşması hali söz konusu olmadığından maksimum biyosorpsiyon

kapasitesinden de söz edilememektedir. Bu izoterm modeline ait doğrusal eşitlik (Eşitlik 4.7) aşağıdaki gibidir (Freundlich, 1907).

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4.7)$$

Buradaki;

K_F : Biyosorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabitini ($\text{dm}^{-3} \text{g}^{-1}$),

q_d : Dengedeki birim biyosorban üzerine tutunan madde miktarını (mg g^{-1}),

C_d : Denge halindeki çözültide kalan maddenin derişimini (mg dm^{-3}),

n : Freundlich sabitini

ifade etmektedir. $\ln q_d$ 'nin $\ln C_d$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, y eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ 'yi verir.

4.3.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir. D–R izoterminden, aynı tip gözenekli yapılarda meydana gelen biyosorpsiyonu açıklamada yararlanılmaktadır. Bu modele ait eşitlik (Eşitlik 4.8) aşağıdaki gibi formülize edilmektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.8)$$

Eşitlikte yer alan;

β : Biyosorplanan maddenin 1 molü başına biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabiti ($\text{mol}^2 \text{J}^2$),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesini (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelini (mol J^{-1})

ifade etmektedir. Polanyi potansiyeli için Eşitlik 4.9 yazılabilir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (4.9)$$

Burada;

R : İdeal gaz sabitini ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T : Mutlak sıcaklığı (K)

ifade etmektedir.

D–R izoterm eşitliğine göre ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi β^2 'yi, kesim noktası ise q_m (mol g^{-1}) vermektedir. β , giderilen kirliliğin molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi hakkında fikir vermektedir (Eşitlik 4.10) (Hobson, 1969).

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.10)$$

Bulunan enerji değerinin $8\text{--}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerleri arasında yer alması biyosorpsiyonda iyon değişim mekanizmasının, 8 kJ mol^{-1} 'den küçük olması fiziksel biyosorpsiyon mekanizmasının, enerji değeri 16 kJ mol^{-1} 'den daha büyük olması ise biyosorpsiyonda kimyasal bir mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir (Helfferich, 1962).

5. BİYOSORBANLAR

Biyosorpsiyon uygulamalarında çeşitli biyolojik kaynakların ölü biyosorbanlarından yararlanılmıştır. Ölü biyosorbanlar kültür büyüme ortamı gerektirmediğinden canlı biyosorbanlara göre daha çok tercih edilmektedir. Böyle bir büyüme ortamı endüstriyel atıksulardaki kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacını arttırmaktadır. Biyosorpsiyon kapasitesini geliştirmek amacıyla ölü biyosorbanlara çeşitli ön işlemler kolaylıkla uygulanabilmektedir. Dahası bunlar oldukça ekonomiktir ve atıksu ortamında bulunan kirleticilerin toksisitesinden etkilenmemektedir (Volesky, 1994; Gautam vd., 2014).

Biyolojik materyallerin homojen bir boyuta getirilmesi, kolayca yenilenmesi, çok düşük derişimlerdeki metal iyonlarını dahi etkili bir şekilde gidermesi ve basit matematiksel modellemeler yardımıyla biyosorpsiyon davranışlarının ortaya konulması sebebiyle biyosorpsiyon sürecine sağladığı çeşitli faydalar bulunmaktadır (Sud vd., 2008). Pek çok araştırmacı toksik ağır metal iyonlarının atıksu ortamından gideriminde bitki, mantar, bakteri, alg ve büyük hacimdeki endüstriyel atık kaynaklarından elde edilen biyosorbanları araştırmaktadır (Farooq vd., 2010; Michalak vd., 2013; Anastopoulos ve Kyzas, 2015). Günümüzde ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorban olarak biyopolimerler de kullanılmaya başlanmıştır, dolayısıyla araştırmacılar çeşitli biyopolimerlerin sentezlenmesi ve biyosorpsiyon davranışlarının incelenmesi çalışmalarına ağırlık vermektedir (Wang vd., 2016a).

5.1. Bitkisel Kökenli Biyosorbanlar

Bitki hücre duvarlarının birincil yapı taşı olarak; selüloz içeren lignoselüloz, hemiselüloz, lignin, az miktarda pektin, protein, vitaminler, yağlar, ekstraktlar ve kül sayılmaktadır (Jørgensen vd., 2007). Bitkilerin zengin bir kimyasal bileşime sahip olması, biyosorpsiyonda etkin olabilecek fonksiyonel grupların çeşitliliği anlamına gelmektedir. Ayrıca bitkisel biyosorbanların yüzey alanı, gözenekliliği ve yüzey morfolojisi de biyosorpsiyon sürecine yön veren olgulardır. Hindistan cevizi kabuğu, ananas yaprakları, muz kabuğu, şeker kamışı küspesi ve kahve atığı yüksek miktarda selüloz içermektedir (>%40). En yüksek lignin içeriği (>%30) neptün otu, yumuşak odun ve hindistan cevizi kabuğu gibi biyosorbanlarda görülmektedir. Bitkisel biyosorbanın lignin içeriği ne kadar yüksekse, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direncinin de o kadar yüksek olduğu

belirlenmiştir. Ayrıca biyosorbanların biyosorpsiyon kapasitesi polarite ve aromatiklik gibi bazı faktörlerden de etkilenmektedir (Kumar vd., 2017).

Bitkisel kökenli *Isatis tinctoria* L. (Brassicaceae) alkaloid, terpenoid, flavonoid, lignan, indikan ve fenilpropanoid gibi organik bileşikleri içerdiğinden aromatik ve polar özelliğe sahiptir (Mohn vd., 2009). Bitki, ilk olarak Kafkasya'nın kırsal bölgelerinde kendiliğinden ortaya çıkmış olup Anadolu'da da yaygın olarak bulunan otsu bir yapıdadır. Çok yıllık bir bitki olan *I. tinctoria*, 40-90 cm uzunluğunda tüysüz veya tüylü bir gövdeye ve gövdesinden 40°'den daha yüksek bir açıyla ortaya çıkan gevşek dallara sahiptir. Yaprakları tüylü veya tüysüz özellikte, ince, dikey ve üçgen-mızrak şeklindedir. Çiçekleri 3-4 mm, tüysüz ve hermafrodittir. Meyveleri ise 10-20×2-5 mm, kahverengi ve zar şeklinde olup her meyvede 1 adet tohum bulunmaktadır. Ayrıca *I. tinctoria*; mayıs, haziran ve temmuz aylarında çiçek açmakta, nemli toprağı, güneşli veya yarı gölgeli bölgeleri tercih etmektedir (Davis, 1965).

17. yüzyılın sonlarına doğru *Isatis tinctoria* L. (*I. tinctoria*), yapraklarındaki indikan adlı glikozitin hidrolizi ve oluşan ürünün yükseltgenmesiyle, çivit mavisi olarak bilinen boyarmaddenin kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Dima vd., 2015). *I. tinctoria*'nın doğal, kolay bulunabilir, ekonomik, depolanabilir olması ve yapısındaki fonksiyonel grup çeşitliliğinin fazlalığı bu bitkinin ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda biyosorban olarak kullanılmasını uygun kılmaktadır (Nghah ve Hanafiah, 2008).

5.1.1. Bitkisel kökenli biyosorbanların kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları

Shukla ve Pai (2005), biyosorpsiyon çalışmalarında yer fıstığı kabuğunu Reaktif Turuncusu 13 ile modifiye ederek Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda biyosorban olarak kullanmışlardır. Serbest haldeki biyosorbanın maksimum metal iyonları biyosorpsiyonunu Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 4,46; 3,83 ve 7,62 mg g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Boyarmadde yüklü biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesini ise sırasıyla 7,60; 7,49 ve 9,57 mg g⁻¹ bulmuşlardır. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca çalışma kapsamında biyomateryalin tekrar kullanılabilirlik özelliğini de incelemişlerdir.

Altundogan ve arkadaşları (2007a), Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu için etkili bir biyosorban hazırlamak üzere şeker pancarı posasını, NaOH ve sitrik asit ile modifiye etmişlerdir. Modifiye biyosorbanın katyon değişim kapasitesinin 0,86 eşd. g⁻¹'den 3,21

eşd. g^{-1} 'e arttığını belirtmişlerdir. En yüksek Cu(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesini ise 119,43 mg g^{-1} olarak tespit etmişler ve biyosorpsiyonun ekzotermik bir süreçle gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.

Altundogan ve arkadaşlarının (2007b), yaptıkları bir diğer çalışmada, şeker pancarı posasının sülfürik asit ile aktivasyonu ile hazırlanan karbonca zengin bir adsorbantı ve karbonlaşma sürecinde açığa çıkan gazı, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. SO₂ açısından zengin olan gazın Cr(VI) iyonlarını indirgemede etkili olduğu ve adsorbantın en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ise 24 mg g^{-1} olduğunu belirtmişlerdir.

Ofomaja ve arkadaşları (2010), sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanılmak üzere etkili bir biyosorban geliştirmek amacıyla çam kozalağını toz haline getirmişler ve KOH ile modifiye etmişlerdir. İzoterm, desorpsiyon ve artan sıcaklıklarda kinetik çalışmalarını tamamlamışlardır. KOH modifiye çam kozalağı tozları ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları biyosorpsiyonunu en iyi tanımlayan modellerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelleri olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen verilerden her iki metal iyonu biyosorpsiyonunda da iyon değişim mekanizmasının etkili olduğunu bulmuşlardır. Doğal biyosorbanın geliştirilmesi ile Cu(II) iyonları için elde edilen en yüksek kapasitesinin 15,73 mg g^{-1} 'den 19,22 mg g^{-1} 'e yükseldiğini, Pb(II) iyonları içinse 23,74 mg g^{-1} 'den 26,27 mg g^{-1} 'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Chowdhury ve Saha (2011) bitkisel kökenli *Tamarindus indica* (Tamarind) biyomateryalini Cu(II) ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda kullanılmak üzere 100–125 μm boyutundaki partiküllere dönüştürmüşlerdir. Biyosorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklığa bağlı olarak yükseldiğini gözlemlemişler ve maksimum tek tabakalı Cu(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesinin 303K'de 82,97 mg g^{-1} iken, sıcaklık 333K'e çıktığında 133,24 mg g^{-1} değerine yükseldiğini belirtmişlerdir.

García-Mendieta ve arkadaşları (2012) çalışmalarında, tekli ve ikili sistemde Fe(III) ve Mn(II) iyonları biyosorpsiyonunda %0,2 formaldehit ile modifiye edilmiş yeşil domates kabuğunu biyosorban olarak kullanmışlardır. Tekli sistemde, Fe(III) iyonları biyosorpsiyonunu pH 6,0'da gerçekleştirmişler ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini 19,83 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. En yüksek Mn(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesini ise pH 8,0'de 15,22 mg g^{-1} olarak tespit etmişlerdir. İkili sistem çalışmalarından elde ettikleri biyosorpsiyon kapasitelerinin tekli sistemdeki verilerle benzer olduğunu

belirtmişler ve sulu çözeltideki Fe(III)-Mn(II) iyonlarının biyosorban yüzeyine tutunmak için yarışmadıklarını saptamışlardır.

Pehlivan ve arkadaşları (2012), sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmak üzere arpa saplarını sitrik asit ile modifiye etmişler ve biyosorban olarak kullanmışlardır. Oda koşullarında gerçekleştirdikleri bu çalışmada, biyosorbanın en yüksek Cu(II) iyonlarını biyosorplama kapasitesini, pH 6,0–7,0'de ve 120 dk karıştırma sonrasında 31,71 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Biyosorpsiyon sürecinde adsorpsiyon, iyon değişimi, elektrostatik etkileşim ve şelatlaşmanın baskın olduğu sonucuna varmışlardır.

Cui ve Zhang (2008) Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırmak amacıyla 0,8 M NaOH ve CaCl₂ ile modifiye ettikleri portakal kabuğunu biyosorban olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada doğal biyosorbanın en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 44,28; 113,5; 21,25 mg g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Modifiye biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesini ise, 70,73; 209,8 ve 56,18 mg g⁻¹ bulmuşlar ve böylece geliştirmiş oldukları materyalin etkinliğini ortaya koymuşlardır.

Reddy ve arkadaşları (2012), toz halindeki *Moringa oleifera* (Moringaceae) bitkisini yapraklarını sitrik asitle muamele ettikten ve NaOH ile esterleştirdikten sonra Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Modifiye biyosorbanı FTIR, SEM ve XRD yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Biyosorpsiyona; pH, biyosorban miktarı, denge süresi, sıcaklık ve çeşitli başlangıç metal iyonu derişimlerinin etkisini incelemişlerdir. Biyosorbanın en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini ise Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla 171,37; 167,90 ve 163,88 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Buasri ve arkadaşları (2012), fosforik asit ile modifiye ettikleri mısır koçanı partikülleri ile Zn(II) iyonlarını sulu ortamdan biyosorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmışlardır. Biyosorbanın en yüksek Zn(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesini 79,21 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Başlangıç çözelti derişimi, biyosorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin biyosorpsiyona etkisini incelenmişler ve biyosorpsiyonun mekanizmasını aydınlatmışlardır.

Zeytin ağacından elde ettikleri budağı 1,00 mm'den daha küçük tane boyutuna getirdikten sonra 1 M NaOH, 1 M HNO₃ ve 1 M H₂SO₄ ile kimyasal olarak modifiye eden Calero ve arkadaşları (2013), bu materyali Pb(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Kesikli sistemde 120 dk sonrasında ön işlem görmemiş biyosorban,

H₂SO₄, HNO₃ ve NaOH modifiye biyosorbanlar için en yüksek biyosorpsiyon kapasitelerini sırasıyla; 27,05 mg g⁻¹; 65,62 mg g⁻¹; 85,09 mg g⁻¹ ve 121,60 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Torres-Blancas ve arkadaşları (2013), ekonomik bir materyal olan yenibahar bitkisinin kabuklarını Pb(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında daha etkili hale getirebilmek amacıyla kimyasal bir ön işlemde geçirmişlerdir. Materyalin CS₂ ve NaOH ile ksantasyonunu gerçekleştirmişler ve kesikli sistemde pH ve denge izoterm çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. 25°C'de pH 4,0'de ve 120 dk karıştırma işleminin sonunda biyosorbanın, ortamdaki Pb(II) iyonlarını %98 verimle uzaklaştırdığını ortaya koymuşlardır.

Manzoor ve arkadaşları (2013), gül yaprağını 0,1 N asetik asit, benzoik asit ve sitrik asit ile ayrı ayrı modifiye ettikten sonra sulu ortamdan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmak üzere biyosorban olarak kullanmışlardır. Doğal biyosorbanın maksimum kapasitesini Pb(II) iyonları için 119,92 mg g⁻¹, Cu(II) iyonları için ise 124,21 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Asetik asit, benzoik asit ve sitrik asitle modifiye edilen biyosorbanların maksimum Cu(II) ve Pb(II) iyonları kapasitelerini sırasıyla 113,2; 84,20; 90,22 mg g⁻¹ ve 55,74; 82,58; 70,23 mg g⁻¹ bulmuşlardır.

Pillai ve arkadaşları (2013), nitrik asitle modifiye ettikleri patates nişastasını biyosorban olarak kullanmışlar ve Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Biyosorpsiyon çalışmalarını kesikli ve sürekli sistemde gerçekleştirmişler ve geliştirdikleri materyalin 4. tur biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde Cr(VI) iyonlarını %85,10 verimle geri kazanmışlardır. Biyosorpsiyon mekanizmasının yalancı-ikinci derece kinetik modeline, Freundlich ve Redlich–Peterson izoterm modellerine uyumluluk gösterdiğini belirlemişlerdir.

Taşar ve arkadaşları (2014) gerçekleştirdikleri çalışmada, yer fıstığı kabuğu kullanılarak kesikli sistemde Pb(II) iyonları biyosorpsiyon koşullarını araştırmışlardır. pH, temas süresi, biyosorban miktarı, başlangıç çözelti derişimleri ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Biyosorpsiyon kapasitesinde sıcaklık artışına bağlı olarak azalma gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Biyosorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için pek çok kinetik model kullanmışlar, fakat biyosorpsiyon sistemini en iyi açıklayan kinetik modelin yalancı-ikinci-dereceden kinetik model olduğu sonucuna varmışlardır. Maksimum Langmuir biyosorpsiyon kapasitesini ise 39 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

Morosanu ve arkadaşları (2017), atıksulardan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında biyosorban olarak kolza bitkisini kullanmışlardır. Başlangıç metal iyonları derişimi ($5\text{--}250\text{ mg dm}^{-3}$), pH ve denge süresi (0,5–6 saat) parametrelerini araştırmışlardır. Elde edilen kinetik verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine uyum gösterdiğini belirlemişlerdir. 4; 20 ve 50°C sıcaklığındaki çözelti ortamlarında biyosorbana ait elde edilen maksimum Pb(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 18,35; 21,29 ve 22,7 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır.

Jones ve arkadaşları (2016), *Dicerocaryum eriocarpum* (Pedaliaceae) bitkisinden elde edilen zamkı NaCl ve KCl ile modifiye etmişlerdir. Doğal ve modifiye biyosorbanların Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cr(III) ve Fe(II) iyonlarının sulu ortamdan giderimindeki performansını kıyaslamışlar ve en yüksek biyosorpsiyon veriminin doğal biyosorbanla elde edildiğini saptamışlardır. Buna göre, Zn(II), Cr(III), Fe(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonları için doğal biyosorbanla elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,010; 2,387; 4,902; 0,688 ve 0,125 mg g^{-1} bulmuşlardır. Elde ettikleri verilere göre biyosorpsiyon sistemini en iyi şekilde açıklayan izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğunu belirlemişlerdir.

Solidago canadensis bitkisinin köklerinden elde edilen biyosorban ile atıksulardan Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını hedefleyen Zhang ve arkadaşları (2018), pH, biyosorban miktarı, denge süresi ve iyonik kuvvet etkisi gibi biyosorpsiyonu etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Ayrıca çözelti ortamına eklenen hümik asidin biyosorpsiyon verimini ne yönde etkileyeceğini de araştırmışlardır. Optimum biyosorpsiyon koşullarını (pH=6,0; biyosorban miktarı= 0,5 g dm^{-3} ; denge süresi=240 dk) belirledikten sonra, biyosorbanın en yüksek Cd(II) iyonları biyosorplama kapasitesini 19,34 mg g^{-1} olarak hesaplamışlardır. HNO₃ kullanarak Cd(II) iyonlarının geri kazanımını araştırmışlar ve 4. döngünün sonunda desorpsiyon veriminin %70 olduğunu ortaya koymuşlardır.

Durian meyvesinin kabuklarını HCl ile modifiye ederek elde ettikleri biyosorbani atıksulardan Zn(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanan Ngabura ve arkadaşları (2018), optimum biyosorpsiyon koşullarını araştırmışlardır. Buna göre 40°C’de pH’sı 8,0 olan çözelti ortamına 0,5 g biyosorban ekleyerek 4 saat boyunca karıştırmış ve biyosorbanın maksimum Zn(II) iyonları biyosorplama kapasitesini 36,73 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır.

Šoštarić ve arkadaşları (2018), kayısı kabuklarını NaOH ile modifiye ederek Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanmışlardır.

Serbest haldeki biyomateryalin maksimum metal iyonları biyosorpsiyonunu Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla 4,83; 5,42 ve 24,5 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Modifiye biyomateryalin ise maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 12,25; 8,73 ve 46,45 mg g⁻¹'dir. Elde edilen deneysel verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. Biyomateryalin tekrar kullanılabilirliğini de çalışma kapsamında araştırmışlardır.

Peng ve arkadaşları (2018), sulu ortamdan Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanmak üzere tilki kuyruğu darısının kabuklarından biyosorban elde etmişlerdir. Biyosorpsiyona pH'nın (2,0–6,0), denge süresinin (5–240 dk), başlangıç metal iyonları derişiminin (25–300 mg L⁻¹), partikül boyutunun (0,25–2,00 mm) ve biyosorban miktarının (1,0–6,0 g L⁻¹) etkilerini incelemişlerdir. Biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitelerini Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(II) iyonları için sırasıyla 11,89; 10,59; 12,48 ve 11,70 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

5.2. Biyopolimerler

Organik kimyasal maddeler olarak kabul edilen polimerler, genellikle karbon bileşiklerinden oluşurlar. Polimerler; tıp, savunma sanayisi, tekstil ve uzay bilimleri gibi birçok endüstri alanında yaygın kullanıma sahiptir. Biyopolimerler, polimerlerin bitkiler ve hayvanlardan elde edildiği bir polimer sınıfıdır. Monomerik birimleri sırasıyla şekerler, amino asitler ve nükleotitler olan selüloz, nişasta, protein, peptid, DNA ve RNA biyopolimerlere örnek olarak verilebilir (da Costa ve Leite, 1991).

Gıda sektörü başta olmak üzere, kozmetik, tekstil, eczacılık, inşaat, petrol arama gibi pek çok farklı alanda kullanılan biyopolimerler, elde edilme yöntemlerine göre birbirinden farklı tür ve özelliklerde bulunmaktadır. Petrol temelli sentetik polimerlerin geri kazanımının oldukça güç olması, doğaya ve canlılığa verdikleri zararlar nedeniyle; doğal kaynaklardan elde edilen, bol miktarda bulunan, ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerler endüstriyel uygulamalarda sentetik polimer türlerine göre daha çok tercih edilmektedir (Günister vd., 2007).

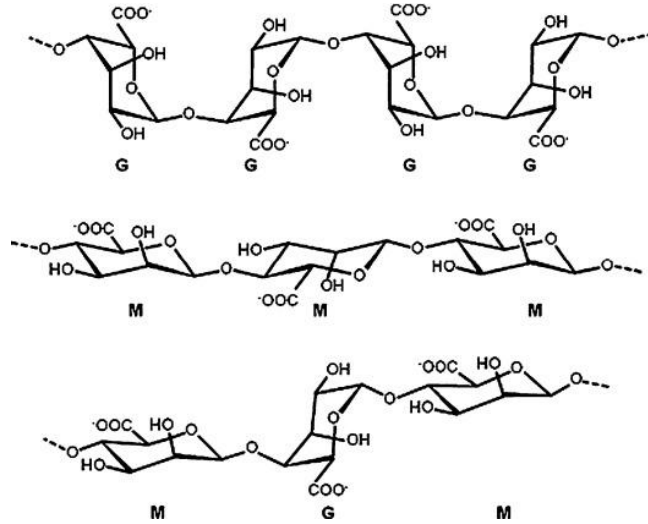
Mikroalg, karides, yengeç ve bazı mantar türlerinden özütlenmiş kitosan, Na-aljinat gibi birçok biyopolimerin metal iyonlar ile kuvvetli bir şekilde etkileştiği bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı biyopolimerler, sulardaki ağır metal kirliliğini gidermekte, iyon değişim reçineleri ve aktif karbon gibi biyosorbanlar ile rekabet halindedir (Badawi vd., 2017).

5.2.1. Sodyum aljinat (Na-A)

Aljinatın izolasyonu 1880'lere dayanırken, ticari olarak üretimi 20. yüzyılın başlarında gerçekleştirilmiştir. Aljinat tipik olarak *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Ascophyllum nodosum* ve *Macrocystis pyrifera* başta olmak üzere kahverengi alglerden özütlenmektedir (Goh vd., 2012). Aljinat; kahverengi alglerin hücre duvarının bir bileşeni olup, doğrusal kopolimerler olan β -D-Mannuronik asit (M) ve α -L-Glukronik asitten (G) oluşmaktadır. (M) ve (G) birimlerinden oluşan homopolimerik M-M, G-G ve heteropolimerik M-G bloklarının oranı aljinatın kaynağına göre değişebilmektedir. Biyopolimerdeki karboksilat grupları, özellikle Na^+ ve Ca^{+2} katyonları varlığında sol-jel yapısına kolayca geçebilmektedir (Chen vd., 1997; Lee ve Mooney, 2012).

Aljinatın yapısındaki karboksilat grupları nötral ve bazik ortamlarda negatif yüklerle yüklenmekte ve böylece katyonlara karşı oldukça fazla ilgi göstermektedir. Bu yönüyle aljinat, metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında biyosorban özelliği en fazla araştırılan biyopolimerlerden biri durumundadır (Ngomsik vd., 2006).

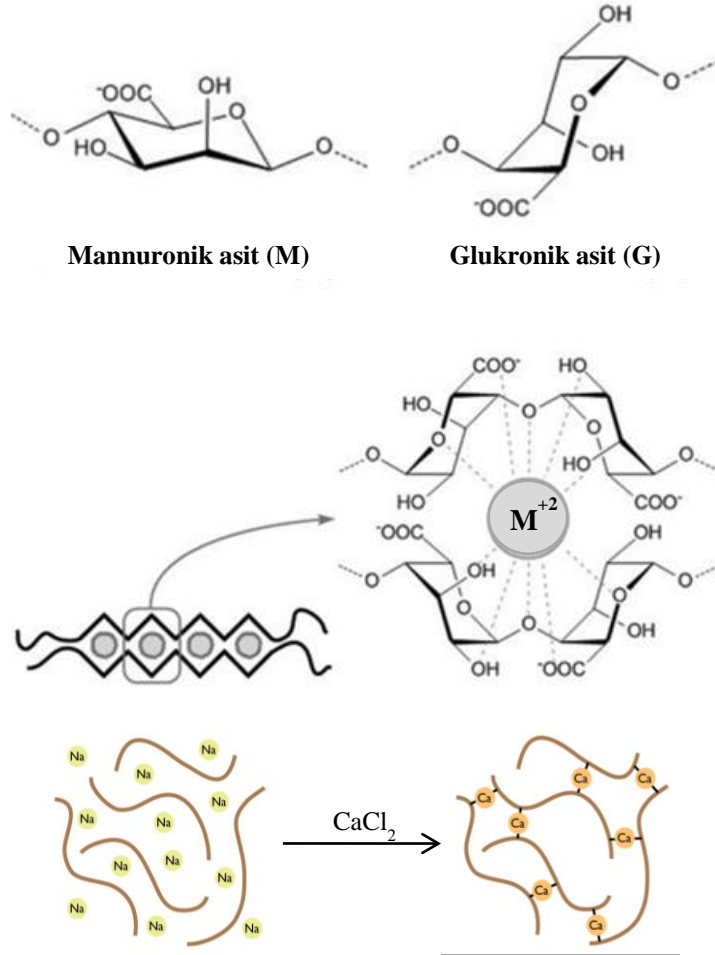
Aljinatın, Na_2CO_3 ve CaCO_3 gibi çeşitli tuzlarla muamele edilmesiyle Na-aljinat (Na-A) veya Ca-aljinat (Ca-A) elde edilebilmektedir. Kimyasal formülü $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$ olan Na-A'nın mol kütlesi 12000,0-190000 g mol⁻¹ arasında değişmektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Na-A'nın molekül yapısı

Na-A'nın iki veya daha fazla değerlikli katyonlarla etkileşimi sonucu glukronik asit birimlerinin çapraz bağlanmasıyla hidrojel küreler elde edilmektedir. Na-A çözeltisine

Ca^{+2} iyonları eklendiğinde, bu iyonlar aljinat çözeltisindeki $-\text{C}=\text{O}$ ve $-\text{OH}$ gruplarına bağlanmakta ve Şekil 5.2'de görülen yumurta-kafes (egg-box) modeli oluşmaktadır (Grant vd., 1973; Seki ve Suzuki, 1998). Aljinatın çapraz bağlayıcı özelliğinden dolayı güçlü bir şekilde etkileştiği katyonlar şu sırayı takip etmektedir: Üç değerlikli katyonlar $> \text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2}$ (Mørch vd., 2006). Aljinatın Ca^{+2} iyonlarıyla etkileşimi diğer iyonlara göre daha zayıf olmasına rağmen, bu iyonun hidrojel küre eldesinde en çok kullanılan iyon olduğu bilinmektedir. Bu durum, Ca^{+2} iyonunun iskelet sisteminin ana bileşeni olması ve bazı fizyolojik işlemlerin gerçekleştirilmesindeki rolü nedeniyle, yeterli Ca-A jel ağı ve kalsiyumun insan organizması tarafından kabul edilebilirliğiyle ilişkilendirilebilmektedir (Sun ve Tan, 2013).



Şekil 5.2. Na-A'nın jelasyonu ve yumurta-kafes yapısı

Na-A; biyolojik kökenli, vücuda ağız yoluyla alındığında birikmeyen ve toksik özellik göstermeyen bir biyopolimer olmasıyla daha çok kontrollü ilaç salımı ve enzim

immobilizasyonu çalışmalarında kullanılmaktadır (George ve Abraham, 2006). Ayrıca ekonomik oluşu, jelleştirilebilmesi, modifiye edilebilirliği ve şelat ajanı olarak kullanılabilmesi gibi önemli özellikleri nedeniyle araştırmacıları ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında potansiyel bir biyosorban olabileceğine yönelik araştırmalar yapmaya yöneltmektedir (Işıklan vd., 2008; Mata vd., 2009a).

5.2.2. Aljınatın kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmaları

Lu ve Wilkins (1996), *Saccharomyces cerevisiae* ile 0,75 M NaOH çözeltisini karıştırarak 70–90°C'lere kadar ısıtmışlar ve elde ettikleri modifiye biyosorbanı aljınat ile immobilize etmişlerdir. Ardından doğal biyosorbanın, aljınat jelin ve aljınat jel ile immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* ve NaOH ile muamele edildikten sonra immobilize edilen *Saccharomyces cerevisiae*'nin Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları biyosorpsiyonundaki kapasitelerini kıyaslayarak sırasıyla 7,02; 5,85; 4,54 mg g⁻¹, 9,01; 7,50; 7,08 mg g⁻¹, 6,32; 4,44; 3,73 mg g⁻¹, 8,46; 6,20; 5,72 mg g⁻¹ olarak elde etmişlerdir.

Isı ile inaktive ettikleri ve canlı haldeki *Funalia trogii* beyaz çürükçül mantarının Ca-aljınat jelde tutuklanmasıyla iki ayrı immobilize biyosorban elde eden Arıca ve arkadaşları (2004), biyosorbanları kullanarak Hg(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları biyosorpsiyon koşullarını araştırmışlardır. Optimum pH olan 6,0'da 15–45°C aralığındaki sıcaklık değişimi ve 30,0–600 mg L⁻¹ aralığındaki başlangıç metal iyonları derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, sıcaklığın biyosorpsiyon üzerinde herhangi bir değişime yol açmadığını, Langmuir izoterm modelinin de biyosorpsiyon mekanizmasını en iyi açıklayan model olduğunu saptamışlardır. İnaktive ettikleri ve canlı haldeki immobilize biyosorbanların maksimum Hg(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları biyosorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 403,20; 191,60 ve 54,00 mg g⁻¹, 333,00; 164,80 ve 42,10 mg g⁻¹ bulmuşlardır.

Xiangliang ve arkadaşları (2005), Ca-aljınat jelde tutuklanmış *Pleurotus ostreatus* türü mantardan elde ettikleri biyosorbanı, Pb(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Deneysel verilere göre biyosorpsiyon sisteminin 45 dk'da dengeye ulaştığını ve biyosorbanın, Pb(II) iyonları biyosorpsiyonunda etkili olduğunu belirlemişlerdir. Biyosorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 121,21 mg g⁻¹ olduğunu vurgulamışlardır.

Bayramoğlu ve arkadaşları (2006), sulu ortamdan Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırabilmek amacıyla Ca-aljinat jelde tutuklanmış *Chlamydomonas reinhardtii* mikroalgi biyosorban olarak kullanmışlardır. 5–40°C sıcaklık aralığında biyosorpsiyon veriminin değişmediğini ve denge süresinin 60 dk olduğunu belirlemişlerdir. Langmuir izoterm modelinden Ca-aljinatın Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 35,90; 28,90; 230,50 mg g⁻¹ olarak hesaplariken, immobilize biyosorban için bu değerlerin 106,60; 79,70; 380,70 mg g⁻¹ olduğunu bulmuşlardır.

Trichoderma viride fungal biyosorbanı Ca-aljinat jel ile immobilize eden Bishnoi ve arkadaşları (2007), immobilize biyosorban ile Ca-aljinat tanelerinin Cr(VI) iyonları biyosorpsiyonundaki etkinliğini araştırmışlardır. pH, sıcaklık ve başlangıç metal iyonları derişimi gibi çeşitli parametrelerin biyosorpsiyona etkisini incelemişlerdir. 100 mL'lik Cr(VI) iyonları çözeltisine immobilize biyosorbandan 2,0 mg eklemişler ve 90 dk karıştırdıktan sonra biyosorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. pH 2,0'de Langmuir izoterm modelinden hesapladıkları maksimum biyosorpsiyon kapasitelerini immobilize biyosorban ve Ca-aljinat için sırasıyla 5,39 ve 0,93 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Papageorgiou ve arkadaşları (2008), kahverengi alg türlerinden biri olan *Laminaria digitata*'dan Na-aljinatı ekstrakte etmiş ve ardından CaCl₂ ile çapraz bağlayarak jel elde etmişlerdir. Biyosorbanın tekli ve ikili sistemlerde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını biyosorplama yeteneğini araştırmışlardır. Biyosorbanın maksimum Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunu sırasıyla 1,50 ve 2,09 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Biyosorpsiyon sistemine ait difüzyon katsayılarını Cu(II) iyonları için 2,8–3,0×10⁻⁵ cm² s⁻¹, Cd(II) iyonları için ise 4,4–4,5×10⁻⁵ cm² s⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Langmuir ve Sips izoterm modellerinin biyosorpsiyon sistemini en iyi açıklayan modeller olduğunu ortaya koymuşlardır.

Vijaya ve arkadaşları (2008), Ni(II) iyonlarının sulu ortamdan biyosorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması için Ca-aljinat, kitosan modifiye Ca-aljinat ve kitosan modifiye silika türü biyopolimerlerden yararlanmışlardır. pH 5,0'de gerçekteştirilen deneylerden elde edilen verilere göre biyopolimerlerin maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitelerinin Ca-aljinat, kitosan modifiye Ca-aljinat ve kitosan modifiye silika için sırasıyla 310,40; 222,20 ve 254,30 mg g⁻¹ olduğunu belirtmişlerdir.

Lai ve arkadaşları (2008), portakal kabuğundan ekstrakte ettikleri selülozu Ca-aljinat jele hapsettikten sonra *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize etmişlerdir

(168,61 mg g⁻¹). Ca-aljinat immobilize selülozun (147,06 mg g⁻¹), *P. chrysosporium* türü mantarın (125,0 mg g⁻¹), selülozun (108,70 mg g⁻¹) ve Ca-aljinatın (98,26 mg g⁻¹) Zn(II) iyonları biyosorpsiyonundaki kapasitelerini ayrı ayrı incelemişlerdir. Ayrıca Ca-aljinat, Ca-aljinat immobilize selüloz, Ca-aljinatla immobilize selüloz ile *P. chrysosporium*'a ait Zn(II) iyonları desorpsiyon verimlerini sırasıyla %84,00; %93,50 ve %98,00 bulmuşlardır.

Mata ve arkadaşları (2009b) kahverengi alg türlerinden biri olan *Fucus vesiculosus*'u Ca-aljinat ile immobilize etmiş ve Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum biyosorban kapasitelerini Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 0,275; 0,280 ve 1,20 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Uranyum(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunu araştıran Gok ve Aytas (2009), başlangıç uranyum(VI) iyonları derişiminin 25 mg L⁻¹ olduğu 25 mL çözeltiliye 25 mg Ca-aljinat ekledikten sonra ortamın pH'sını 4,0'a ayarlayıp 120 dk boyunca karıştırmışlardır. Biyosorbanın Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 400 mg L⁻¹ olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak Ca-aljinat tanelerinin etkili bir biyosorban olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Li ve arkadaşları (2011) Ca-aljinat ile immobilize ettikleri kaolini, Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmada; pH, denge süresi, biyosorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin biyosorpsiyon sistemi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarını 53,63 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Singh ve arkadaşları (2012), sulu ortamdan Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda Ca-aljinatı biyosorban olarak kullanmışlardır. Box–Behnken deneysel tasarımına göre optimum pH olan 5,5'de 275 mg L⁻¹ derişimdeki Cu(II) iyonları çözeltilisine %2,5 Ca-aljinat ekledikten sonra 50 dk karıştırmışlar ve maksimum Cu(II) iyonları giderimini %85,30 olarak belirlemişlerdir.

Farkas ve arkadaşları (2013), sulu ortamdan fenol biyosorpsiyonunda kullanmak üzere %2'lik Ca-aljinat jelle immobilize ettikleri *Phanerochaete chrysosporium* ile kesikli sistemde kinetik ve denge biyosorpsiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Optimum pH'yı 5,5 olarak belirlemişlerdir. Serbest biyokütle, kalsiyum aljinat ve immobilize biyokütle için elde ettikleri en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri ise 13,5; 3,27 ve 7,81 mg g⁻¹'dir.

Jain ve arkadaşları (2013), ayçiçeği atıklarını karbonlaştırarak Ca-aljinat jel ile immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri biyosorbanı sürekli bir akışın olduğu kolon sisteminde kullanarak Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Sürekli sistem biyosorpsiyon uygulamalarına yatak yüksekliği, akış hızı ve başlangıç Cd(II) iyonları derişimi gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Buna göre 30 cm yatak yüksekliğine sahip kolondan 1,0 mL dk⁻¹ akış hızı ile 10 mg L⁻¹ derişimdeki Cd(II) iyonları çözeltisi geçirildiğinde biyosorbanın kapasitesini 23,60 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Nanopartikül halindeki *Sargassum glaucescens* algi Ca-aljinat ile immobilize ettikten sonra Ni(II) ve Co(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanan Esmaili ve Beni (2015); pH, biyosorban miktarı ve karıştırma süresi gibi parametrelerin biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğunu gözlemlemişler ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesini Ni(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 21,46 ve 6,199 mg g⁻¹ bulmuşlardır.

Wang ve arkadaşları (2016b), 60 g L⁻¹ polivinil alkol, 10 g L⁻¹ kalsiyum dihidrojen fosfat ve 6 g L⁻¹ sodyum hidrojen karbonat içeren çözelti ortamına 25 g L⁻¹ Na-aljinat ekleyerek fosfat gömülü Ca-aljinat boncuklarını elde etmişlerdir. Bu materyali Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda biyosorban olarak kullanmışlardır. Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu için optimum pH değerlerini sırasıyla 4,0 ve 5,5 olarak belirlemişlerdir. Langmuir izoterm modelinden Pb(II) ve Cd(II) iyonları için hesaplanan biyosorpsiyon miktarlarını ise sırasıyla 263,16 mg g⁻¹ ve 82,64 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

Gokila ve arkadaşları (2017), elde ettikleri kitosan/aljinat nanokompoziti, atıksulardan Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında biyosorban olarak kullanmışlardır. Kesikli sistemde; pH, biyosorban miktarı, başlangıç Cr(VI) iyonları derişimi ve karıştırma süresi gibi biyosorpsiyon sisteminin verimini etkileyen faktörleri incelemişlerdir. Elde edilen verilerin çeşitli izoterm modellerine uygunluğunu araştırmışlar ve Cr(VI) iyonlarının gideriminin çok tabakalı bir biyosorpsiyon mekanizmasına dayandığını tespit etmişlerdir.

Gao ve arkadaşları (2017), Na-aljinat ile H₂SO₄ arasında meydana gelen jelleşmenin ardından elde edilen bu materyalin yüzeyini epiklorohidrin/tiyöüre ile modifiye etmişlerdir. Modifiye biyosorbanın Au(III), Pd(II), Pt(IV), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren çoklu metal çözeltisi ortamında Au(III) iyonlarını seçici olarak

biyosorplama özelliğini incelemişler ve 50°C’de elde ettikleri Au(III) iyonları biyosorpsiyon miktarını 8,47 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Mahmoud ve Mohamed (2017), *Saccharomyces cerevisiae*’yı Ca-aljinat jel ile immobilize etmişler ve elde ettikleri biyosorbanın Cr(VI) iyonları biyosorpsiyonundaki etkinliğini araştırmışlardır. pH, sıcaklık, biyosorban miktarı, karıştırma hızı ve süresi gibi faktörlerin biyosorpsiyon sistemi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç Cr(VI) iyonları derişimini 200–1000 mg L⁻¹ aralığında değiştirerek elde ettikleri biyosorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. 1000 mg L⁻¹ derişimdeki Cr(VI) iyonları biyosorpsiyon miktarını ise 534 mg g⁻¹ olarak bildirmişlerdir.

Yeni bir biyomateryal olan aljinat modifiye sisteminin karakterizasyonunu çeşitli yöntemlerle (TGA/DSC, SEM/EDS, BET, FTIR, UV-Vis ve XRD) gerçekleştiren Huamani-Palomino ve arkadaşları (2019), daha sonra bu materyalin sulu ortamdan Pb(II) iyonları giderimindeki performansını incelemişlerdir. Langmuir izoterm modeline göre biyosorplanan en yüksek Pb(II) iyonları miktarını 770,00 mg g⁻¹ olarak tespit etmişlerdir.

Atapuljit türü kil mineralini Ca-aljinat ile modifiye ettikten sonra manyetik özellik kazandıran Feng Zou ve arkadaşları (2018), bu materyalin Pb(II) iyonları biyosorpsiyonundaki etkinliğini araştırmışlardır. Belirlemiş oldukları optimum biyosorpsiyon koşullarında (pH=6,0; temas süresi 90 dk; 297,2 K) maksimum Pb(II) iyonları biyosorpsiyon miktarını 471,20 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Ayrıca 1 M HCl kullanarak Pb(II) iyonları geri kazanım çalışmalarını gerçekleştirmişler ve 6. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün sonunda Pb(II) iyonlarını, %70,21±0,06 verimle geri kazandıklarını belirtmişlerdir.

Ahmad ve arkadaşları (2018), *Chlorella vulgaris* mikroalgi Ca-aljinat ile immobilize etmiş ve Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının sulu çözeltiden biyosorpsiyonunda kullanmışlardır. Optimum olarak belirledikleri koşullarda (pH=6,0, biyosorban miktarı 0,4 g L⁻¹; 25°C; temas süresi 300 dk) elde ettikleri maksimum Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) iyonları biyosorpsiyon miktarlarını sırasıyla 129,83; 115,90 ve 105,29 mg g⁻¹ olarak ortaya koymuşlardır.

5.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbanlar

Son yıllarda yapılan araştırmaların çoğu biyosorbanların biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaya ve biyosorbanlardan daha etkili yararlanabilmeye yöneliktir. Modifikasyon işleminde biyosorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerini arttırmak veya aktifleştirmek,

biyosorpsiyon kapasitesini arttırma yönünde etkili bir yaklaşım olmaktadır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Kimyasal modifikasyon, biyosorban yüzeyine kirletici iyonların bağlandığı bölgelerin zenginleştirildiği, bu bölgelerin modifikasyonunu veya polimerizasyonunu içeren bir ön işlem olarak tanımlanmaktadır (Sar vd., 1999). Biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinin arttırılmasında izlenen diğer bir yol ise biyosorban yüzeyindeki karboksil, amin, fosfonat, sulfonat ve hidroksil grupları gibi bağlanma bölgelerinin çoklu katlanmasıdır. Örneğin; kitosanın biyokütle olarak kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmasında, hidroksil grupları kloroasetik asit ile modifiye edilerek karboksil gruplarına dönüştürülmüştür. Karboksillenmiş biyosorban etilendiaminle muamele edildikten sonra aminlenmiş biyosorban oluşturmak üzere karbodiimid ile modifiye edilmiştir. Deneysel çalışmalar, çoklu katlama yoluyla elde edilen modifiye kitosan ile civa biyosorpsiyon veriminin serbest haldekine oranla %47 arttığını göstermiştir (Jeon ve Höll, 2003). Biyosorbanın kirletici iyonlar ile etkileşime girmesi için kullanılan bir diğer etkili yol ise monomerin polimerizasyonu veya doğrudan taşınmasıyla gerçekleşmektedir. Örneğin; Cr(VI) ağır metal iyonlarının sulu ortamdan biyosorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında fungal bir biyokütle olan *Penicillium chrysogenum* polietilenimin ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş ve modifiye biyosorbanın biyosorpsiyon yeteneğinin arttığı kaydedilmiştir (Deng ve Ting, 2005). Modifikasyon işleminde H₂SO₄, HCl, NaOH (Bai ve Abraham, 2002; Selatnia vd., 2004), EDTA (Deng vd., 2007), formaldehit, metanol (Jianlong, 2002), L-histidin (Eser vd., 2012) ve sitrik asit (Altun ve Pehlivan, 2012) gibi kimyasal maddeler kullanılarak, serbest biyosorbanın yüzeyinde yeni bağlanma bölgeleri oluşturulabilmektedir (Guibal, 2004).

Biyosorbanlar yoğunlukları düşük, mekanik dayanıklılıkları zayıf ve sertlikleri az olan küçük partiküllerdir. Biyosorbanların belirli bir biyosorpsiyon kapasitesine sahip ve ekonomik olmalarına, iyi bir kütle transferi gerçekleştirebilmelerine rağmen doğal halde kullanımlarının bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi biyosorbanın çözelti ortamında şişmesidir. Bu durum katı-sıvı fazların ayrılmasını zorlaştırmakta ve biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği kısıtlamaktadır. Ayrıca sürekli sistem biyosorpsiyonunda biyosorban, kolonu tıkayarak çözeltinin akışını engellemekte ve kolon içinde yüksek basıncın oluşmasına sebep olmaktadır (Veglio ve Beolchini, 1997).

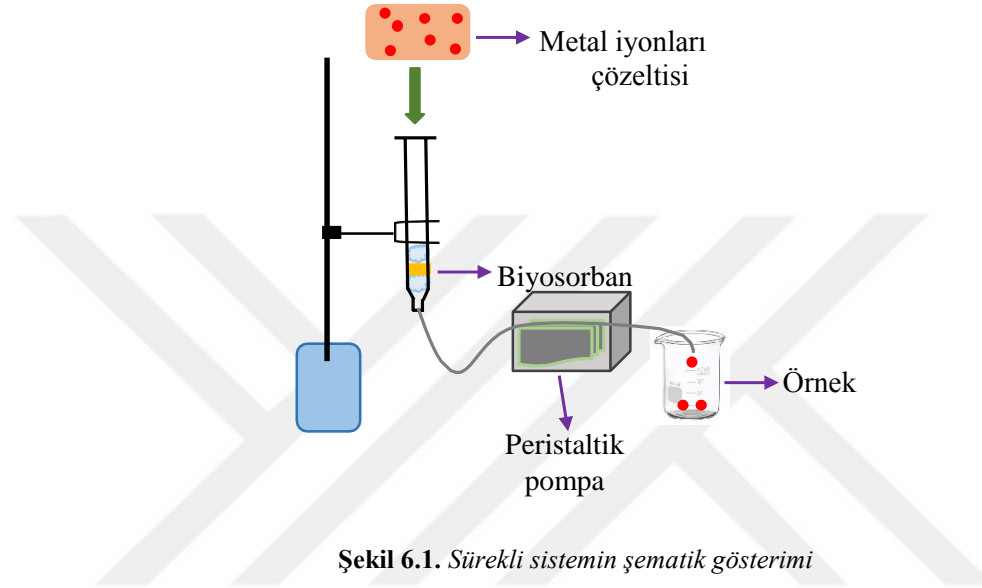
Biyosorbanların biyosorpsiyon uygulamalarına daha uygun hale getirilebilmesi ve biyosorpsiyon kapasitesinin daha da arttırılması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında *tutuklama* ve *çapraz bağlama* gibi immobilizasyon yöntemleri bulunmaktadır.

Biyosorbanın polimerik bir matrikste tutuklanması yoğunluğunun ve dayanıklılığının artmasına, yeniden kullanılabilmesine ve çözelti ortamından kolayca ayrılmasına olanak sunmaktadır. Biyosorbanın immobilizasyonunda kullanılan önemli matrikslerin başında aljinat (Xiangliang vd., 2005; X. Zhang vd., 2019), poliakrilamid (Raji ve Anirudhan, 1998), polisülfon (Beolchini vd., 2003; Vijayaraghavan vd., 2008), poliüretan (Hu ve Reeves, 1997), silikajel (Buhani vd., 2010; Shahata, 2016), selüloz (Mishra vd., 2014), polivinil alkol (Ting ve Sun, 2000) ve gluteraldehit gelmektedir (Nagireddi vd., 2017).

Aljinatın yapısında var olan karboksil gruplarının ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda aktif rol oynaması, aljinatın pratik bir şekilde jelleştirilebilmesi ve herhangi bir toksik özelliğinin olmaması araştırmacıların dikkatini çekmekte, bu durum modifikasyonla yeni ve daha etkili aljinat biyosorbanların geliştirilmesi çalışmalarına olan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır (Kumari vd., 2017).

6. SÜREKLİ SİSTEM BİYOSORPSİYONU

Sürekli sistemde, belirli miktardaki biyosorban cam yünleri arasında kalacak şekilde kolon içerisine yerleştirilmektedir. Ağır metal iyonlarını içeren ve derişimi bilinen çözelti peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilerek biyosorbanla etkileşmesi sağlanmaktadır (Şekil 6.1) (Naja ve Volesky, 2006).

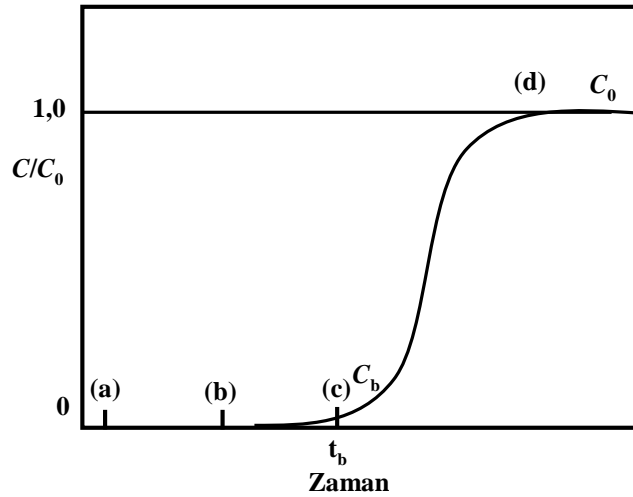


Şekil 6.1. Sürekli sistemin şematik gösterimi

Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, kolonda cam yünleri arasında sabitlenen biyosorban uygun bir çözeltiyle şartlandırılmalıdır. Şartlandırma amacıyla organik çözücüler veya uygun pH'daki tampon çözeltiler kullanılabilir. Şartlandırma, biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile ağır metal iyonları arasında tekrarlanabilir etkileşimin oluşabilmesi için gerekli ortamın sağlanması açısından oldukça önemlidir. Bu sebeple kolondan ağır metal iyonlarını içeren çözelti geçirilmeden önce biyosorbanın kuru olmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde metal iyonları biyosorban yüzeyine tutunamamakta ve düşük geri kazanım değerleri elde edilmektedir. Bu durumlarda kolondan tekrar şartlandırma çözeltisi geçirilmelidir. İkinci basamakta, metal iyonları içeren belirli derişimdeki çözelti peristaltik pompa yardımıyla sürekli bir şekilde kolondan geçirilmektedir. Sürekli sistemde akış; metal iyonlarının biyosorban yüzeyine tutunmalarını sağlayacak, aynı zamanda da kolon içerisinde herhangi bir tıkanıklığa yol açmayacak hızda olmalıdır. Akış hızı, sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmalarında önemli bir parametre olarak ayrıca ele alınmaktadır. Üçüncü basamak ise biyosorban yüzeyine tutunan matriks bileşenlerini

elimine etmek için biyosorban yüzeyini ve analiti etkilemeyecek uygun bir çözeltiyle biyosorbanın yıkanması işlemidir. Bu işlemde genellikle deiyonize su kullanılmaktadır (Volesky, 1987).

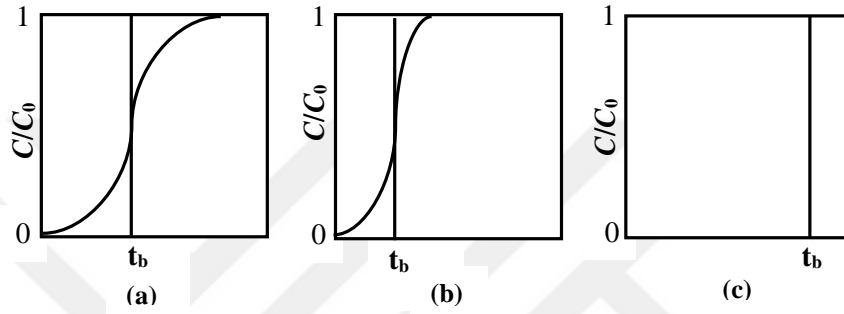
Sürekli sistemde kirletici iyonların biyosorpsiyonu biyosorbanın çözelti girişine yakın tabakalarında başlamaktadır. Çözelti kolon boyunca akmaya devam ettikçe, zamanla biyosorbandaki doymun bölge de kolon çıkışına doğru ilerlemektedir. Doymun bölgenin kolondaki ilerleme hızı, metal iyonları içeren çözeltinin akış hızından daha yavaştır. Biyosorban yüzeyi doymunluğa ulaşana kadar Şekil 6.2'de (b) noktasında, kolondan çıkan çözeltinin derişiminin başlangıç çözelti derişimine oranı (C/C_0) sıfır olarak bulunmaktadır. Belirli bir süre sonra biyosorbanın büyük bir kısmı doymun bölgeyi oluşturmakta ve kolondan çıkan metal iyonlarının derişiminde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu derişim değeri (C_b) kırılma noktası olarak adlandırılmaktadır. Kolondan çözelti geçirilmeye devam edildikçe kolondan çıkan metal iyonlarının derişimi hızla artmakta ve (d) noktasından hemen sonra ise biyosorban tamamen doymunluğa ulaşmaktadır. Bu durumda elde edilen çözeltinin derişimi, kolona verilen çözeltinin başlangıç derişimine (C_0) oldukça yaklaşır ($C/C_0=1$) (Kratochvil ve Volesky, 1998; Solisio vd., 2000).



Şekil 6.2. Sürekli sistemde kırılma eğrisinin oluşumu

Elde edilen kırılma eğrisi genellikle S şeklini alırken bazen de dik veya daha da yatay olabilmektedir. Biyosorpsiyonda, biyosorban kapasitesinin büyük bir kısmı kırılma noktasına kadar kullanılmaktadır. Kütle aktarım bölgesi yatak yüksekliği kadar uzunsa

kırılma eğrisi geniş bir S şeklinde olmaktadır [Şekil 6.3(a)]. Yatak uzunluğuna oranla eğer kütle aktarım alanı darsa, kırılma eğrisinin daha dik olması beklenmektedir [Şekil 6.3(b)]. Dar bir kütle aktarım bölgesi biyosorbanın daha verimli kullanılması ve rejenerasyonda enerji maliyetinin düşürülmesi amacıyla istenilen bir durumdur. Eksenel dağılım etkisinin ve kütle aktarım direncinin olmadığı ideal durumlarda, kütle aktarım bölgesinin çok küçük olması ve kırılma eğrisinin tüm katı doyduğunda 0 ile 1 (boyutsuz derişim eksen) arasında dik bir çizgi olarak şekillenmesi beklenmektedir [(Şekil 6.3(c)].



Şekil 6.3. Sürekli sistemde biyosorpsiyon bölgelerinin değişimi

Sürekli sistem endüstriye uyarlanabilir ölçekte, ekonomik ve pratiktir. Bu sistemde kolona verilen çözeltinin akışı peristaltik bir pompa yardımıyla kolayca kontrol altında tutulabilmektedir. Kolona yerleştirilen biyosorban miktarındaki artış, kirletici iyonları biyosorpsiyon miktarının da belirli bir yere kadar artmasına neden olmaktadır. Biyosorban yüzeyinde biriken bu iyonların asit (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ve CH_3COOH), baz ($NaOH$, NH_4OH ve KOH) veya organik (C_6H_6 , CH_3OH ve C_3H_6O) ve inorganik ($CaCl_2$, Na_2CO_3 , $KHCO_3$ ve $EDTA$) çözeltiler yardımıyla geri kazanımının mümkün olması ve böylece biyosorbanın defalarca kullanılabilmesine olanak sunması sistemin önemli artılarından (Park vd., 2010; Sahmoune, 2018).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, biyosorbanlar çeşitli maddelerle modifiye edilerek ağır metal iyonları biyosorpsiyonundaki etkinlikleri kıyaslanmıştır. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olan biyosorbanlar seçilerek karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılan metal çözeltilerinin hazırlanması, kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmaları ile ilgili bilgilere yer verilmiştir.

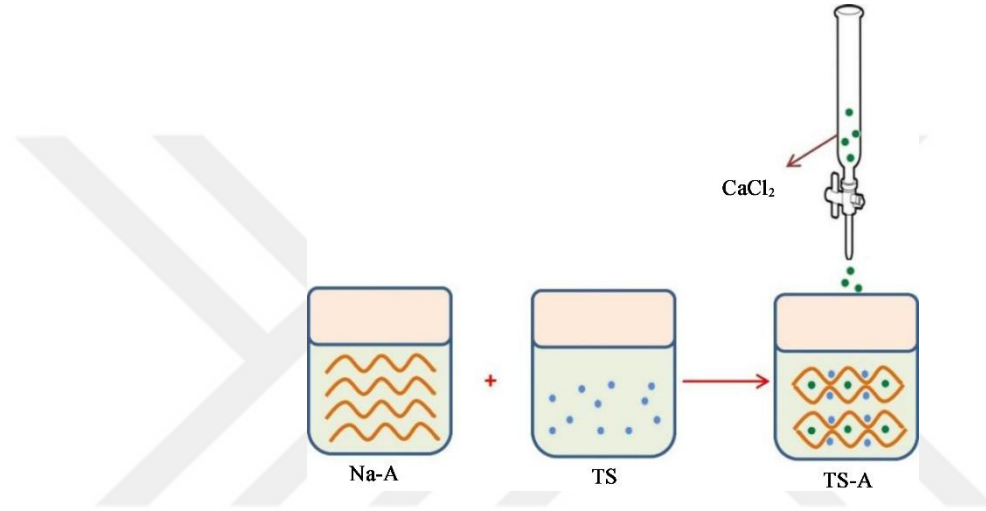
7.1. Modifiye Biyosorbanların Hazırlanması

Halk arasında çivit otu olarak bilinen ve genellikle kırsal alanlarda kendiliğinden yetişen Brassicaceae familyasına ait olan *Isatis tinctoria* L. (*I. tinctoria*) başta Ege Bölgesi olmak üzere Türkiye'nin her yerinde bulunabilen bir bitkidir. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere Ege Bölgesinden toplanan bu bitki öncelikle karanlık ve serin bir ortamda yaklaşık bir ay kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan bitki, deiyonize suyla birkaç kez yıkanarak olası safsızlıklardan arındırılmış ve ardından 80°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca tekrar kurutulmuştur. Bir parçalayıcı yardımıyla (Tefal blender 800 mL) daha küçük partikül boyutuna getirilen *I. tinctoria*, 150 µm'lik elekten (Fritsch) geçirilerek tekrar etüvde kurutulmuş ve biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere saklanmıştır.

5 g *I. tinctoria*, biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla her biri 0,1 M olan 150 mL'lik tiyosalisilik asit, L-histidin, 2-amino-5-pikolin, 2-aminobenzotiyazol, sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat ve asetiltiyooüre çözeltileri ile oda koşullarında ve 24 saat boyunca ayrı ayrı karıştırılmıştır. Elde edilen modifiye biyosorbanlar kaba süzgeç kağıdından süzülükten sonra deiyonize suyla birkaç kez yıkanarak 80°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Modifiye biyosorbanlar öğütülerek, 150 µm'lik elekten elenmiş ve bu işlem sırasında nem tutmuş olabileceğinden son bir kez daha kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen modifiye biyosorbanların sulu çözeltilerden ağır metal iyonları biyosorpsiyonu incelenmiş ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine tiyosalisilik asit modifiye *I. tinctoria* (TS-I) ile ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu nedenle TS-I için optimum biyosorpsiyon koşulları araştırılmıştır.

Ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda farklı bir biyosorban olarak kalsiyum aljinat (Ca-A) kullanılmıştır. Bu amaçla farklı yüzdelerdeki sodyum aljinat (Na-A) CaCl₂ ile jelleştirilmiş ve ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon performansları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek kapasiteye sahip olan aljinat seçilmiş ve biyosorban

kapasitesinin daha da iyileştirilmesi amacıyla tiyosalisilik asit ile modifiye edilmiş aljinat hazırlanmıştır. İmmobilizasyon işlemi için; %1'lik 100 mL Na-A çözeltisi üzerine 0,1 M 100 mL tiyosalisilik asit (TS) çözeltisi eklenmiş ve elde edilen karışım ultrasonik banyoya alınmıştır. Bu karışıma, bürete aktarılan %2'lik CaCl_2 çözeltisi damla damla eklenmiştir (Şekil 7.1). Elde edilen biyosorban (TS-A) kaba süzgeç kağıdından süzülmüş ve 80°C sıcaklığındaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra öğütülmüş ve $150\ \mu\text{m}$ 'lik elekten geçirilmiş ve tekrar kurutularak biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere şişede saklanmıştır.



Şekil 7.1. TS-A'nın hazırlanması

7.2. Biyosorbanların Karakterize Edilmesi

Ağır metal iyonları biyosorpsiyonunda kullanılan *I. tinctoria*, Ca-A, TS-I ve TS-A'nın KBr pelletleri hazırlanarak $400\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100) analizleri gerçekleştirilmiş ve biyosorbanlara ait fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Modifiye biyosorbanlara ait fonksiyonel gruplar incelenerek uygulanan ön işlemin başarılı olup olmadığı tartışılmıştır. Biyosorbanların yüzey morfolojisi SEM (ZEISS Ultra Plus) analizleri aracılığıyla ortaya konulmuştur. Ayrıca, kullanılan biyosorbanların Elementel analizleri (Vario EL III) de gerçekleştirilmiştir. TS-I ve TS-A'nın deiyonize su ve metal çözeltileri ortamında değişen pH'larda zeta potansiyel ölçümlerini (Zen 3600 Model Zetasizer Nano-ZS) gerçekleştirebilmek amacıyla biyosorbanların 50 mL'lik süspansiyonları hazırlanmış ve bu süspansiyonlar, 10 dk boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Süspansiyon edilen karışımlar büyük partiküllerin çökmesi için 5 dk bekletilmiş, daha sonra 10'ar mL örnekler alınarak biyosorbanların yüzey yükleri ayrı ayrı belirlenmiştir. Analizi yapılacak

örneğin pH'sı NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak otomatik titratör yardımıyla ölçülmüştür. Ayrıca tiyosalisilik asidin ve biyosorbanların termal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla 25–1000°C sıcaklık aralığında ve hava atmosferinde TGA (Setaram Labsys TGDTA) cihazıyla da analizler gerçekleştirilmiştir.

7.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları içeren 1000 mg dm⁻³'lik stok çözeltileri sırasıyla Pb(NO₃)₂, Cu(SO₄).5H₂O ve Cd(NO₃)₂.4H₂O tuzlarından hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan farklı derişimlerdeki metal iyonları çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir. Metal iyonları çözeltilerine biyosorbanlar eklendikten sonra ortam pH'larının istenen değere getirilebilmesi amacıyla farklı derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileriyle CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon uygulamalarında kullanılan metal çözeltilerinin derişimleri mg dm⁻³ düzeyinde olduğu için örnekler hava-asetilen alevinde Perkin Elmer AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile analiz edilmiştir. Cihazda analiz yapılırken, öncelikle hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metale ait ışık kaynağı takılmıştır. Cihazda çalışılan akım 7,5 mA olup Pb, Cd ve Cu metalleri için dalga boyları sırasıyla 283,3 nm, 228,8 nm ve 324,8 nm'dir. Analiz için, cihazdaki yazılım programı kullanılarak hangi metalin analizi yapılacak ise o metal iyonuna ait standart çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra metalin maksimum absorbans yaptığı dalga boyundaki ölçümler kaydedilerek C'ye (derişime) karşı A (absorbans) değerleri grafiğe geçirilmiş ve ayrıca her deney sonrasındaki örneklerin analizinde de bu kalibrasyon grafiği yeniden oluşturulmuştur. Biyosorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu derişimleri gerekli oranlarda seyreltilmiş, kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak üç okuma sonrasındaki ortalama değerler belirlenmiş ve buradan metal iyonları için biyosorpsiyon miktarları hesaplanmıştır (Salin ve Ingle, 1978; Resano vd., 2013).

7.4. Kesikli Sistemde TS-I ile Biyosorpsiyon Çalışmaları

Doğal ve modifiye *I. tinctoria* ile yapılan kesikli sistem çalışmaları 100 mL'lik erlenlerde ve 100 mg dm⁻³ derişimindeki ağır metal iyonları içeren 50 mL'lik çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı ayrı modifiye edilen biyosorbanlardan eşit miktarda (0,5 g dm⁻³) alınarak çözeltilere eklenmiş ve karışımlar, manyetik karıştırıcıda 60 dk boyunca 20°C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılmıştır. Ardından biyosorplanan madde

miktarlarını analiz etmek amacıyla basit süzme işlemi uygulanmış ve çözeltilerde kalan ağır metal iyonları Perkin Elmer AAnalyst 800 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışma, doğal ve modifiye biyosorbanların ağır metal iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmadaki verimlerinin kıyaslanmasına ve en etkili modifiye biyosorbanın belirlenmesine yardımcı olmuştur.

Modifikasyona tiyosalisilik asit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla *I. tinctoria* farklı derişimlerdeki (0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,175 ve 0,200 M) tiyosalisilik asit çözeltileriyle modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye biyosorbanlardan 0,5 g dm⁻³ alınmış, 20°C'de 100 mg dm⁻³ Pb(II) ve Cd(II) iyonları içeren 50 mL'lik çözeltilere ayrı ayrı eklenmiş ve 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra biyosorplanan Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının miktarları belirlenmiş ve TS derişiminin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon sürecinin ilerleyişinde önemli etkileri olan pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç metal iyonları derişimi gibi etmenler optimize edilerek her bir metal için ideal biyosorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Ortam pH'sının Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi sırasıyla 1,0–6,0 ve 1,0–8,0 aralığında *I. tinctoria* ve TS-I kullanılarak incelenmiştir. Çözeltilerin pH'sı, farklı derişimlerdeki HCl, NaOH ve CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 50 mL 100 mg dm⁻³ Pb(II) ve Cd(II) iyonları içeren çözeltiler istenen pH değerlerine ayarlanmış ve 0,5 g dm⁻³ miktarlarındaki biyosorbanlarla 60 dk karıştırılmıştır. Biyosorplanan metal iyonları miktarlarından Pb(II) ve Cd(II) iyonları için ayrı ayrı optimum pH değerleri belirlenmiştir.

Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisi, her bir metal iyonu için belirlenen optimum pH değerinde 100 mg dm⁻³ Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 0,1–1,6 g dm⁻³ biyosorban derişimi aralığında araştırılmıştır.

TS-I üzerine farklı sıcaklıklarda (10; 15; 20; 25; 30; 37,5 ve 45°C), 50 mL 100 mg dm⁻³ derişimindeki metal iyonlarının biyosorpsiyonu gerçekleştirilerek, biyosorpsiyona sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Ortam sıcaklığının istenen değere getirilebilmesi amacıyla Lauda E100 marka sirkülatör ve su banyosundan yararlanılmıştır. Bu çalışma için belirlenen optimum miktardaki TS-I karışıma eklenmiş ve ortam pH'sı optimum pH olarak belirlenen değere getirilmiş ve 60 dk karıştırılmıştır. Biyosorplanan metal iyonlarının miktarlarından biyosorpsiyon için en uygun sıcaklık belirlenmiştir.

Biyosorpsiyonun zamanla değişimini incelemek amacıyla Pb(II) iyonları için 150; 175 ve 200 mg dm⁻³; Cd(II) iyonları için ise 50; 75 ve 100 mg dm⁻³ derişimlerinde, 1 L metal iyonları çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilere belirlenen optimum miktarlardaki TS-*I* eklenmiştir. Karışım optimum pH değerlerine ayarlanarak, 20°C’de 120 dk boyunca karıştırılmış ve bu zaman süresince farklı zaman aralıklarında karışımlardan 10’ar mL örnekler alınarak kaba süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerdeki metal iyonları gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra AAS yardımıyla analiz edilmiştir. Elde edilen verilerin Lagergren birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve Elovich kinetik modelleri ile partiköl içi difüzyon modeline uygunluğu araştırılmıştır.

Başlangıç metal iyonları derişiminin biyosorpsiyon üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla 100–270 mg dm⁻³ aralığında Pb(II) iyonları ve 50–250 mg dm⁻³ aralığında Cd(II) iyonları içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerden 50’şer mL erlenlere aktarıldıktan sonra her birine optimum miktarda TS-*I* eklenmiş ve karışımlar uygun pH değerlerine getirilmiş ve 20°C’de 60 dk karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda süzme işlemi uygulanmış ve süzöntüde kalan metal iyonları AAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D–R) izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

TS-*I* üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonunu incelemek amacıyla 100 mg dm⁻³ derişiminde Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren bir çözelti hazırlanmıştır. 50 mL hacimdeki bu çözeltiye belirlenen optimum miktardaki TS-*I* eklenerek pH=5,5’e ayarlanmış ve 60 dk süreyle sıcaklığı 20°C olan su banyosunda karıştırılmış ve metal iyonları karışımından biyosorplanan metal iyonları miktarları analiz edilmiştir.

Hazırlanan modifiye biyosorbanın sentetik atıksu ortamındaki etkinliğinin incelenmesi amacıyla; 0,125 g glikoz; 0,075 g KH₂PO₄; 0,005 g MgSO₄.7H₂O; 0,025 g CaCl₂.2H₂O; 0,025 g Na₂SO₄; 0,050 g Na₂CO₃; 0,005 g NiCl₂.6H₂O; 0,002 g CuSO₄.5H₂O; 0,001 g CoCl₂.6H₂O; 0,008 g ZnCl₂ ve metal iyonlarını hem ayrı ayrı hem de birarada içeren sentetik atıksu ortamları hazırlanmıştır (Ömeroğlu Ay vd., 2012). 50 mL’lik sentetik atıksu ortamına 0,5 g dm⁻³ miktarda TS-*I* eklendikten ve sonra pH’yı biyosorpsiyonu incelenecek metal iyonu için optimum olan değere getirdikten sonra 20°C’de 60 dk boyunca karıştırma işlemi uygulanarak Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon verimleri tespit edilmiştir.

7.5. Sürekli Sistemde TS-I ile Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistem biyosorpsiyon çalışmaları, 8 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Biyosorban, kolona cam pamuklarının arasında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kolonlar, metal iyonları biyosorpsiyonuna hazır hale getirilebilmesi amacıyla uygun pH değerlerine [Pb(II) için pH=5,5; Cd(II) için pH=7,5] şartlandırılmıştır. Ardından 100 mg L⁻¹ derişimindeki metal iyonları içeren çözelti bir peristaltik pompa (Ismatec Ecoline) yardımıyla kolona verilmiştir. Kolon ve peristaltik pompa arasındaki bağlantı silikon hortumlar (Tygon) ile sağlanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları çözeltinin akış yönü kolon içerisinde yukarıdan aşağıya doğru olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sürekli sistemde ilk olarak Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, 0,5 g dm⁻³ *I. tinctoria* ve TS-I kolonlara yerleştirilmiş ve peristaltik pompa yardımıyla 100 mg dm⁻³ metal iyonları içeren 50 mL'lik çözeltiler 0,5–4 mL dk⁻¹ akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltilerin derişimi AAS cihazı yardımıyla ölçülmüştür.

Biyosorpsiyona TS-I miktarının etkisi belirlenen akış hızında, Pb(II) iyonları için 0,2–1,5 g dm⁻³; Cd(II) iyonları için ise 0,2–1,6 g dm⁻³ biyosorban derişimi aralığında araştırılmıştır. TS-I'nın Pb(II) ve Cd(II) iyonları için kırılma ve doyma noktalarını belirleyebilmek amacıyla optimum koşullarda kolondan 100 mg dm⁻³ metal iyonları içeren çözeltiler geçirilmiş ve kolon çıkışındaki metal iyonları derişimi belirli zaman aralıklarında AAS cihazıyla tayin edilmiştir.

TS-I'nın Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri elde edilmiştir. Bu amaçla; 100 mg dm⁻³ 50 mL'lik Pb(II) ve Cd(II) iyonları çözeltileri her bir metal için belirlenen optimum akış hızında, uygun miktarda TS-I ile hazırlanan kolondan geçirilmiş ve ardından 50 mL, 0,1 M HCl çözeltisi aynı akış hızında kolondan geçirilerek biyosorplanan metal iyonlarının geri kazanımı araştırılmıştır. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri 4 kez tekrarlanmış ve her bir döngüden sonra kolon deiyonize suyla yıkanmıştır.

7.6. Kesikli Sistemde TS-A ile Biyosorpsiyon Çalışmaları

Farklı yüzdelerdeki Na-A ve CaCl₂ jelleştirilmesiyle ve Na-A'nın 0,1 M TS ile modifikasyonunun ardından CaCl₂'le jelleştirilmesiyle çeşitli biyosorbanlar

oluşturulmuştur. 100 mg dm^{-3} derişimindeki ağır metal iyonları içeren 50 mL 'lik çözeltilere elde edilen biyosorbanlardan $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ eklenmiş ve karışımlar, manyetik karıştırıcıda 60 dk boyunca 20°C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılmıştır. Ardından biyosorplanan madde miktarlarını analiz etmek amacıyla basit süzme işlemi uygulanmış ve çözeltilerde kalan ağır metal iyonları AAS ile analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışma, biyosorbanların ağır metal iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmadaki verimlerinin kıyaslanmasına ve en etkili modifiye biyosorbanın belirlenmesine yardımcı olmuştur.

Na-A, $0,025$; $0,050$; $0,10$; $0,15$ ve $0,20 \text{ M}$ derişimdeki tiyosalisilik asit çözeltileri ile ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Ardından CaCl_2 ile jelleştirilmiştir. Elde edilen biyosorbanlardan $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ miktarda alınarak 100 mg dm^{-3} metal iyonları içeren 50 mL 'lik çözeltilere eklenmiş ve karışımlar manyetik karıştırıcıda 60 dk boyunca 20°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Böylece tiyosalisilik asit derişiminin, modifikasyondaki rolü ve buna bağlı olarak biyosorbanın metal iyonları biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma, biyosorplanan ağır metal iyonları miktarlarını kıyaslayarak biyosorpsiyonunda kullanılacak en etkili biyosorbanın seçilmesine yardımcı olmuştur.

TS-A kullanılarak yapılacak kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmaları 20°C 'de, 100 mL 'lik erlenlerde ve 100 mg dm^{-3} derişimdeki Cd(II) ve Cu(II) iyonları içeren 50 mL 'lik çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TS-A'dan eşit miktarda ($0,5 \text{ g dm}^{-3}$) alınarak çözeltilere eklendikten sonra çözelti ortam pH'ları farklı derişimlerdeki HCl ve NaOH ile $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tampon çözeltileri kullanılarak Cu(II) iyonları için $1,0$ – $6,0$ aralığında, Cd(II) iyonları için $1,0$ – $8,0$ aralığında değiştirilmiştir. Karışımlar manyetik karıştırıcıda 60 dk boyunca karıştırılmış, ardından biyosorbanları karışımlardan ayırmak için basit süzme işlemi uygulanmıştır. Çözeltilerde kalan ağır metal iyonları AAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenerek her bir metal iyonu biyosorpsiyonu için optimum pH değeri seçilmiştir.

Biyosorban miktarının Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi optimum pH değerlerinde araştırılmış olup; Cu(II) iyonları için $0,2$ – $1,2 \text{ g dm}^{-3}$, Cd(II) iyonları için ise, $0,1$ – $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ miktarlarında değişen TS-A'nın 20°C 'de, 100 mg dm^{-3} derişimdeki 50 mL hacimdeki metal iyonları çözeltileriyle 60 dk muamele edilmesi sonucunda belirlenmiştir.

Sıcaklıktaki değişimin biyosorpsiyon sürecine etkisini belirleyebilmek amacıyla, 50 mL, 100 mg dm⁻³ derişimindeki metal iyonlarının optimum miktardaki TS-A üzerine biyosorpsiyonu 10; 15; 20; 25; 30; 37,5 ve 45°C sıcaklıklarda, optimum pH değerinde ve 60 dk karıştırmayla gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığının istenen değere getirilebilmesi amacıyla Lauda E100 marka sirkülatör ve su banyosu kullanılmıştır. Biyosorplanan metal iyonlarının miktarlarından, biyosorpsiyon için en uygun sıcaklık tespit edilmiştir.

Biyosorpsiyonun zamanla değişimini incelemek amacıyla Cu(II) ve Cd(II) iyonları için 1 L hacimdeki 150, 175 ve 200 mg dm⁻³ derişimlerinde metal iyonları çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilere optimum miktarlarda TS-A eklenmiştir. Karışım optimum pH değerlerine getirilerek sonra 20°C’de 120 dk boyunca karıştırılmış ve farklı zamanlarda karışımlardan 10’ar mL örnekler alınarak kaba süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerdeki metal iyonları, AAS cihazı yardımıyla analiz edilmiştir. Elde edilen verilerle yapılan hesaplamalar sonucunda Lagergren birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve Elovich kinetik modelleri ile partiköl içi difüzyon modeline uygunluğu araştırılarak biyosorpsiyon mekanizmasıyla ilgili bilgiler edinilmiştir.

Başlangıç metal iyonları derişiminin biyosorpsiyona etkisinin araştırılması amacıyla, 60–240 mg dm⁻³ aralığında Cu(II) iyonları, 50–250 mg dm⁻³ aralığında Cd(II) iyonları içeren çözeltiler hazırlanarak optimum miktarda TS-A ile muamele edilmiş ve karışımlar uygun pH değerlerine getirilerek 20°C’de 60 dk karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından katı-sıvı fazlar süzölerek ayrılmış ve süzöntüde kalan metal iyonları AAS cihazıyla analiz edilmiştir. Elde edilen veriler incelenerek çeşitli izoterm modellerine uyumu araştırılmıştır.

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının TS-A üzerine yarışmalı biyosorpsiyonunu incelemek amacıyla, 100 mg dm⁻³ derişimde metal iyonlarını içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Çözelti 50 mL hacimde olacak şekilde erlenlere aktarılmış ve optimum miktardaki TS-A, çözelti ortamına eklenmiştir. Çözelti ortam pH’sı 5,5’e ayarlanmış ve 60 dk süreyle, sıcaklığı 20°C olan su banyosunda karıştırılmış ve metal iyonları karışımından, biyosorplanan metal iyonları miktarları belirlenmiştir.

0,125 g glikoz; 0,075 g KH₂PO₄; 0,005 g MgSO₄.7H₂O; 0,025 g CaCl₂.2H₂O; 0,025 g Na₂SO₄; 0,050 g Na₂CO₃; 0,005 g NiCl₂.6H₂O; 0,002 g CuSO₄.5H₂O; 0,001 g CoCl₂.6H₂O; 0,008 g ZnCl₂ ile 100’er mg L⁻¹ Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını hem ayrı ayrı hem de birarada içeren sentetik atıksu ortamları hazırlanmıştır (Ömeroğlu Ay vd., 2012). Cu(II), Cd(II) ve her iki metal iyonunu içeren 50 mL’lik sentetik atıksu ortamına

0,5 g dm⁻³ miktarda TS-A eklendikten ve ortam pH'ları biyosorpsiyonu incelenecek metal iyonu için optimum olan değere getirdikten sonra 20°C'de 60 dk boyunca karıştırma işlemi uygulanarak Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon verimleri belirlenmiştir.

7.7. Sürekli Sistemde TS-A ile Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirebilmek amacıyla 8 mm iç çaplı silindirik cam kolonlar kullanılmıştır. TS-A kolona, cam pamuklarının arasında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kolonlar metal iyonları biyosorpsiyonuna hazır hale getirilebilmesi amacıyla uygun pH değerlerine [Cu(II) için pH=5,5; Cd(II) için pH=7,5] şartlandırılmıştır. Ardından 100 mg dm⁻³ derişimindeki metal iyonları içeren çözelti bir peristaltik pompa yardımıyla kolona verilmiştir. Kolon ve peristaltik pompa arasındaki bağlantı silikon hortumlar ile sağlanmıştır. Çözelti, akış yönü kolon boyunca yukarıdan aşağıya olacak şekilde kolona verilmiştir.

Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisini incelemek amacıyla, 0,5 g dm⁻³ TS-A kolonlara yerleştirilmiş ve peristaltik pompa yardımıyla 100 mg dm⁻³ metal iyonları içeren 50 mL'lik çözeltiler 0,5–4 mL dk⁻¹ akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltilerin derişimi AAS cihazı yardımıyla ölçülmüştür.

Metal iyonları biyosorpsiyonunda kullanılacak TS-A miktarı 0,2–1,2 g dm⁻³ aralığında değiştirilerek optimum biyosorban miktarı tespit edilmiştir. Belirlenen uygun miktardaki TS-A'nın Cu(II) ve Cd(II) iyonlarına ait kırılma ve doyunluğa ulaşma eğrileri oluşturulmuştur. Ayrıca biyosorbanın Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki tekrar kullanım performansı da incelenmiştir. Bu amaçla 100 mg dm⁻³ 50 mL'lik Cu(II) ve Cd(II) iyonları çözeltisi her bir metal için belirlenen optimum akış hızı ve biyosorban miktarında kolondan geçirilmiştir. Biyosorban yüzeyine tutunan metal iyonlarının geri kazanılması amacıyla da eşit hacimdeki 0,1 M HCl çözeltisi kolondan geçirilmiş ve böylece biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri tamamlanmıştır.

Yapılan tüm biyosorpsiyon çalışmalarında, ağır metal iyonlarını biyosorbanın yüzeyine bağlama kapasitesi aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 7.1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_d = \frac{V \times (C_0 - C_d)}{m} \quad (7.1)$$

q_d : Birim biyosorban üzerine dengede biyosorplanan ağır metal iyonları miktarı (mg g^{-1}),

V : Çözeltinin hacmi (dm^{-3}),

C_0 : Çözeltideki ağır metal iyonları başlangıç derişimi (mg dm^{-3}),

C_d : Denge halindeki çözeltide kalan ağır metal iyonları derişimi (mg dm^{-3}),

m : Kullanılan biyosorban miktarı (g).

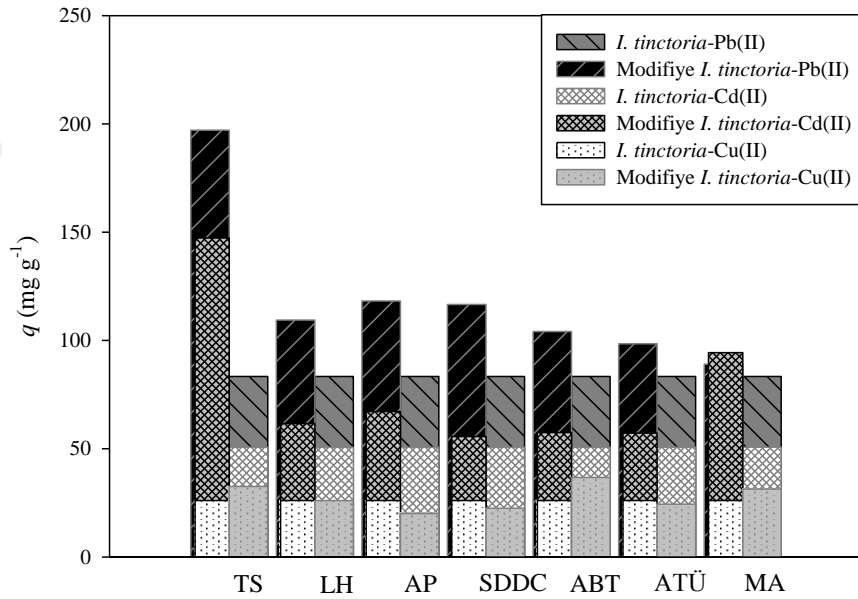


8. DENEYSSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler ile bu verilerden yola çıkılarak çizilen grafiklere, oluşturulan çizelgelere ve bunlara ilişkin yorumlara değinilecektir.

8.1. *I. tinctoria* ile Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi

I. tinctoria; tiyosalisilik asit (TS), L-histidin (LH), 2-amino-5-pikolin (AP), 2-aminobenzotiyazol (ABT), sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat (SDDC), asetiltiyöüre (ATÜ) ve mandelik asit (MA) çözeltileriyle ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Hazırlanan biyosorbanların Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmış ve metal iyonları için en yüksek biyosorpsiyon sonuçları elde edilmiştir. Şekil 8.1’de modifiye biyosorbanlar üzerine Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon miktarları gösterilmektedir.

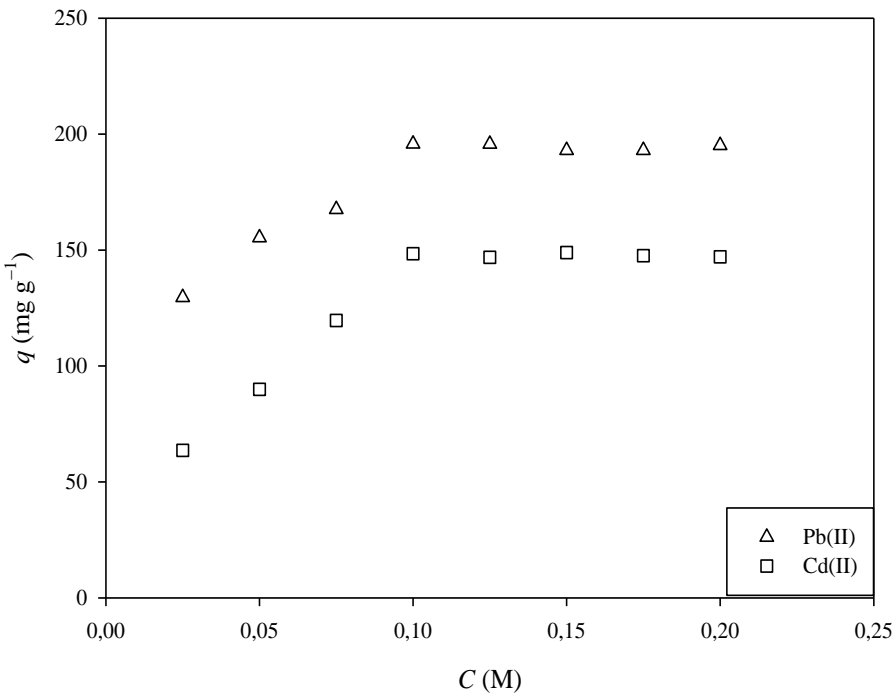


Şekil 8.1. Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyonuna modifikasyonun etkisi

Modifikasyonunun metal iyonları biyosorpsiyonuna etkisi incelendiğinde (Şekil 8.1), TS modifiye *I. tinctoria* (TS-I) kullanılarak elde edilen Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları sırasıyla $197,12 \text{ mg g}^{-1}$; $147,28 \text{ mg g}^{-1}$ ve $32,53 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Bu değerlerden Pb(II) ve Cd(II) iyonları için elde edilen biyosorpsiyon sonuçlarının, diğer modifiye biyosorbanlarla elde edilen değerlerden daha

yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer modifiye edicilerle modifiye edilen biyosorbanların Pb(II) hariç, Cd(II) ve Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları, *I. tinctoria*'nın doğal haldeki miktarlarına yakın bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanılabilir en etkili biyosorbanın TS-I olduğu anlaşılmıştır.

Farklı derişimlerdeki TS çözeltisiyle modifiye edilen *I. tinctoria*, Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanılmıştır (Şekil 8.2). Şekil 8.2 incelendiğinde Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanılabilir en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip modifiye biyosorbanın 0,10 M TS ile modifiye edilmiş *I. tinctoria* olduğu görülmektedir, dolayısıyla Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon uygulamalarının tümünde biyosorban olarak 0,10 M TS-I kullanılmıştır.

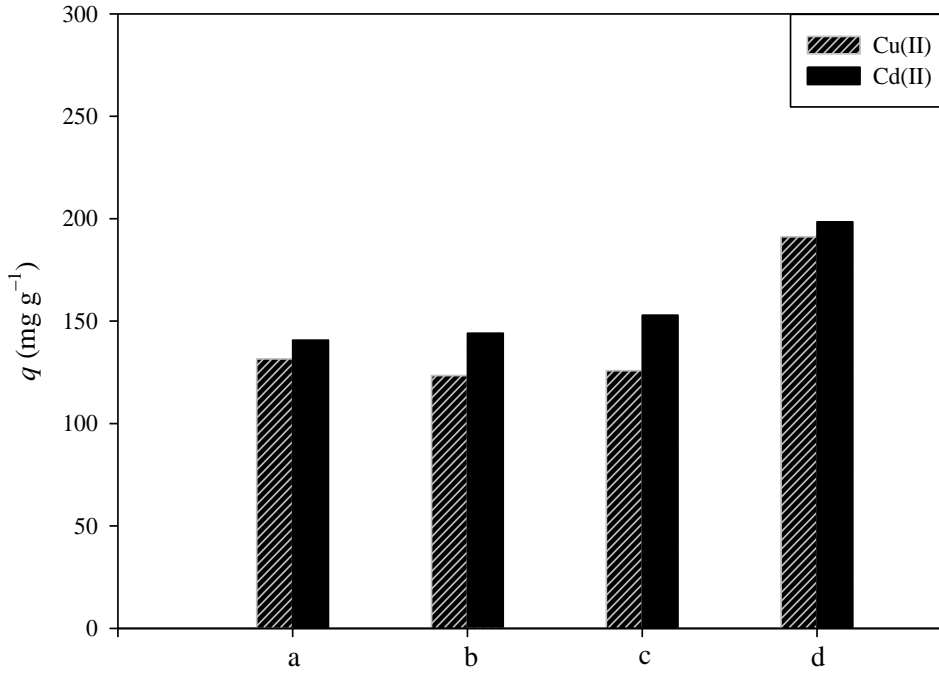


Şekil 8.2. *I. tinctoria*'nın farklı derişimlerdeki TS ile modifikasyonunun Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi

8.2. Aljinat ile Biyosorpsiyona Modifikasyonun Etkisi

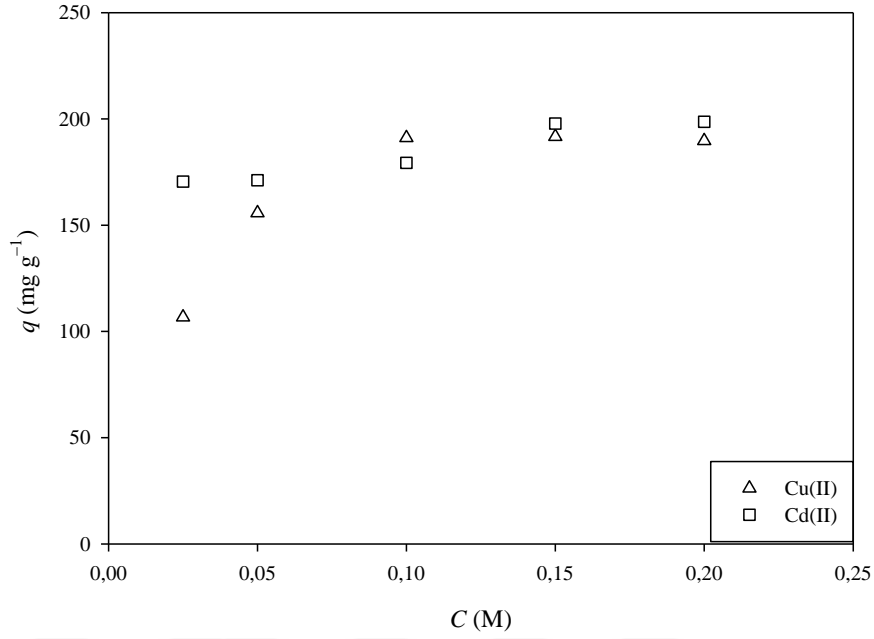
Aljinatın farklı oranlarda kullanılmasıyla hazırlanan Ca-A ve TS modifiye Na-A'nın CaCl₂ ile jelleştirilmesiyle oluşan TS-A üzerine metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmış ve Cu(II) ve Cd(II) iyonları için en yüksek biyosorpsiyon sonuçları elde edilmiştir (Şekil 8.3). Şekil 8.3'den görüleceği üzere TS-A

ağır metal iyonları gideriminde diğer biyosorbanlara göre çok daha etkilidir [Cu(II) iyonları için 191,14 mg g⁻¹; Cd(II) iyonları için 198,40 mg g⁻¹], dolayısıyla biyosorpsiyon uygulamalarında kullanılmak üzere biyosorbanlar arasında en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olan TS-A seçilmiştir.



Şekil 8.3. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna modifikasyonun etkisi [(a) %1 Na-A+%2 CaCl₂, (b) %1 Na-A+%3 CaCl₂, (c) %5 Na-A+%10 CaCl₂ ve (d) %1 Na-A+TS+%2 CaCl₂ (TS-A)]

Şekil 8.4’de farklı derişimlerdeki TS çözeltisiyle hazırlanan TS-A’nın Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon sonuçları gösterilmektedir. Şekil 8.4’deki sonuçlara göre Cu(II) ve Cd(II) iyonları için en yüksek biyosorpsiyon miktarları sırasıyla 0,10 ve 0,15 M TS çözeltileri ile modifiye edilmiş aljinat ile elde edilmiştir. Sonuç olarak Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon uygulamalarının tümünde belirlenen derişimlerde TS modifiye Na-A ile hazırlanan biyosorbanlar kullanılmıştır.



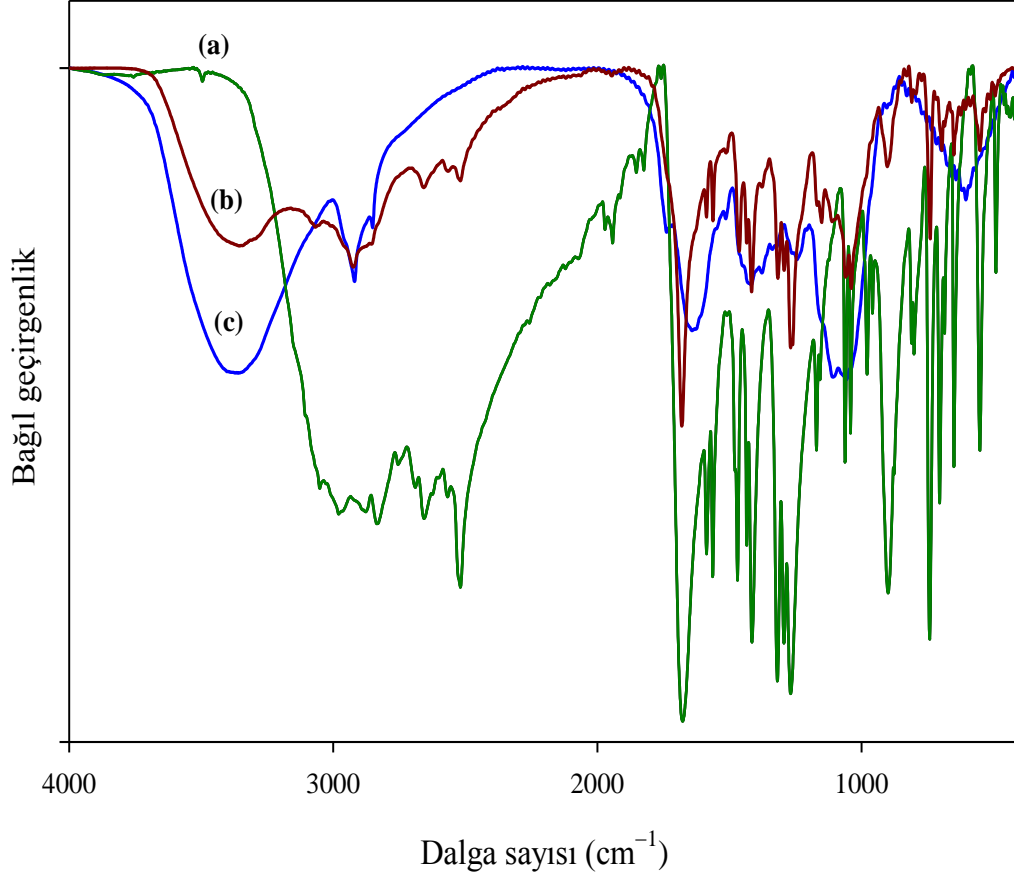
Şekil 8.4. TS derişimindeki değişimin Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi

8.3. TS-I ve TS-A'nın Karakterize Edilmesi

Biyosorpsiyon uygulamalarında kullanılan *I. tinctoria*, TS, Ca-A, TS-I ve TS-A biyosorbanları; FT-IR, SEM, termal ve elementel analiz ve zeta potansiyometri yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

8.3.1. FT-IR analizleri

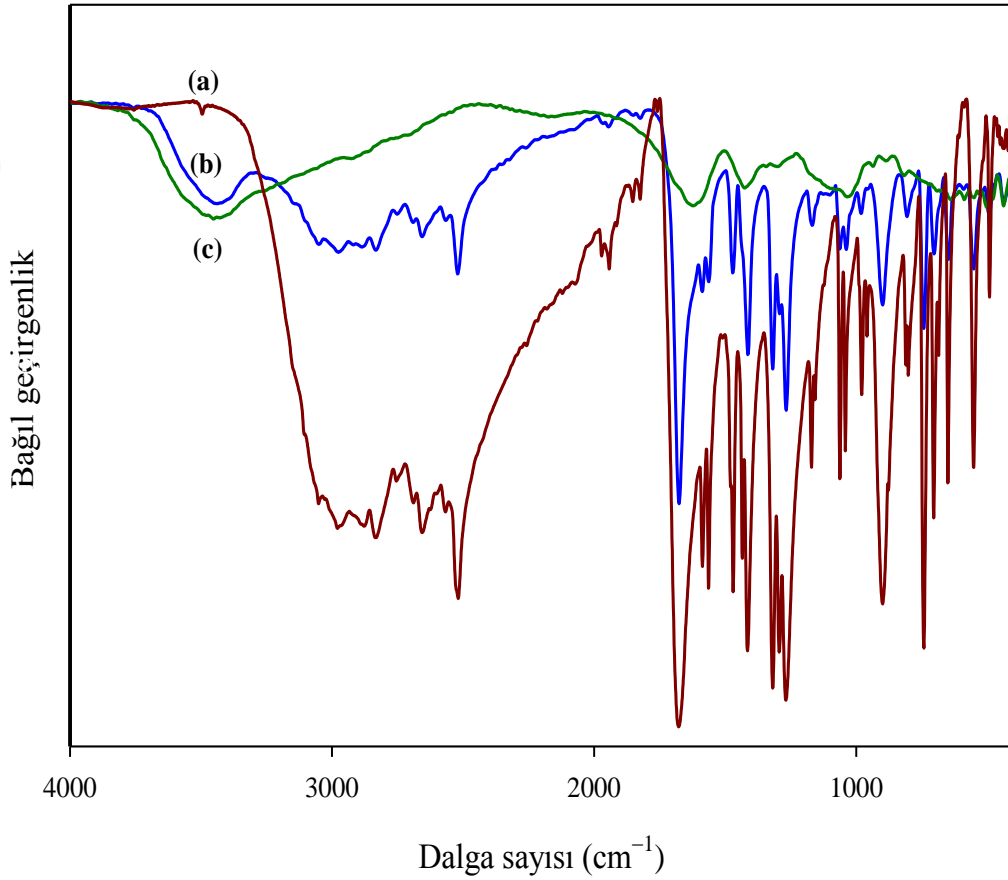
TS, *I. tinctoria* ve TS-I'daki ana fonksiyonel grupları ortaya çıkarmak için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. TS ve biyosorbanlara ait FT-IR spektrumları Şekil 8.5'de sunulmaktadır.



Şekil 8.5. (a) TS, (b) TS-I ve (c) *I. tinctoria*'ya ait FT-IR spektrumları

TS'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde [Şekil 8.5 (a)], aromatik C–H gruplarının gerilme titreşimi 3051 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2657 , 2567 ve 2519 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin, S–H gerilme titreşimlerine ait olduğu belirlenmiştir. 1679 cm^{-1} 'de karboksilat grubunun asimetric gerilme titreşimi; 1600 ile 1400 cm^{-1} dalga sayılarında ise benzen halkasındaki C–C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. C–O gerilme titreşimi 1266 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. 1063 ve 1042 cm^{-1} 'de disüstitüe benzen gerilme pikleri ve onun bükülme titreşimi 742 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Ayrıca TS'ye ait karakteristik aromatik C–S gerilme titreşimi ise 651 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Modifikasyondan sonra, [($\nu(\text{Ar-H})=3067 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{S-H})=2658$, 2567 ve 2519 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})=1681 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O})=1261 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{benzen bükülmesi})=1062$ ve 1039 cm^{-1} , $\nu(\text{benzen bükülmesi})=740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-S})=651 \text{ cm}^{-1}$)] pikler gözlenmiştir. Bu sonuç *I. tinctoria*'nın TS ile modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğinin kanıtlarından biri olmuştur.

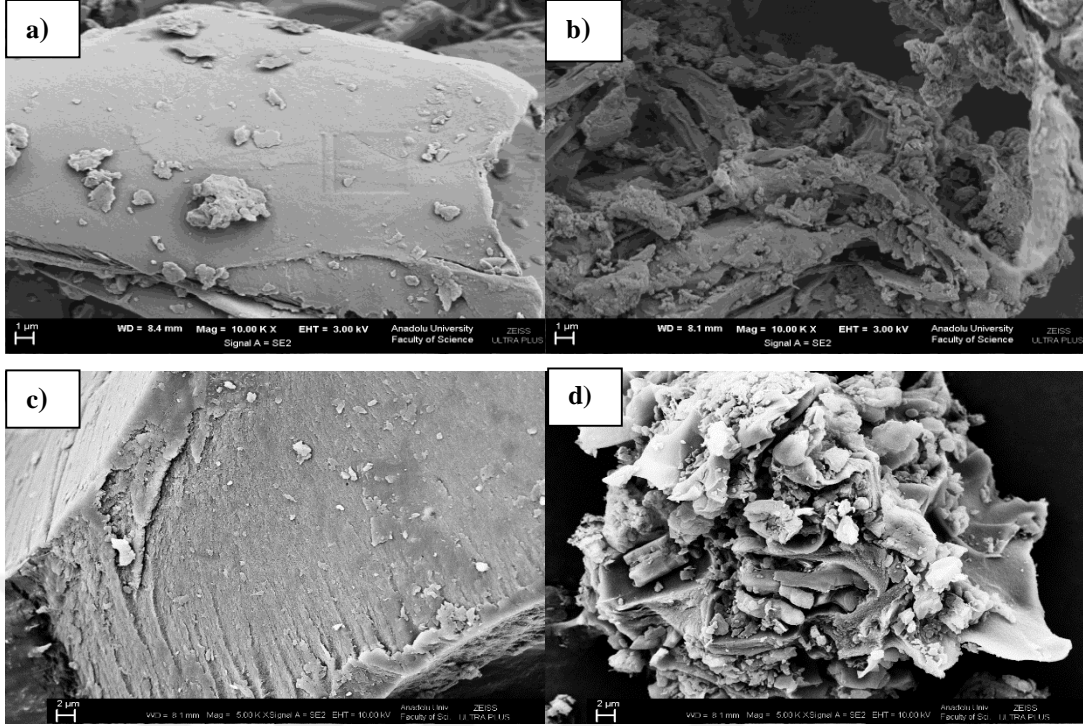
TS, TS-A ve Ca-A'ya ait FT-IR spektrumları Şekil 8.6'da gösterilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, biyosorbanın TS ile modifikasyonundan sonra TS'ye ait karakteristik pikler olan (S-H) ve (C=O) gerilme titreşimleri sırasıyla 2821 ve 1676 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bu fonksiyonel gruplara ait piklerin TS-A'ya ait spektrumda da ortaya çıkması modifikasyon işleminin başarılı olduğunun bir kanıtı olarak düşünülebilir.



Şekil 8.6. (a) TS, (b) TS-A ve (c) Ca-A'ya ait FT-IR spektrumları

8.3.2. SEM analizleri

I. tinctoria, TS-I, Ca-A ve TS-A'nın SEM görüntüleri Şekil 8.7'de gösterilmektedir. SEM görüntülerine göre; *I. tinctoria* ve Ca-A'nın TS ile modifikasyonu sonucu yüzeylerinin; tek düze görünümünden, düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya dönüşerek morfolojilerinin değiştiği görülmektedir. Yüzeydeki bu düzensizliğin, ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu için uygun bağlanma bölgeleri oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.7. (a) *I. tinctoria*, (b) TS-I, (c) Ca-A ve (d) TS-A'nın SEM görüntüleri

8.3.3. Elementel analizler

Biyosorbanlara ait kütlece %C, H, S ve N bileşimleri Çizelge 8.1'de sunulmaktadır. Çizelgede yer alan tüm biyosorbanların bileşimindeki %C değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. *I. tinctoria* ve TS-I'nın kimyasal bileşimleri incelendiğinde, *I. tinctoria*'nın yapısındaki %S değerinin modifikasyondan sonra yaklaşık iki kat kadar arttığı görülmektedir. Bu durum TS'nin doğal biyosorbanla modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca %C miktarının da modifikasyon sonrasında yapıda arttığı saptanmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre *I. tinctoria*'nın modifikasyon yüzdesi %12,40 olarak hesaplanmıştır.

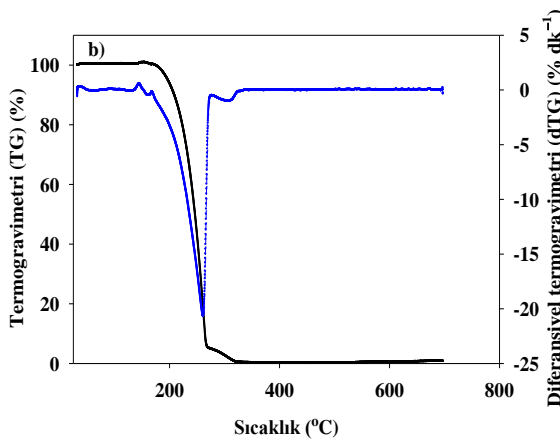
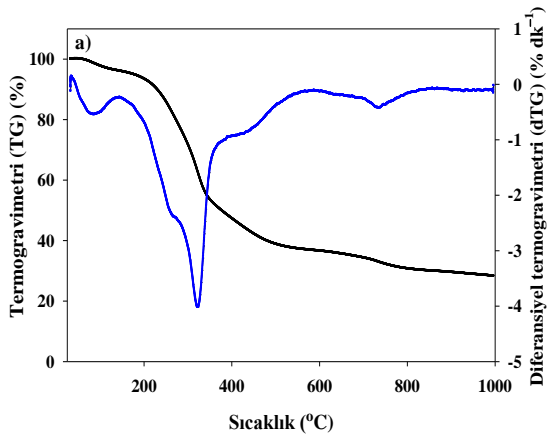
Çizelge 8.1. Biyosorbanlara ait elementel analiz sonuçları

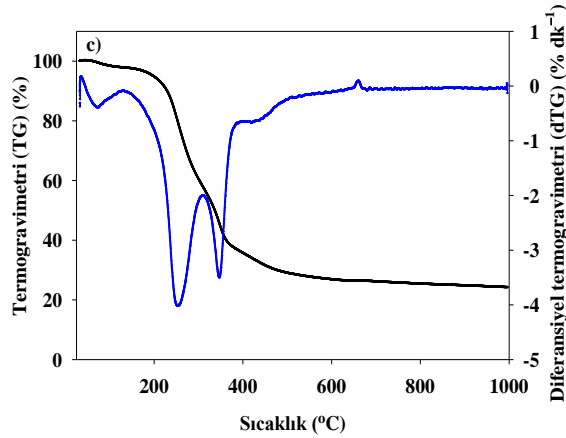
Biyosorban	%C	%H	%S	%N
<i>I. tinctoria</i>	40,60	5,87	2,07	3,32
TS-I	49,93	6,02	4,98	2,62
Ca-A	33,29	4,98	0,07	–
1 TS-A	43,77	4,96	10,06	–
1,5 TS-A	47,22	4,20	12,94	–

Ca-A'nın kimyasal bileşimi incelendiğinde (Çizelge 8.1) ise %S değerinin oldukça düşük olduğu görülmesine rağmen, farklı derişimlerdeki TS çözeltileriyle modifikasyondan sonra elde edilen 1-TS-A ve 1,5-TS-A'nın yapılarındaki %S değerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca TS derişiminin artmasıyla modifiye biyosorbanın kimyasal bileşimindeki kükürt miktarının da arttığı sonucuna varılmıştır. 1-TS-A ve 1,5-TS-A'nın yapısındaki TS yüzdeleri sırasıyla 20,47 ve 30,78 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre TS kullanılarak ön işlemlerin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

8.3.4. Termal analizler

I. tinctoria, TS ve TS-*I*'nin 25–1000°C'deki termal davranışları Şekil 8.8'de sunulmaktadır.

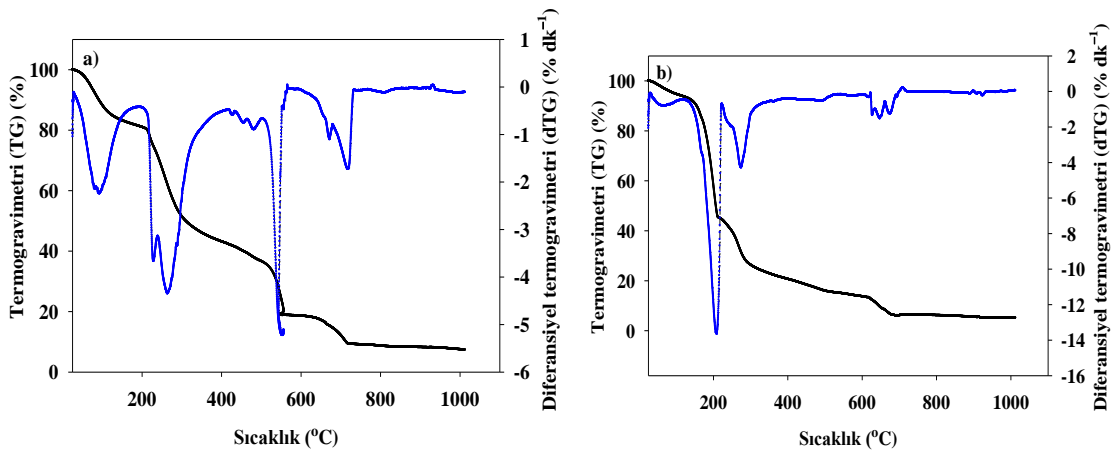




Şekil 8.8. (a) *I. tinctoria*, (b) TS ve (c) TS-I'nin termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri

Şekil 8.8(a)'ya göre, ilk kütle kaybı *I. tinctoria* tarafından biyosorplanan suyun yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 300–400°C aralığında ise organik yapıların bozunmasıyla ikinci ve üçüncü kütle kayıpları meydana gelmiştir. Sıcaklığın daha da yükselmesiyle yapının tamamen bozunduğu görülmüştür. Şekil 8.8(b)'deki DTG eğrisi incelendiğinde TS'nin 260°C'de bozunduğu (erime noktası 167°C) görülmektedir. *I. tinctoria*'nın TS ile modifikasyonundan sonra [Şekil 8.8(c)] 260°C civarında DTG piki kaydedilmiştir. Gözlenen bu pik, modifikasyon sürecinin gerçekleşmiş olmasının bir kanıtı olarak düşünülmüştür. Ayrıca yaklaşık 150–300°C aralığında biyosorbanın yapısındaki TS miktarından kaynaklı kütle kaybından hesaplanan modifikasyon yüzdesi 9,07 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değer elemental analizden elde edilen sonuçla uyumlu olduğu kanısına varılmıştır.

Ca-A ve TS-A'nın 25–1000°C'deki termal davranışları Şekil 8.9'da gösterilmektedir.

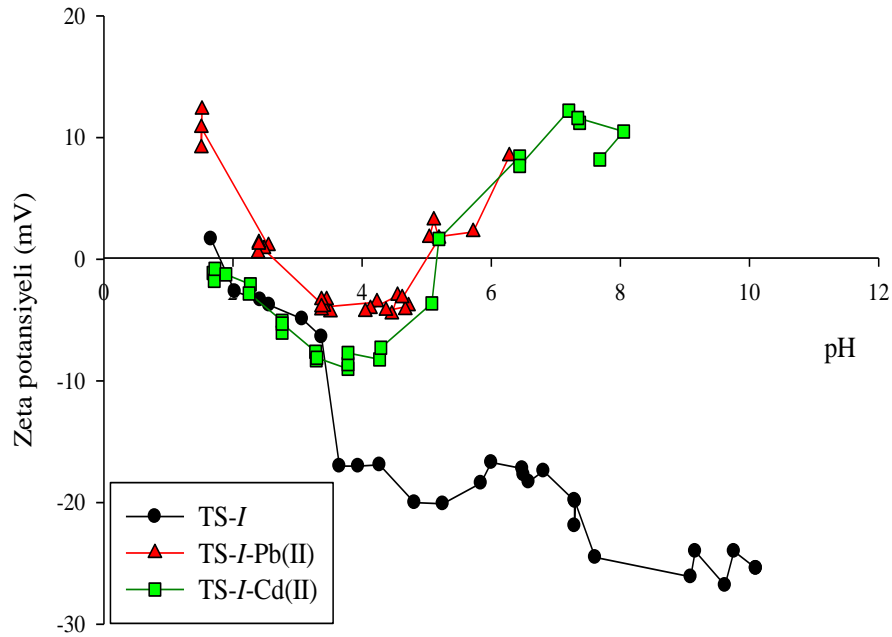


Şekil 8.9. (a) Ca-A ve (b) TS-A'nın termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri

Şekil 8.9 incelendiğinde; 25–110°C aralığında gözlenen ilk kütle kaybının, Ca-A ve TS-A'ya fiziksel olarak biyosorbe olan su moleküllerinin bu yapıdan uzaklaşmasıyla gerçekleştiği gözlenmiştir. 740°C'ye kadar organik yapıların bozunmasıyla ikinci ve üçüncü basamak kütle kayıpları görülmüştür. Şekil 8.9(a)'ya göre 740°C'den sonraki kütle kaybı %9 olarak bulunmuş ve bu miktarın dönüşen CaO olduğu düşünülmüştür. Şekil 8.9(b)'ye göre 110–260°C aralığında Ca-A'nın termal davranışından farklı olarak TS-A yapısında gözlenen hızlı kütle kaybının, modifikasyonda kullanılan TS'nin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sıcaklık artışıyla beraber ortamda %6,2 oranında CaO tespit edilmiştir. TS-A için modifikasyon yüzdesi ise yaklaşık 150–300°C sıcaklık aralığında 22,91 olarak bulunmuştur. Ayrıca bulunan modifikasyon yüzdesinin elemental analiz sonuçlarından hesaplanan değerle uyumlu olduğu görülmüştür.

8.3.5. Zeta potansiyel ölçümleri

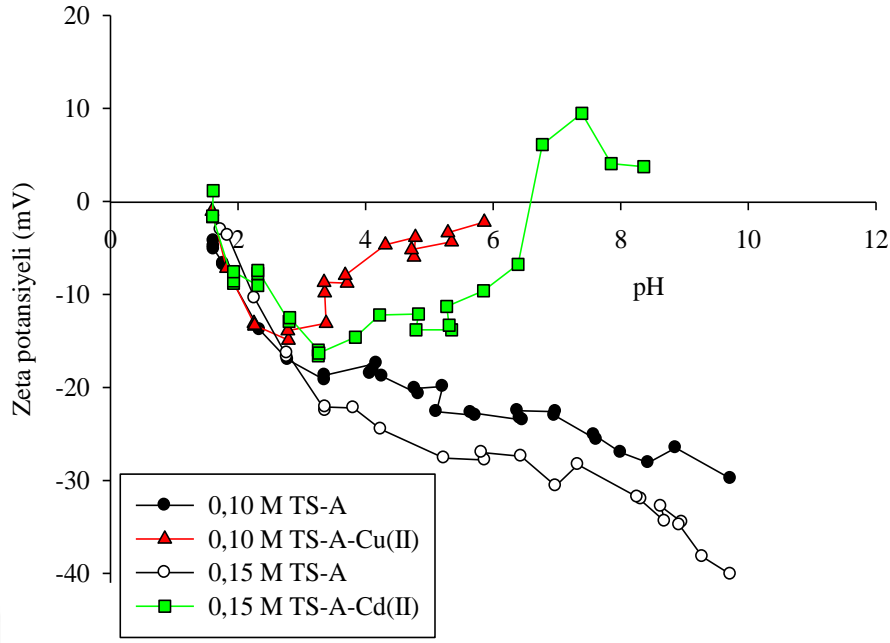
TS-I'nın deiyonize su, Pb(II) ve Cd(II) iyonları içeren çözeltilerde pH'daki değişime bağlı olarak zeta potansiyeli ölçülmüş ve elde edilen veriler Şekil 8.10'da gösterilmektedir.



Şekil 8.10. TS-I'nın deiyonize su, Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerindeki zeta potansiyel ölçümleri

Şekil 8.10'a göre TS-*I*'nin deiyonize su ve Cd(II) çözelti ortamlarında zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen izoelektronik noktaları ($pH_{I_{en}}$) sırasıyla $pH=1,75$ ve $5,16$ olmuştur. Pb(II) çözeltisinde TS-*I*'nin iki farklı izoelektronik noktasının mevcut olduğu ve bu noktaların $pH=2,62$ ve $5,01$ 'de olduğu görülmüştür. Deiyonize su ortamının pH 'sı arttığında, TS-*I*'nin zeta potansiyeli metal iyonları içeren her iki çözelti ortamındaki zeta potansiyel değerlerine kıyasla daha negatif değerlere ulaşmıştır. $pH=5$ 'den sonra Pb(II) ve Cd(II) iyonları TS-*I* yüzeyine kolayca bağlanmakta ve bu durum Pb(II) ve Cd(II) iyonları varlığında TS-*I* için pozitif zeta potansiyellerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. TS-*I* yüzeyi, 100 mg dm^{-3} Pb(II) iyonları içeren çözelti ortamında düşük pH 'da ($pH < 2$) proton derişiminin artması nedeniyle pozitif olarak yüklenmiştir. Böylece pozitif yüklü modifiye biyosorban ile Pb(II) iyonlarının arasındaki itme kuvveti nedeniyle Pb(II) iyonlarının biyosorpsiyon miktarı azalmıştır. Sonuçlar, *I. tinctoria*'nın modifikasyonu sonucu elde edilen TS-*I*'nin, sulu çözülden metal iyonları biyosorpsiyonunda etkili olduğunu doğrulamaktadır.

0,10 ve 0,15 M TS ile modifiye edilerek hazırlanan TS-A'ya ait zeta potansiyelinin pH ile değişimine ait sonuçlar Şekil 8.11'de gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre; her iki biyosorbanın deiyonize su ortamındaki yüzey yüklerinin negatif olduğu ve izoelektronik noktalarının olmadığı belirlenmiştir. TS çözeltisinin derişimindeki artış biyosorbanın yüzey yükünün daha da negatif hale gelmesine sebep olmuştur. 100 mg dm^{-3} Cu(II) iyonları içeren çözelti ortamında, pH 'nın artmasıyla Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu arttığından yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Optimum pH olan $5,5$ 'de yüzey yükünün pozitif doğru kaydığı görülmüştür. Benzer şekilde, Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda optimum pH değeri olan $7,5$ 'de, TS-A'nın 100 mg dm^{-3} Cd(II) iyonlarını içeren çözeltisinde sahip olduğu yüzey yükünün pozitif olduğu bulunmuştur.



Şekil 8.11. TS-A'nın deiyonize su, Cu(II) ve Cd(II) çözeltilerindeki zeta potansiyel ölçümleri

8.4. TS-I Üzerine Pb(II) ve Cd(II) İyonları Biyosorpsiyonu

TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu hem kesikli hem de sürekli sistemlerde incelenmiştir.

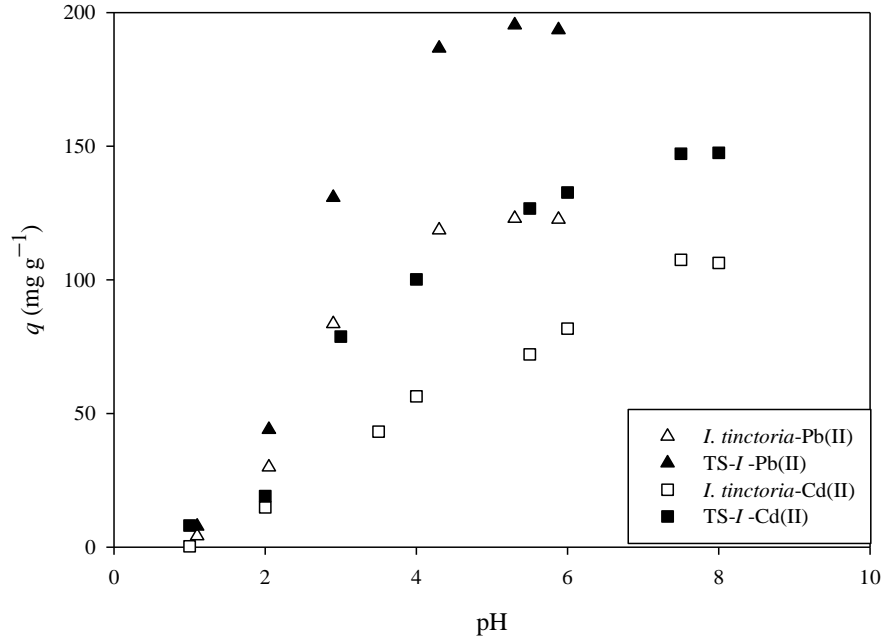
8.4.1. Kesikli sistem çalışmaları

Kesikli sistemde; Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla biyosorpsiyon sürecine yön veren pH'nın, biyosorban miktarının, sıcaklığın, temas süresinin ve başlangıç metal iyonları derişiminin etkileri incelenmiştir. Ayrıca metal iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu ve bu metal iyonlarının ayrı ayrı (tekli sistem) ve birarada olduğu (ikili sistem) sentetik atıksu ortamından biyosorpsiyonuna ait sonuçlar elde edilmiştir.

8.4.1.1. pH'daki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Çözeltinin pH'sı, biyosorpsiyon sürecini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu parametre, yüzey yüklerini ve dolayısıyla fonksiyonel grupların yüklerini etkilemektedir. Belirli pH aralığında [Pb(II) için 1,0–6,0 ve Cd(II) için 1,0–8,0] elde edilen metal iyonları biyosorpsiyon miktarları Şekil 8.12'de sunulmaktadır. Düşük pH'larda, hidronyum iyonları derişiminin yüksek olması nedeniyle metal iyonları ile

biyosorban arasında itme kuvveti baskındır. Bunun sonucunda doğal ve modifiye biyosorban için Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun pH<3'de düşük olduğu görülmektedir.

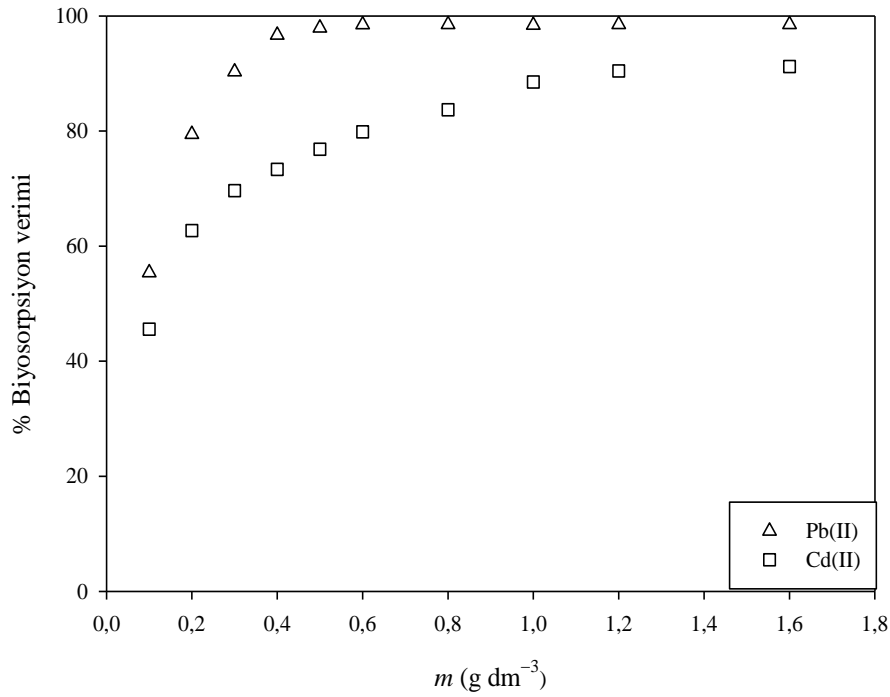


Şekil 8.12. *I. tinctoria* ve TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH değerinin Pb(II) iyonları için 5,5'e ve Cd(II) iyonları için ise 7,5'e yükselmesiyle, Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda keskin bir artış meydana gelmektedir. En uygun pH'lar, negatif yüklü yüzey ve metal iyonları arasındaki yüksek etkileşimler nedeniyle Pb(II) için 5,5 ve Cd(II) iyonları için 7,5 olarak seçilmiştir. Ayrıca Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda TS-I'nın *I. tinctoria*'dan daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. Her iki metal iyonu için optimum olarak belirlenen pH değerlerinin üzerinde biyosorpsiyon deneylerine devam edilmemiştir çünkü Pb(II) iyonlarının pH 6,0'da Pb(OH)₂ hâlinde, Cd(II) iyonlarının ise pH 8,4'de Cd(OH)₂ şeklinde çöktüğü bilinmektedir (Amini vd., 2008).

8.4.1.2. TS-I miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisine ait veriler Şekil 8.13'de gösterilmektedir.

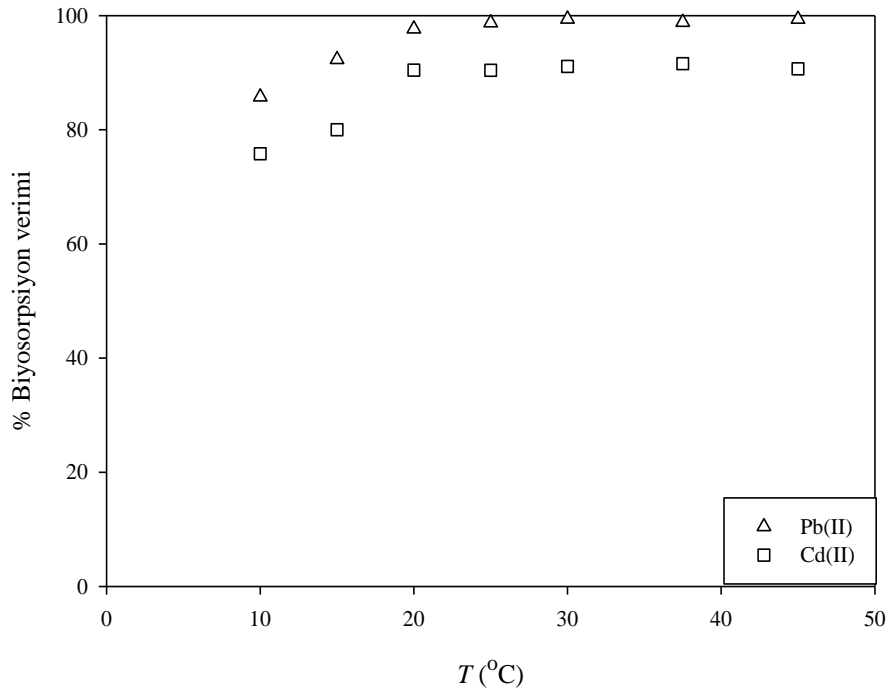


Şekil 8.13. *Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisi*

Şekil 8.13'den görüldüğü gibi belirli bir noktaya kadar TS-I miktarı arttıkça biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Bu noktadan sonra ise biyosorban miktarının artmasına rağmen biyosorpsiyon veriminde çok fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni biyosorban miktarındaki artışa bağlı olarak ortamda bulunan metal iyonlarıyla biyosorban yüzeyindeki aktif bölgelerin sayılarına bağlı olduğu şeklinde açıklanabilir. Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda en uygun biyosorban miktarları sırasıyla 0,5 ve 1,0 g dm⁻³ [Pb(II) iyonları için %97,93; Cd(II) iyonları için %88,53] olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum biyosorban miktarlarının düşük olması da ayrıca bir avantaj sağlamaktadır.

8.4.1.3. Sıcaklık ve temas süresindeki değişimin biyosorpsiyona etkisi

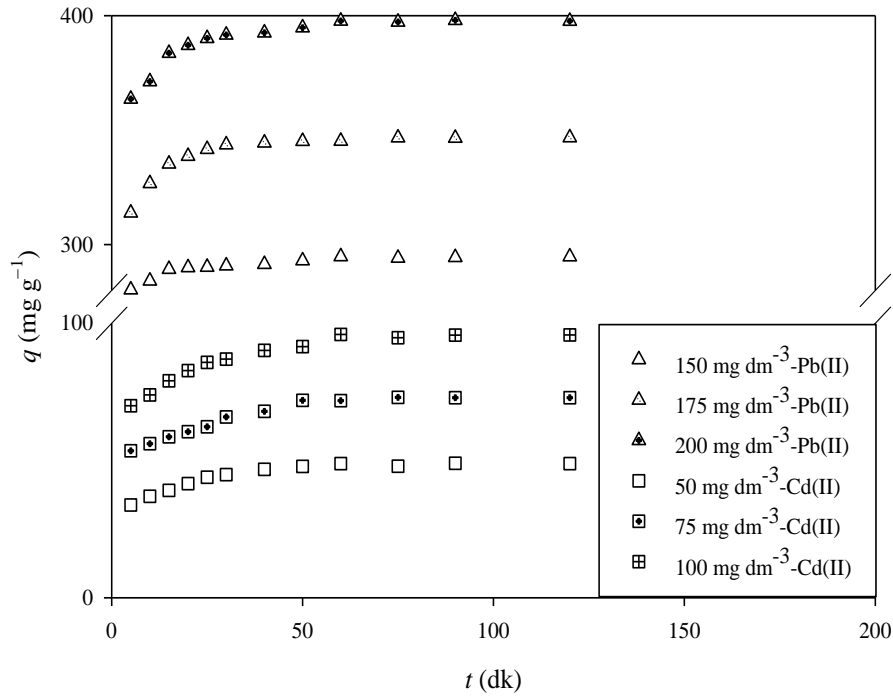
Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon miktarlarının 10–45°C sıcaklık aralığında değişimi Şekil 8.14'de sunulmaktadır.



Şekil 8.14. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık 10–45°C aralığında değiştirildiğinde, Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon veriminin 20°C'ye kadar arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise değişmediği görülmektedir (Şekil 8.14), dolayısıyla metal iyonlarının TS-I üzerine biyosorpsiyonunda endotermik bir yapının etkili olduğunu söylemek mümkündür. Her iki metal iyonu biyosorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak 20°C seçilmiş ve böylece çözelti ortamlarını belirlenen sıcaklığa getirmek için enerji harcamaya gerek olmaksızın yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır.

Biyosorpsiyona temas süresinin etkisini incelemek amacıyla TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu, Pb(II) iyonları için 150, 175 ve 200 mg dm⁻³, Cd(II) iyonları için ise 50, 75 ve 100 mg dm⁻³ derişimlerdeki çözeltilerle gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.15).



Şekil 8.15. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi

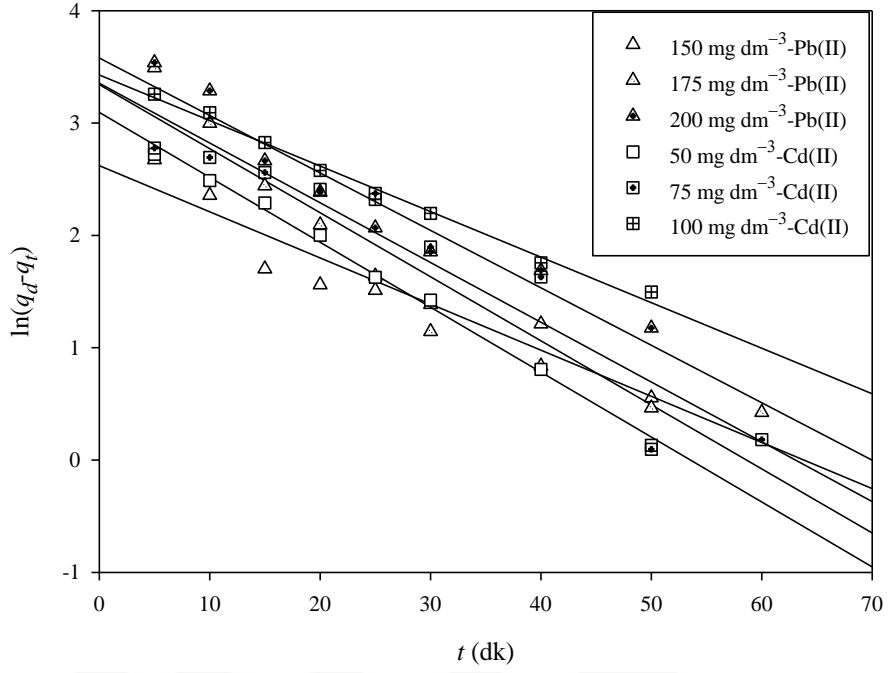
Şekil 8.15'e göre metal iyonlarının TS-I üzerine biyosorpsiyonu iki basamakla açıklanabilir: İlk basamak Pb(II) iyonları için 30 dk'ya kadar, Cd(II) iyonları için 40 dk'ya kadar oldukça hızlı gerçekleşmektedir. İkinci basamak ise yavaştır ve biyosorpsiyon denge durumuna ulaşmaktadır. Çevresel uygulamalarda denge süresinin kısa olması büyük avantaj sağlar, çünkü biyosorpsiyonun hızı geliştirilen biyosorbanın etkinliğini ortaya koymak için oldukça önemli bir parametredir (Asuquo vd., 2017).

8.4.1.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin yorumlanması

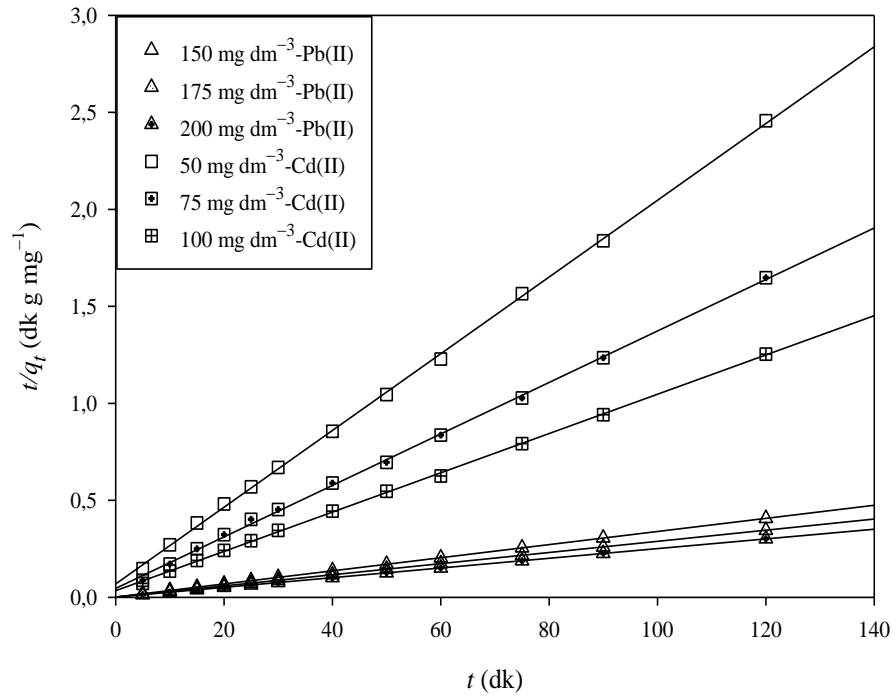
TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen verilerin Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine uygunluğu araştırılarak biyosorpsiyon sürecinin mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Metal iyonları biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler ve r^2 değerleri Çizelge 8.2'de, bu modellere ait grafikler ise sırasıyla Şekil 8.16-8.19'da gösterilmektedir. Bu değerler incelendiğinde, Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Biyosorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uygunluğu, bu süreçte hız belirleyen basamakta kimyasal biyosorpsiyonun etkili olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 8.2. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler

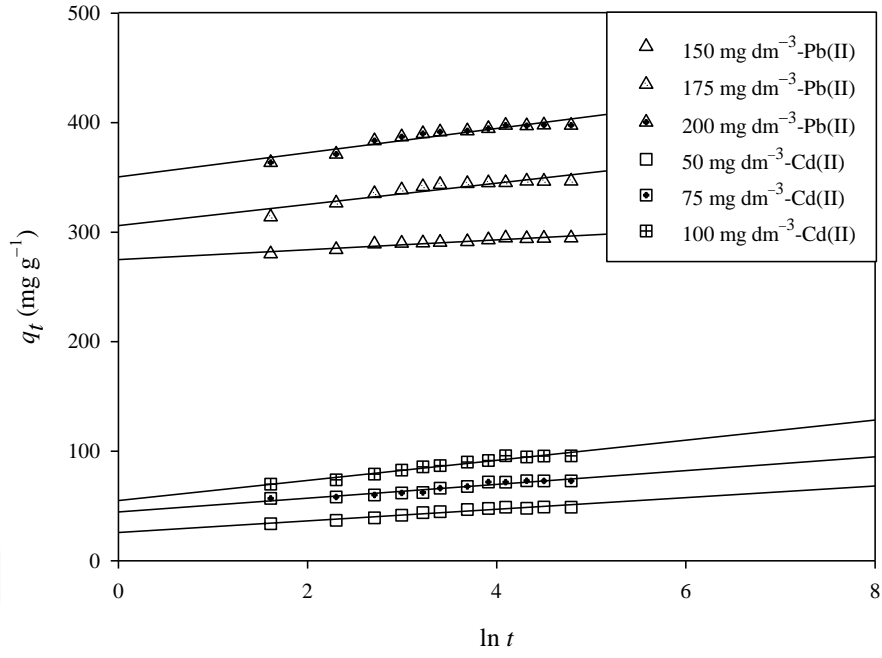
Metal	C ₀ (mg dm ⁻³)	Lagergren-birinci-dereceden			Yalancı-ikinci-dereceden			Elovich			Partikül içi difüzyon		
		k ₁ (dk ⁻¹)	q ₁ (mg g ⁻¹)	r ₁ ²	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q ₁ (mg g ⁻¹)	r ₁ ²	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r _E ²	k _p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r _p ²
Pb(II)	150	4,10×10 ⁻²	13,74	0,901	8,36×10 ⁻³	295,7±0,734	0,999	1,48×10 ²⁷	0,222	0,915	5,442	267,7	0,978
	175	5,70×10 ⁻²	28,25	0,911	5,24×10 ⁻³	348,6±0,875	0,999	4,96×10 ¹⁴	0,103	0,839	13,10	284,8	0,999
	200	5,12×10 ⁻²	35,85	0,940	3,86×10 ⁻³	400,3±1,000	0,999	6,24×10 ¹⁴	0,0904	0,895	12,02	335,6	0,955
Cd(II)	50	5,78×10 ⁻²	22,08	0,995	5,65×10 ⁻³	50,56±1,012	0,999	1,27×10 ²	0,188	0,944	5,810	56,44	0,987
	75	5,32×10 ⁻²	28,61	0,908	3,82×10 ⁻³	75,37±0,980	0,999	7,25×10 ³	0,158	0,925	2,209	51,66	0,971
	100	4,06×10 ⁻²	30,83	0,990	2,99×10 ⁻³	98,78±0,657	0,999	3,63×10 ³	0,109	0,963	3,441	26,03	0,997



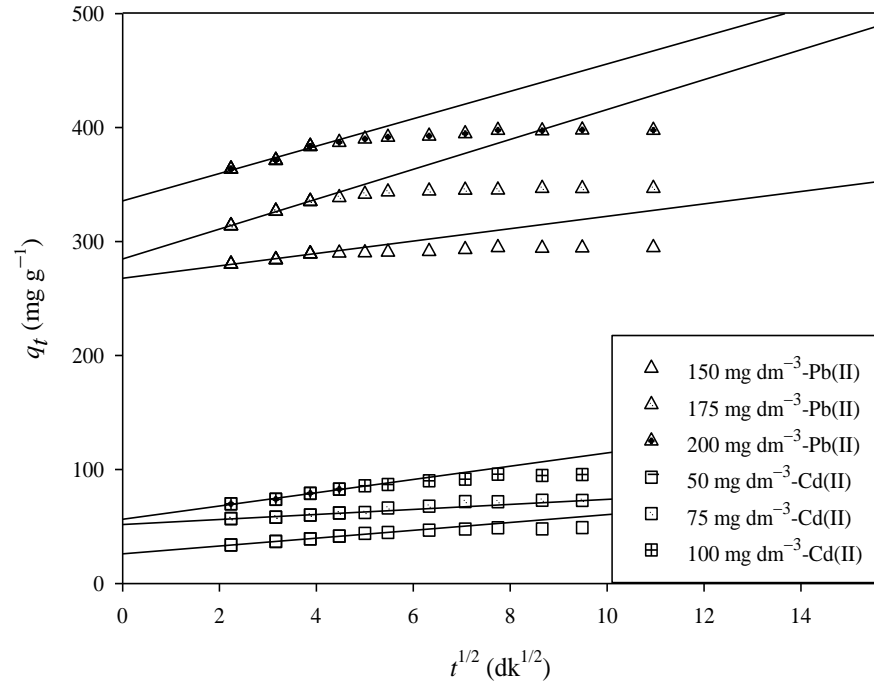
Şekil 8.16. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 8.17. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



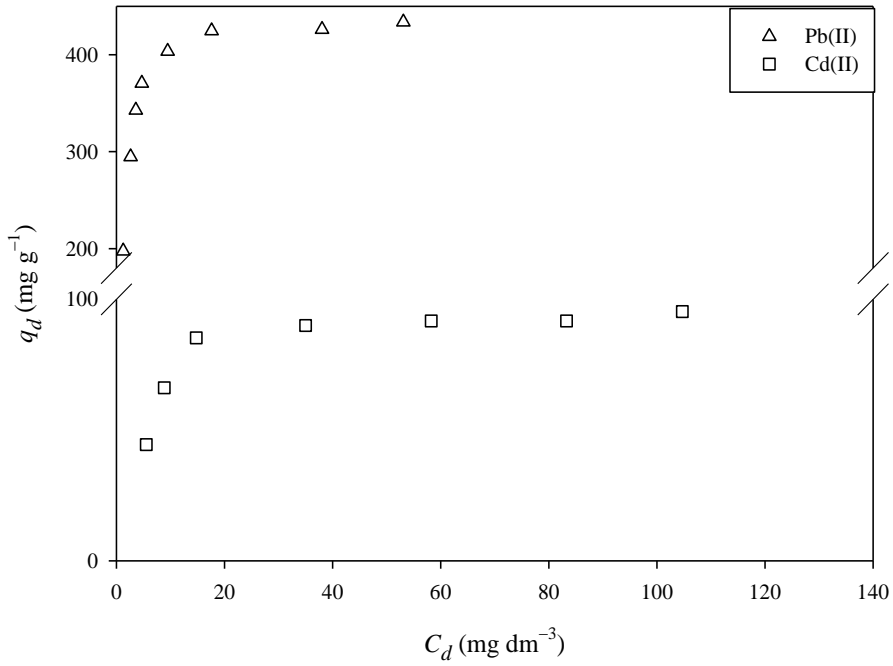
Şekil 8.18. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik grafiği



Şekil 8.19. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği

8.4.1.5. Biyosorpsiyon izotermelerinin yorumlanması

TS-I üzerine farklı derişimlerde Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 8.20'deki genel izoterm grafiğinde gösterilmektedir. Dengedeki biyosorpsiyon sonuçlarından biyosorpsiyonun Langmuir (Şekil 8.21), Freundlich (Şekil 8.22) ve D–R izoterm (Şekil 8.23) modellerine uygunluğu araştırılmış, elde edilen izoterm parametreleri ve r^2 değerleri Çizelge 8.3'de verilmektedir.

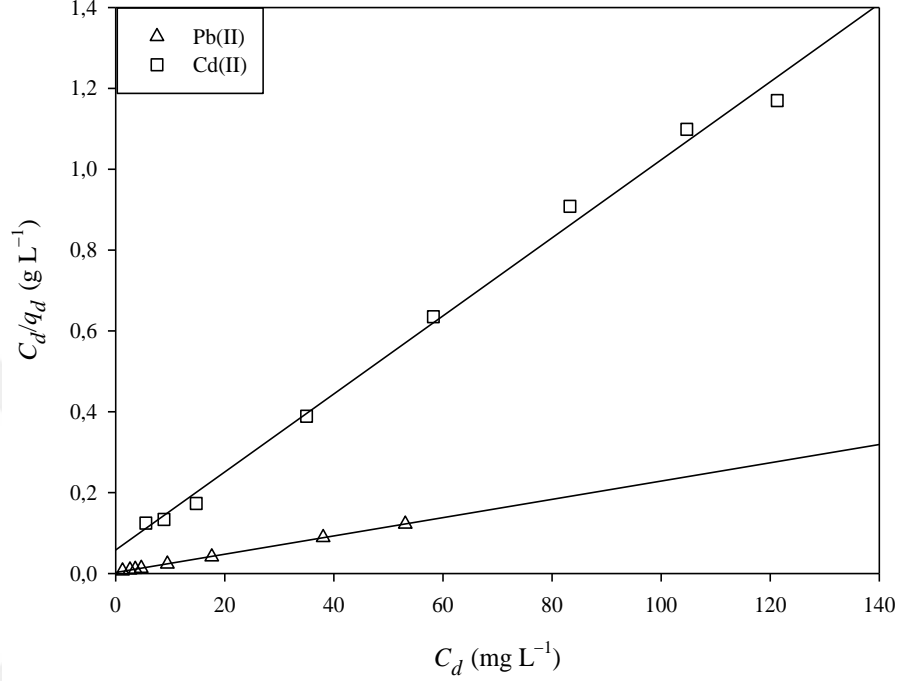


Şekil 8.20. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği

Çizelge 8.3. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri

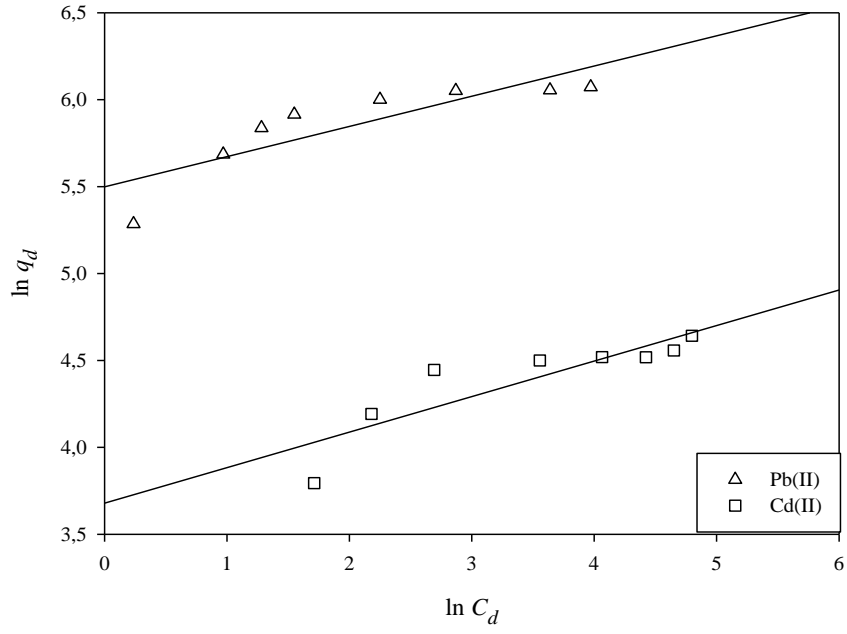
İzoterm model	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir		
K_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)	0,885	0,165
q_{maks} (mg g^{-1})	$442,6 \pm 1,479$	$103,6 \pm 0,038$
R_L	$4,17 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^{-2}$
r_L^2	0,999	0,994
Freundlich		
n	5,499	4,893
K_F ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)	244,4	39,60
r_F^2	0,733	0,766
Dubinin–Raduskevich		
q_m (mg g^{-1})	889,4	187,6
β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	$1,49 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$
E (kJ mol^{-1})	18,29	15,42
r_{D-R}^2	0,776	0,795

Çizelge 8.3'deki izoterm modellerine ait r^2 değerleri incelendiğinde, TS-I üzerine hem Pb(II) hem de Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen verilerin en çok Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir.

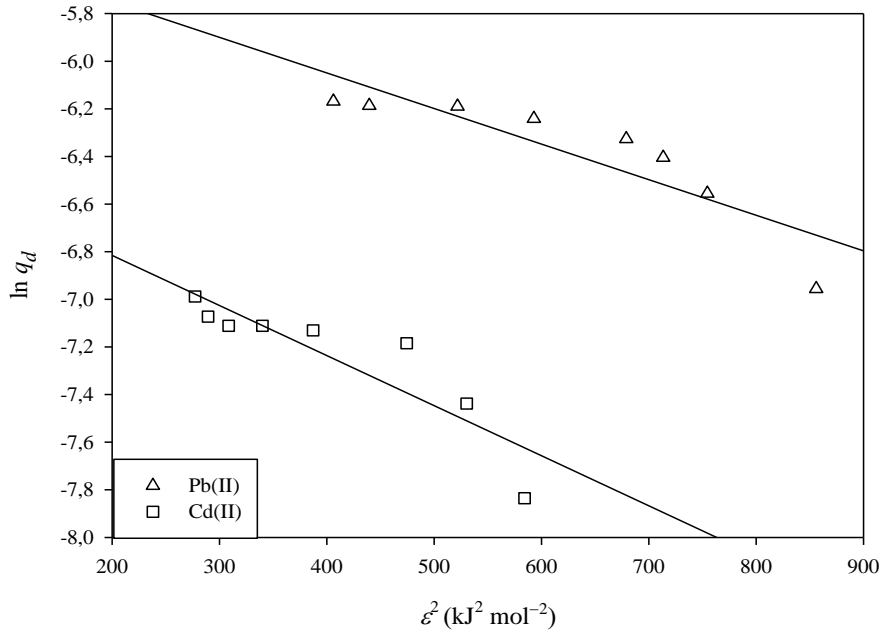


Şekil 8.21. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği

Biyosorpsiyondan elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeline uyum göstermesi metal iyonlarının biyosorban yüzeyine homojen bir tek tabaka halinde bağlandığı şeklinde açıklanmaktadır. TS-I'nın tek tabakalı maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 442,6 ve 103,6 mg g⁻¹ bulunmuştur.



Şekil 8.22. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 8.23. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait D-R izoterm grafiği

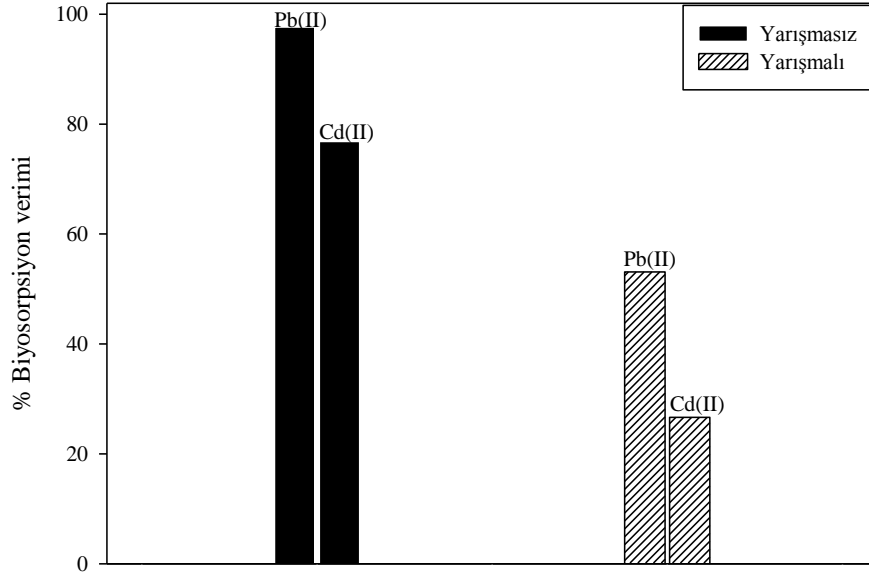
TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm modelinden hesaplanan biyosorbana ait q_{maks} değerleri literatürdeki güncel çalışmalarla kıyaslandığında, elde edilen sonuçlara göre TS-I'nın Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda oldukça etkili bir biyosorban olduğu görülmüştür (Çizelge 8.4).

Çizelge 8.4. TS-I için elde edilen biyosorpsiyon sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması

Biyosorban	Metal iyonu	Biyosorplanan metal iyonları miktarı (mg g ⁻¹)	pH	Biyosorban miktarı (g dm ⁻³)	Başlangıç metal iyonları derişimi (mg dm ⁻³)	Referans
Sitrik asit modifiye kauçuk	Pb(II)	97,19	5	0,4	20-60	Fadzil vd., 2016
Monosodyum glutamat modifiye kauçuk yaprağı tozu	Pb(II)	125,82	5	0,4	20-60	
HCl modifiye <i>Melia azedarach</i> L.	Pb(II)	28,50	5	3,0	25	Khokhar ve Siddique, 2015
<i>Leucaena leucocephala</i> yaprakları	Pb(II)	25,51	5	2,0	100	Cima'-Mukul vd., 2019
İminodiasetik asit-modifiye selüloz	Cd(II)	53,40	6	–	1-250	Barsbay vd., 2018
	Pb(II)	52,00	5			
Pirinç çeltiği	Cd(II)	6,58	6	10	10-100	El-Said vd., 2018
<i>Equisetum</i>	Cd(II)	52,91	3-12	5,0	10-500	Al-Senani ve Al-Fawzan, 2018
<i>Teucrium</i>	Cd(II)	56,82	3-12	5,0	10-500	
CaCl ₂ modified Chicory	Pb(II)	123,50	5	1,0	10-50	Jokara vd., 2019
	Cd(II)	64,50				
Immobilized <i>Pleurotus Ostreatus</i>	Cd(II)	100,00	6	2,0	25-200	Jin vd., 2018
	Pb(II)	48,00	1-6	1,0	10-350	Kenawy vd., 2018
Cd(II)	52,00					
CaCl ₂ modifiye <i>Pteris vittata</i> L.	Pb(II)	90,91	5	1,0	100-250	
	Cd(II)	76,92	6			
NaOH modifiye <i>Pteris vittata</i> L.	Pb(II)	133,33	5	1,0	100-250	Prabhu vd., 2018
	Cd(II)	95,24	6			
<i>Pteris vittata</i> L.	Pb(II)	51,55	5	1,0	100-250	
	Cd(II)	47,17	6			
Trietilentetraminle fonksiyonelleştirilmiş selüloz asetat-mangandioksit kompoziti	Pb(II)	196,84	1-7	2,0	–	Yakout vd., 2016
	Cd(II)	82,60				
Susam	Cd(II)	84,74	6	3,3	2-1000	Cheraghi vd., 2015
TS-I	Pb(II)	442,60	5,5	0,5	100-270	Bu çalışma
	Cd(II)	103,60	7,5	1,0	50-250	

8.4.1.6. Yarışmalı biyosorpsiyon

TS-I kullanılarak Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının her ikisini içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu iyonların birbiriyle yarışarak ortamdan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Metal iyonlarının yarışmalı ve yarışmasız biyosorpsiyonundan elde edilen sonuçlar Şekil 8.24’de karşılaştırılmaktadır.

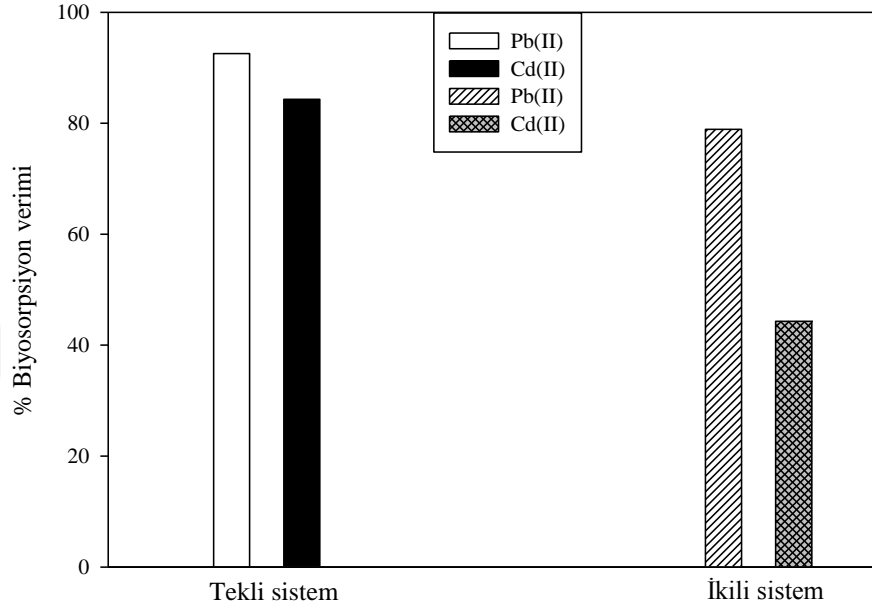


Şekil 8.24. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu

Şekil 8.24’den Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrı ayrı çözeltilerden biyosorpsiyon verimlerinin sırasıyla %97,67 ve %76,85 olduğu görülmektedir. Metal iyonlarının birarada bulunduğu çözeltilerden hesaplanan biyosorpsiyon verimleri ise Pb(II) iyonları için %53,09; Cd(II) iyonları için ise %26,65’dir. Yarışmalı ortamda Cd(II) iyonları için hesaplanan biyosorpsiyon veriminin daha düşük bulunması, ortam pH’sının her iki metal iyonun çökmeyeceği en uygun değer olan 5,5’e ayarlanmasından kaynaklanır. Biyosorpsiyon verimlerinde gözlenen azalma, metal iyonlarının TS-I yüzeyindeki negatif yüklü karboksilat veya tiyol gruplarına bağlanmak üzere birbirleriyle rakabet ettikleri şeklinde açıklanabilir. Sonuç olarak TS-I üzerine gerçekleştirilen yarışmalı biyosorpsiyon uygulamalarında çözelti ortamında iki metal iyonunun aynı anda bulunması, biyosorplanan metal iyonları miktarlarında önemli bir düşüşe sebep olmuştur.

8.4.1.7. Sentetik atıksudan Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını ayrı ayrı ve birarada içeren çözeltilere çeşitli bileşenlerin eklenmesiyle sentetik atıksu elde edilmiştir. Bu ortamdan TS-I kullanılarak metal iyonları biyosorpsiyonuna ait verimler Şekil 8.25'deki gibi grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 8.25. Sentetik atıksu ortamından Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu

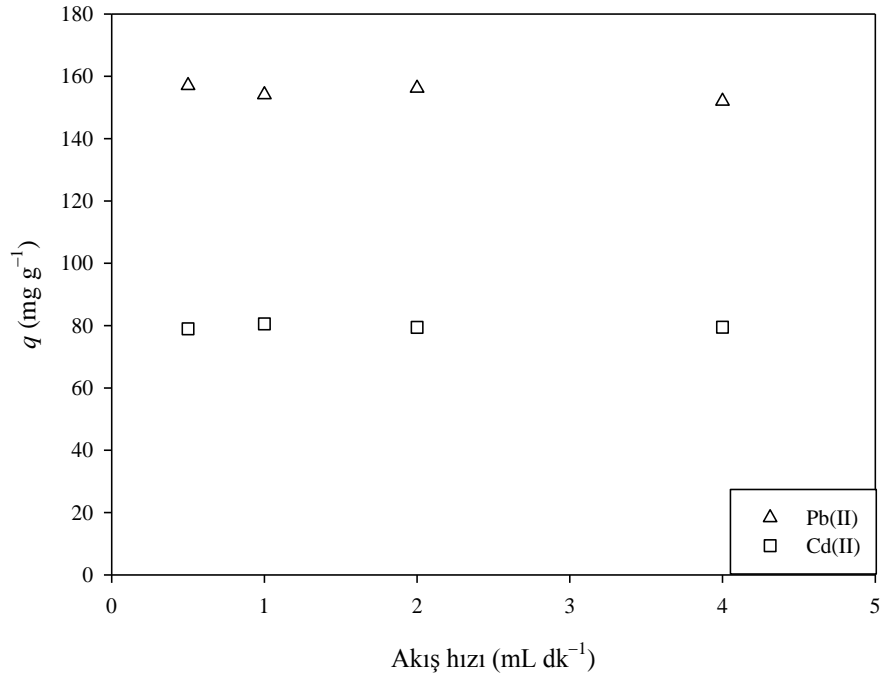
Şekil 8.25 incelendiğinde Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrı ayrı çözeltilerden biyosorpsiyon verimleri sırasıyla %92,57 ve %84,33 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, sentetik atıksuyu oluşturan bileşenlerin, metal iyonları biyosorpsiyonu üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını gösterir. Metal iyonlarının birarada bulunduğu sentetik atıksu ortamından Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait verimler ise Pb(II) iyonları için %78,90; Cd(II) iyonları için ise %44,30 olarak bulunmuştur. Metal iyonlarının sentetik atıksu ortamında birarada bulunması, biyosorpsiyon verimini düşürmüştür. Sonuç olarak Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının, TS-I yüzeyindeki negatif uçlu fonksiyonel gruplara bağlanmak amacıyla yarıştığı kanısına varılmıştır.

8.4.2. Sürekli sistem çalışmaları

Sürekli sistemde akış hızı ve biyosorban miktarının biyosorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Ayrıca Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına ait kırılma eğrileri oluşturulmuş ve TS-I'nın bu iyonların biyosorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

8.4.2.1. Akış hızının biyosorpsiyona etkisi

Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarının yanı sıra endüstriyel uygulamalara uyarlanabilirliğinin kolay olması nedeniyle sürekli akış sisteminde de Pb(II) ve Cd(II) iyonları için en uygun biyosorpsiyon koşulları ve miktarları araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak akış hızının biyosorpsiyon üzerine etkileri araştırılmış ve kolona verilen metal iyonları çözeltisinin kolon boyunca akışı 0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0 mL dk⁻¹ olacak şekilde bir pompa yardımıyla sabitlenmiştir. Akış hızındaki bu değişimin metal iyonları biyosorpsiyonu üzerindeki etkileri Şekil 8.26'da gösterilmektedir.

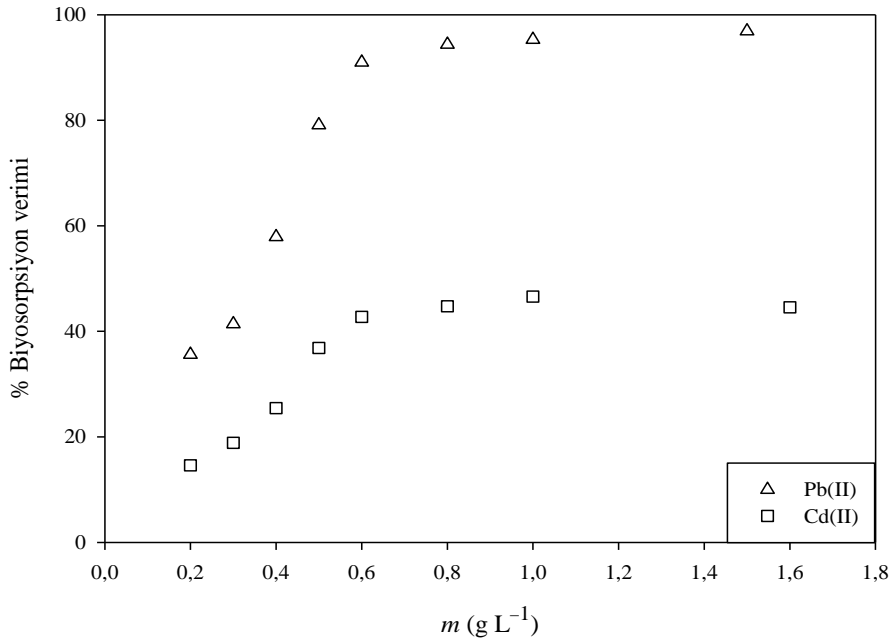


Şekil 8.26. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Şekil 8.26 incelendiğinde, akış hızında meydana gelen artışın Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir. Sürekli sistemdeki diğer parametreleri incelerken karşılaşılabilecek kolon içi tıkanıklıklar ve süreye karşı yeterli örnek toplayamama gibi zorlukları olabildiğince azaltmak amacıyla her iki metal iyonu biyosorpsiyonu için de akış hızı 1,0 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

8.4.2.2. TS-I miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Kolona yerleştirilen TS-I miktarı Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 0,2–1,5 ve 0,2–1,6 g dm⁻³ aralığında değiştirilerek metal iyonları biyosorpsiyon verimleri belirlenmiştir. Şekil 8.27'ye göre TS-I miktarı 0,2 g dm⁻³'den 0,6 g dm⁻³'e arttırıldığında, biyosorpsiyon veriminin Pb(II) iyonları için %35,60'dan %96,91'e, Cd(II) iyonları için ise %14,60'dan %46,58'e yükseldiği belirlenmiştir. Bunun nedeni, TS-I miktarı yükseldikçe metal iyonlarının bağlanabileceği aktif bölgelerin sayısının da artmasıdır.



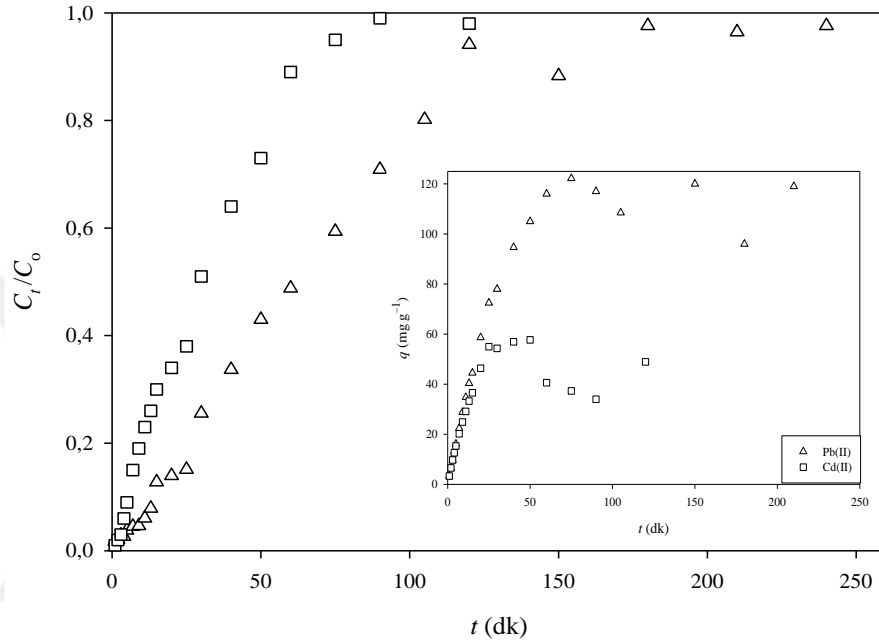
Şekil 8.27. Sürekli sistemde Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-I miktarının etkisi

TS-I miktarı 0,6 g dm⁻³ değerinin üzerine çıkarıldığında ise her iki metal iyonunun biyosorpsiyon verimlerinde dikkat çekici bir artış olmadığı, TS-I'nın fonksiyonel gruplarının ortamda belirli derişimde bulunan Pb(II) ve Cd(II) iyonları ile tamamen doygunluğa ulaştığı belirlenmiştir, dolayısıyla her iki metal iyonu biyosorpsiyonu için de en uygun TS-I miktarı 0,6 g dm⁻³ olarak seçilmiştir.

8.4.2.3. Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrileri

Sürekli sistemin endüstriye uygulanabilirliğini gözlemlemek amacıyla Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına ait kırılma eğrileri çizilmiştir. Bu amaçla metal zelteleri sabit bir akış hızında TS-I paketlenmiş kolona verilmiş ve kolondan çıkan zelteler belirli sürelerde

ayrı ayrı toplanmıştır. Elde edilen veriler (C/C_0) zamana karşı grafiğe geçirildiğinde başlangıçta metal iyonları derişimlerinin neredeyse sıfır olduğu ve belirli bir süre sonra, C/C_0 değerlerinin Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 180 ve 90 dk'da maksimum değere ulaştığı görülmektedir (Şekil 8.28). Eğrinin bu noktalarında, TS-I aktif bölgelerinin doğunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

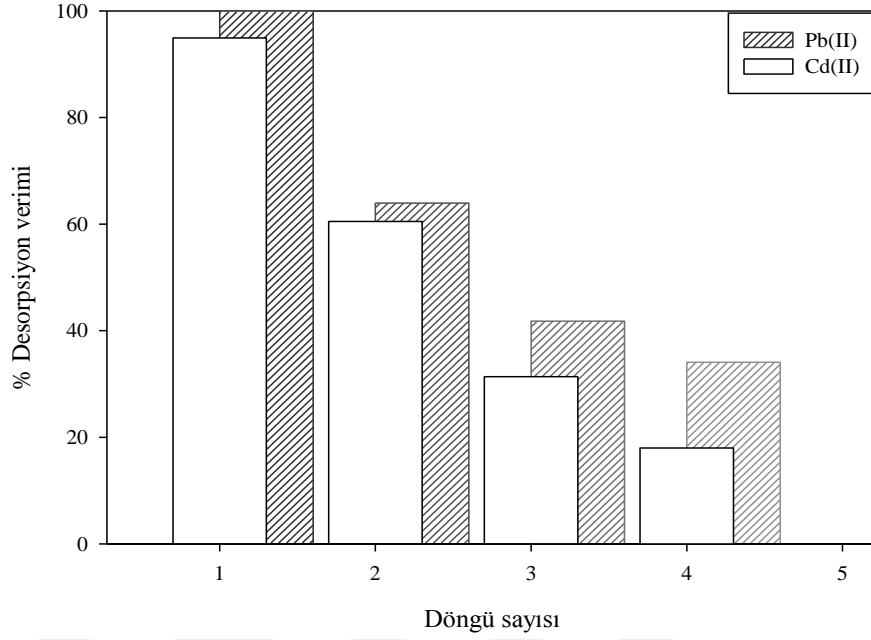


Şekil 8.28. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun kırılma eğrileri

Zamana karşı metal iyonları biyosorpsiyon miktarları grafiğe geçirildiğinde ise elde edilen eğrilerin ters L tipinde olduğu ve metal iyonları biyosorpsiyon miktarlarında bir düşüş gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 8.28). Bu durum, metal iyonlarının aynı zamanda TS-I yüzeyinden desorpsiyonuyla açıklanabilir.

8.4.2.4. Pb(II) ve Cd(II) iyonları desorpsiyonu ve TS-I'nın tekrar kullanılabilirliği

Biyosorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi, biyosorpsiyon işleminin ekonomik ve çevre dostu oluşuna önemli katkı sağlayan bir unsurdur. TS-I'nın biyosorpsiyonda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, yüzeye biyosorbe olan metal iyonlarının desorpsiyonu için 0,1 M derişimde HCl çözeltisi kullanılmıştır. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) biyosorpsiyon-desorpsiyonuna ait bulgular Şekil 8.29'da sunulmaktadır.



Şekil 8.29. Sürekli sistemde TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyona ait biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri

Şekil 8.29 incelendiğinde, dört biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştiği görülmektedir. İkinci döngüden sonra Pb(II) ve Cd(II) iyonları için desorpsiyon yüzdelerinin sırasıyla %64 ve %60 olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte dördüncü döngünün sonunda Pb(II) ve Cd(II) iyonları desorpsiyon verimlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum, TS-I yüzeyindeki aktif bölgelerin zaman içerisinde azalması şeklinde açıklanabilmektedir. Sonuç olarak Pb(II) iyonları için TS-I'nın tekrar kullanılabilirlik potansiyelinin Cd(II) iyonlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

8.5. TS-A Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonları Biyosorpsiyonu

Bu kısımda, kesikli ve sürekli sistemlerde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının TS-A üzerine biyosorpsiyonu incelenecektir.

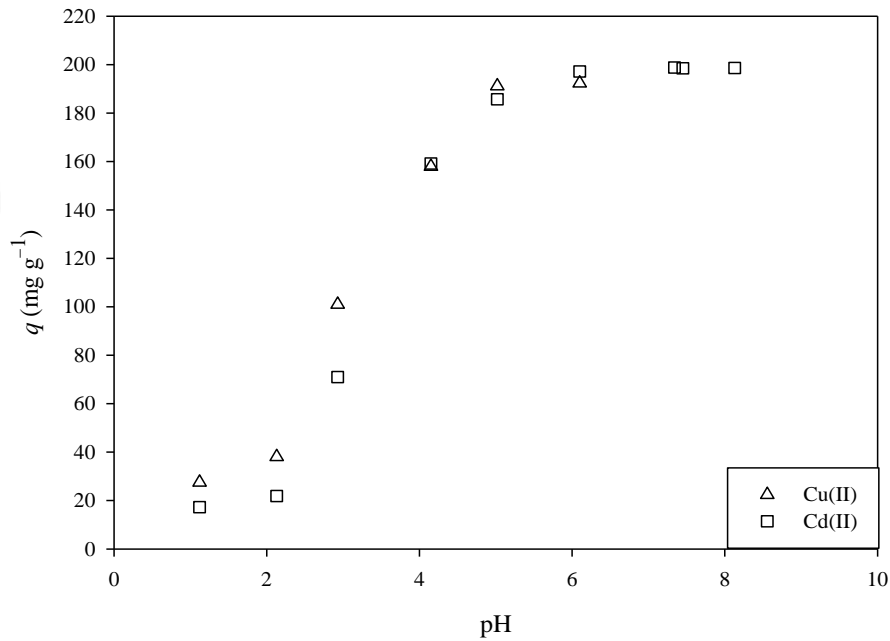
8.5.1. Kesikli sistem çalışmaları

Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmaları kapsamında TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç metal iyonları derişimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ek olarak

TS-A'nın metal iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu ve sentetik atıksu içerisindeki tekli ve ikili sistemlerdeki performansı da incelenmiştir.

8.5.1.1. pH'daki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerin başında çözelti ortamının pH'sı gelmektedir. TS-A ile Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar pH'ya karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.30). Şekil 8.30 incelendiğinde, pH 1,0–2,5 aralığında her iki metal iyonunun da biyosorpsiyon miktarlarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, kuvvetli asidik bölgede çözelti ortamında bulunan hidronyum iyonları derişiminin oldukça fazla olmasından dolayı TS-A'nın yüzeyinin pozitif yükle yüklenmesi ve bu yük yoğunluğu ile metal iyonları arasında itme kuvvetinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



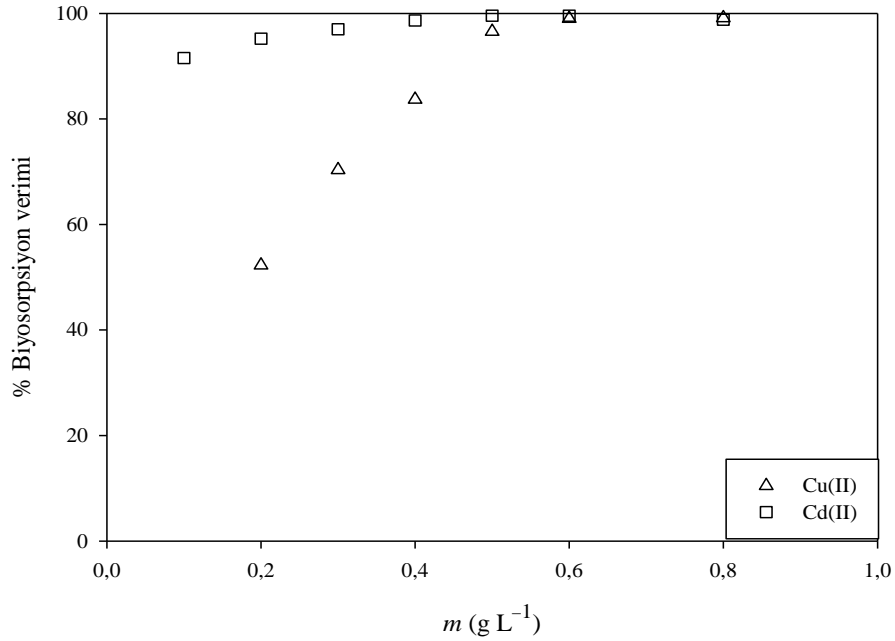
Şekil 8.30. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH yükseldikçe ortamdaki hidroksil iyonları derişimi artarken hidronyum iyonları derişimi azalmakta, böylece TS-A yüzeyinde metal iyonlarının etkileşimde bulunabileceği negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Şekil 8.30'a göre, Cu(II) ve Cd(II) iyonları için ulaşılan en yüksek biyosorpsiyon miktarlarının sırasıyla pH=5,5 ve 7,5'de elde edildiği, bu değerlerin Cu(II) iyonları için 191,14 mg g⁻¹ ve Cd(II) iyonları için

198,50 mg g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu için incelenen diğer parametrelerde sırasıyla pH=5,5 ve 7,5 değerleri kullanılmıştır.

8.5.1.2. TS-A miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-A miktarının etkisine ait sonuçlar Şekil 8.31’de sunulmaktadır.

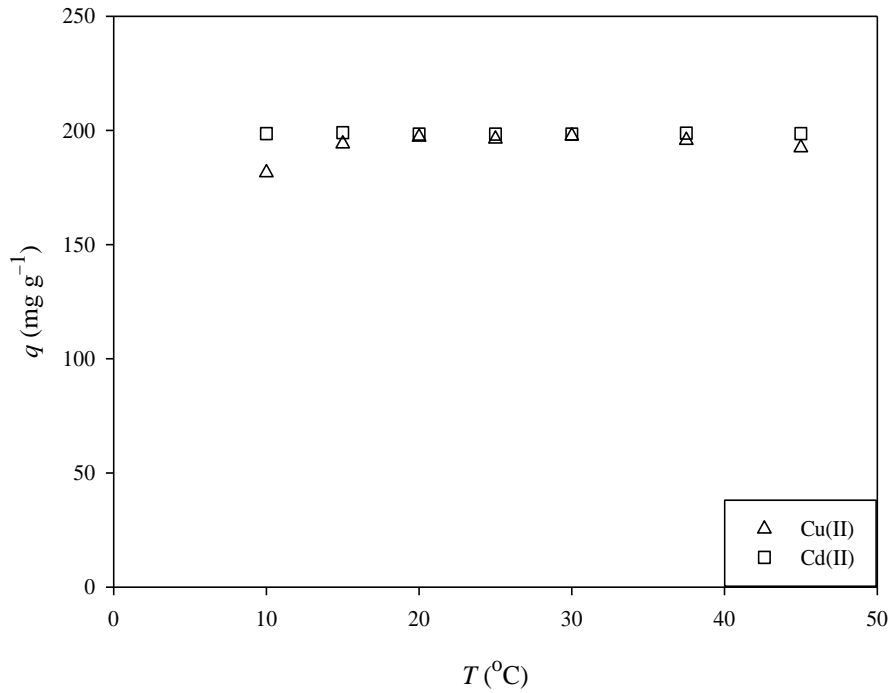


Şekil 8.31. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-A miktarının etkisi

Şekil 8.31’den Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda kullanılan TS-A miktarı 0,5 g dm⁻³’e yükseldiğinde metal iyonları biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir artış elde edildiği görülmektedir [Cu(II) iyonları için %96,58; Cd(II) iyonları için %98,66]. 0,5 g dm⁻³’den daha fazla miktarda TS-A kullanıldığında ise biyosorpsiyon verimlerinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda 0,5 g dm⁻³ gibi oldukça düşük miktarda biyosorban kullanarak yüksek verimler elde edilmesi yöntemin avantajlı olduğunu göstermektedir.

8.5.1.3. Sıcaklık ve temas süresindeki değişimin biyosorpsiyona etkisi

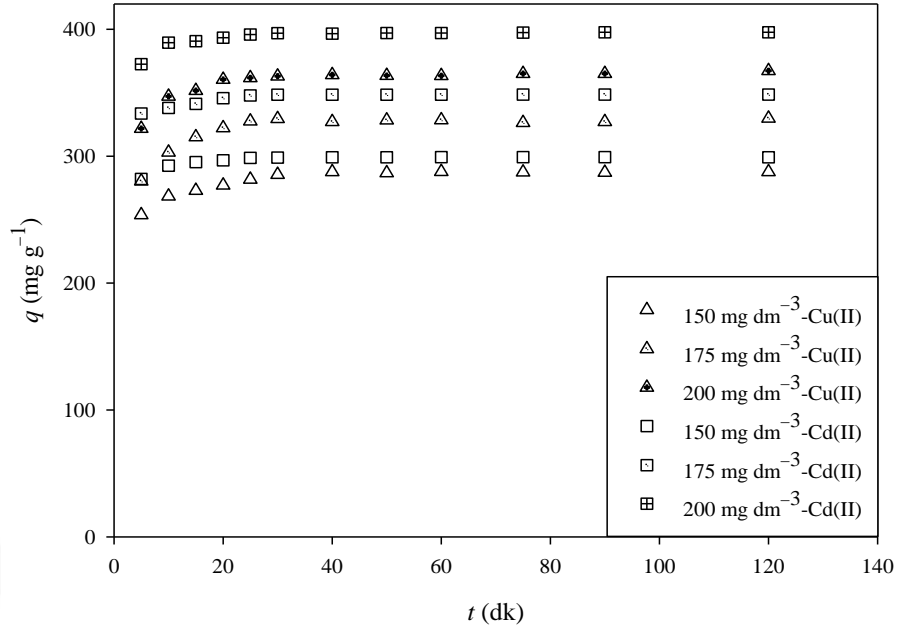
Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini ortaya koymak için 10–45°C aralığında değişen sıcaklıklarda biyosorpsiyon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.32'den görüldüğü üzere, Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarı 10°C çözelti ortamında 181,52 mg g⁻¹ bulunurken, sıcaklık 20°C'ye yükseltildiğinde 197,08 mg g⁻¹ değerine artmış ve bu noktadan sonra da değişmemiştir, dolayısıyla TS-A yüzeyine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda sıcaklığın herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilir.



Şekil 8.32. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın biyosorpsiyonu etkileyen bir faktör olmadığı, her sıcaklıkta ~198,39 g mg⁻¹ değerinde biyosorpsiyon miktarına ulaşıldığı belirlenmiştir.

Her iki metal iyonu için gerçekleştirilen diğer biyosorpsiyon uygulamaları çözelti ortamının sıcaklığı 20°C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi, 150, 175 ve 200 mg dm⁻³ derişimlerde metal iyonları içeren çözeltiler hazırlanarak 5–120 dk aralığında incelenmiştir (Şekil 8.33).



Şekil 8.33. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Şekil 8.33'e göre Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun 25 dk gibi oldukça kısa bir sürede dengeye geldiği ve bu noktadan sonra biyosorpsiyon miktarlarında belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. 150, 175 ve 200 mg dm⁻³ derişimlerde metal iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen denge verileri sırasıyla Cu(II) iyonları için 281,7; 327,6 ve 361,7 mg g⁻¹ bulunurken, Cd(II) iyonları için ise 298,7; 347,9 ve 395,9 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

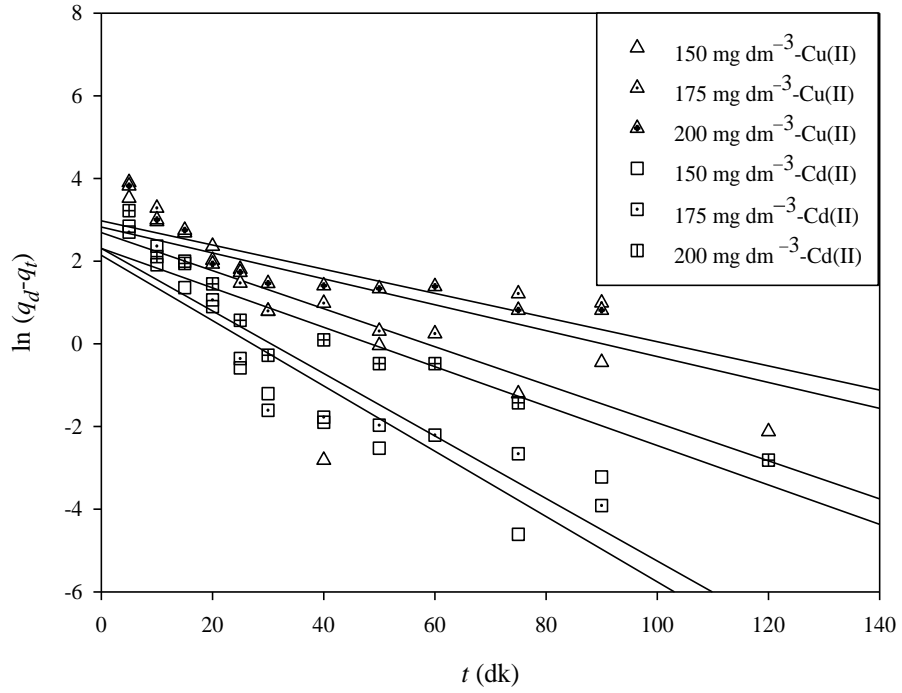
8.5.1.4. Biyosorpsiyon kinetiğinin yorumlanması

Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen verilerin çeşitli kinetik modellere uygunluğu incelenmiştir. Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik modelleri ile partikül içi difüzyon modeline ait grafikler sırasıyla Şekil 8.34-8.37'de sunulmaktadır. Ek olarak Çizelge 8.4'de kinetik modellere ait parametreler ve r^2 değerleri her iki metal iyonu için de ayrı ayrı verilmiştir. Bu modeller arasında Elovich kinetik modeli için hesaplanan değerlerin tutarlı olmaması nedeniyle çizelgede yer verilmemiştir.

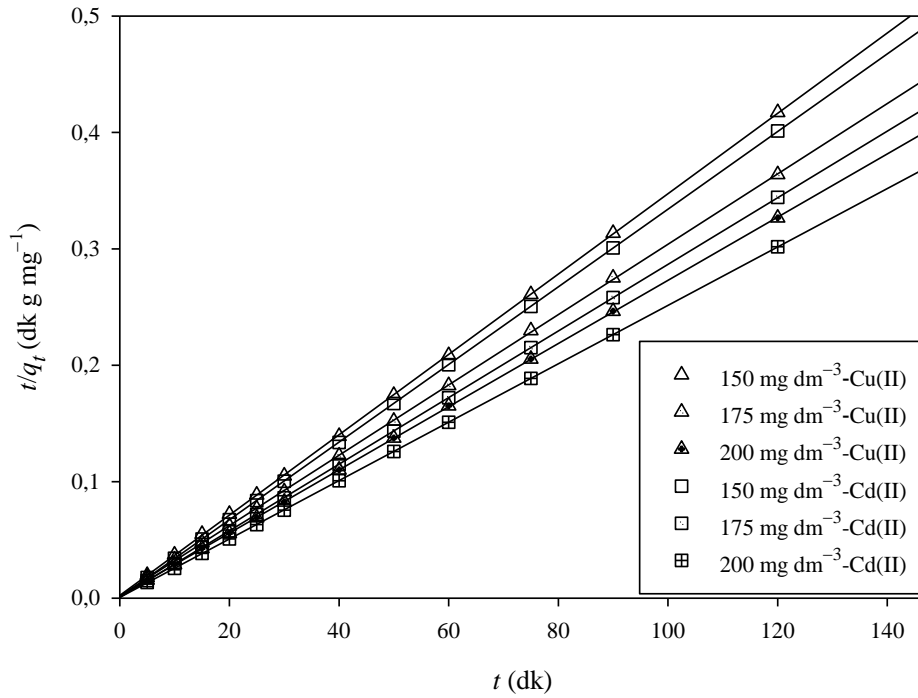
Çizelge 8.5. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler

Metal	C ₀ (mg dm ⁻³)	Lagergren-birinci- dereceden			Yalancı-ikinci-dereceden			Partikül içi difüzyon		
		k ₁ (dk ⁻¹)	q ₁ (mg g ⁻¹)	r ₁ ²	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q ₁ (mg g ⁻¹)	r ₁ ²	k _p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r _p ²
Cu(II)	150	4,66×10 ⁻²	22,58	0,910	5,19×10 ⁻³	289,7±0,387	0,999	10,57	230,2	0,937
	175	3,23×10 ⁻²	21,61	0,561	4,71×10 ⁻³	331,0±1,951	0,999	17,62	246,4	0,997
	200	2,90×10 ⁻²	18,94	0,711	4,39×10 ⁻³	368,5±1,502	0,999	16,85	287,7	0,931
Cd(II)	150	7,90×10 ⁻²	8,52	0,842	1,89×10 ⁻²	299,8±0,425	0,999	7,50	266,8	0,921
	175	7,56×10 ⁻²	10,06	0,853	1,36×10 ⁻²	349,5±0,559	0,999	8,35	308,1	0,972
	200	4,77×10 ⁻²	10,04	0,873	1,05×10 ⁻²	398,6±0,211	0,999	10,22	352,2	0,898

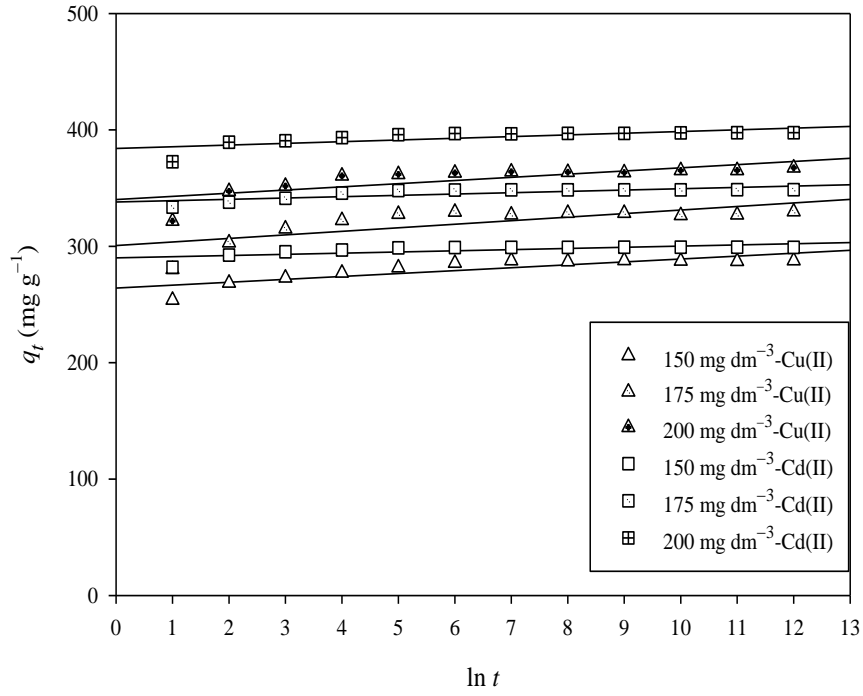
Çizelge 8.4’de, Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu için kinetik modellerden belirlenen r^2 değerleri görülmektedir. r^2 değeri, biyosorpsiyon verilerinin kinetik modellere özgü doğrusal denklemlere uygunluğundaki başarıyı ifade etmektedir. Bu değer 1,00’e ne kadar yakınsa kinetik grafiğinin de o ölçüde doğrusal olduğunu söylemek mümkündür, dolayısıyla kinetik modellere ait r^2 değerleri kıyaslandığında, Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunu en iyi açıklayan modelin yalancı-ikinci-dereceden kinetik model olduğu görülmektedir. Buna göre yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelden 150, 175 ve 200 mg dm⁻³ derişimlerdeki Cu(II) ve Cd(II) iyonları için biyosorpsiyon miktarları sırasıyla 289,7; 331,0 ve 368,5 mg g⁻¹ ile 299,8; 349,5 ve 398,6 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu modele göre biyosorpsiyon sürecinde hız belirleyen basamakta kimyasal biyosorpsiyonun gerçekleştiğinden söz etmek mümkündür.



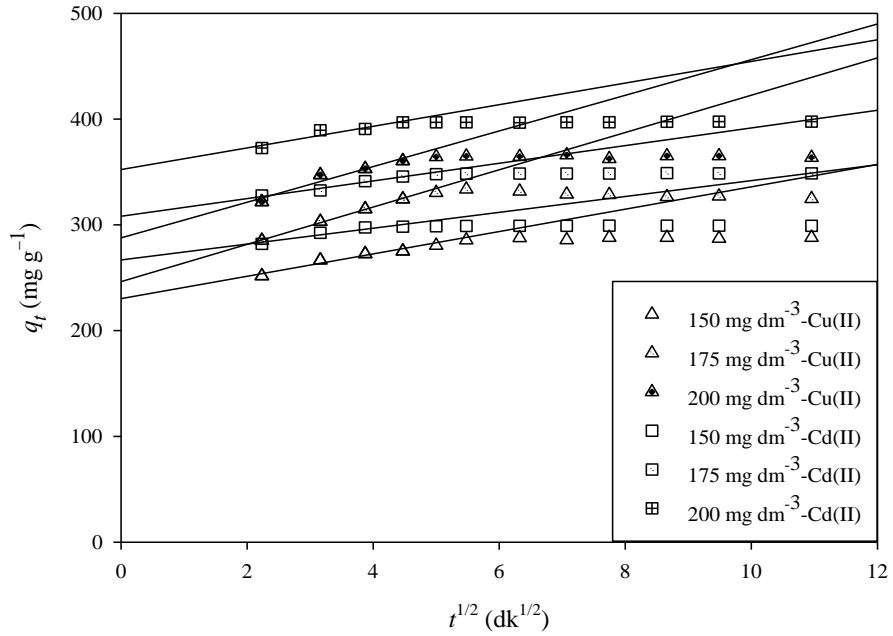
Şekil 8.34. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 8.35. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



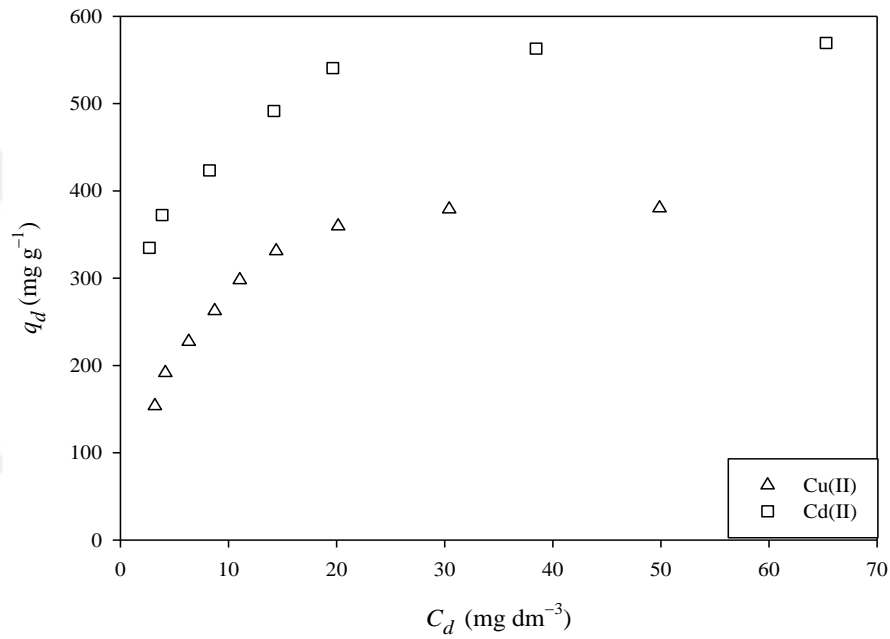
Şekil 8.36. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik grafiği



Şekil 8.37. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği

8.5.1.5. Biyosorpsiyon izotermelerinin yorumlanması

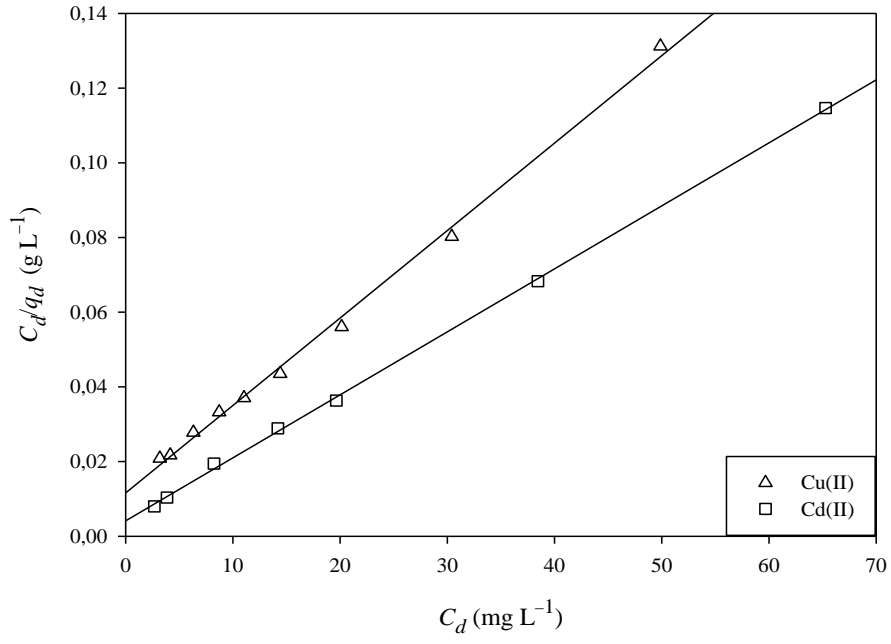
Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda TS-A'nın maksimum biyosorpsiyon kapasitesini ortaya koyabilmek ve biyosorpsiyonun mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla çözelti ortamında kalan metal iyonları derişimine karşı metal iyonlarının denge durumundaki biyosorpsiyon miktarları grafiğe geçirilerek genel izoterm grafiği elde edilmiştir (Şekil 8.38). Biyosorpsiyon denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve D–R izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış ve bu modellere ait grafikler sırasıyla 8.39, 8.40 ve 8.41'de, izoterm sabitleri ise Çizelge 8.5'de verilmektedir.



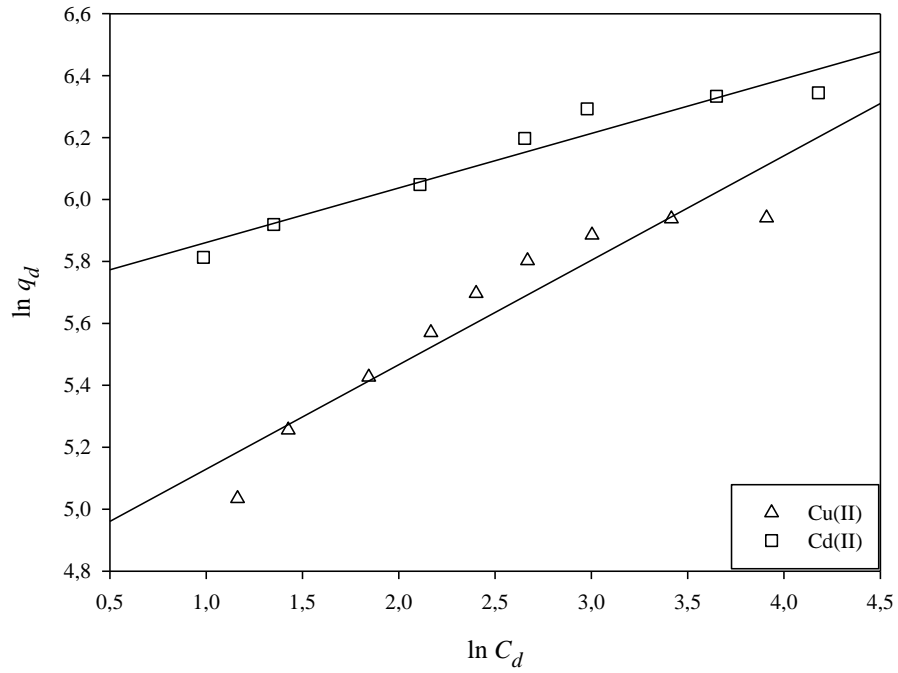
Şekil 8.38. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği

Çizelge 8.6. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri

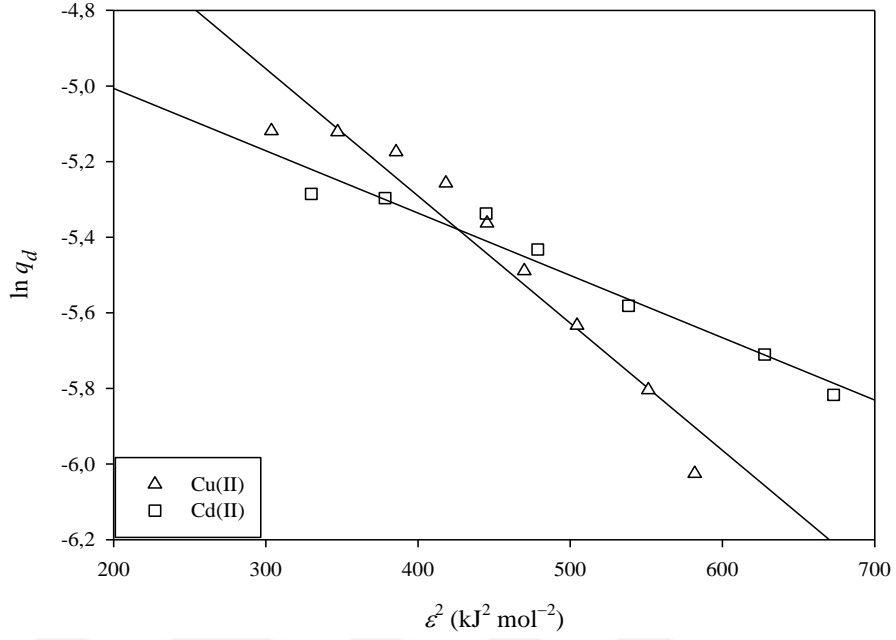
İzoterm model	Cu(II)	Cd(II)
Langmuir		
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0,202	0,406
q_{maks} (mg g ⁻¹)	426,9±5,799	592,9±1,381
R_L	$2,41 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$
r_L^2	0,997	0,999
Freundlich		
n	2,965	5,674
K_F (dm ³ g ⁻¹)	120,6	294,4
r_F^2	0,901	0,937
Dubinin–Raduskevich		
q_m (mg g ⁻¹)	1230	1146
β (mol ² kj ⁻²)	$3,36 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$
E (kj mol ⁻¹)	12,19	17,42
r_{D-R}^2	0,928	0,956



Şekil 8.39. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 8.40. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Şekil 8.41. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait D-R izoterm grafiği

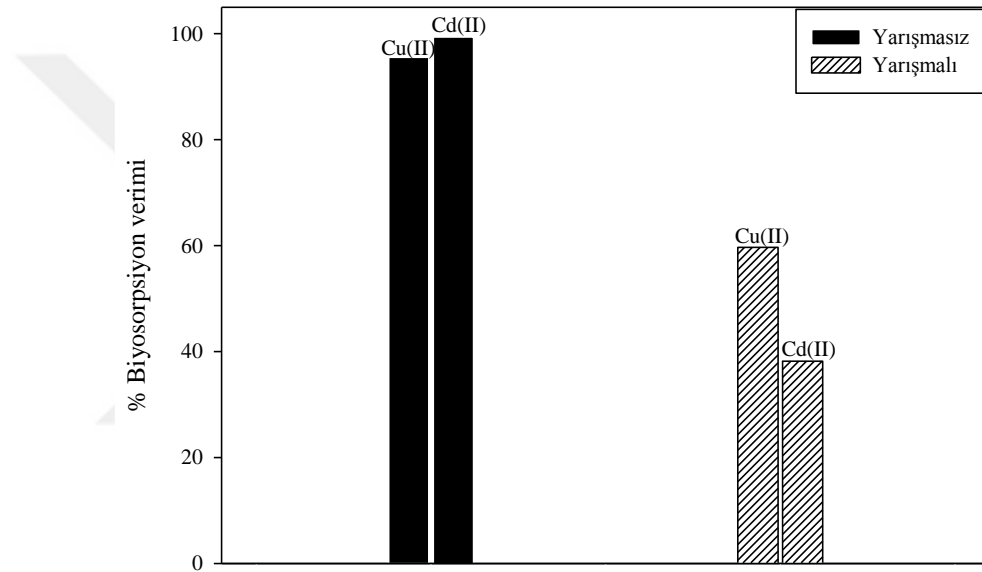
TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm modelinden hesaplanan q_{maks} değerleri Cu(II) iyonları için $426,9 \text{ mg g}^{-1}$ ve Cd(II) iyonları için ise $592,9 \text{ mg g}^{-1}$ 'dir. Bu değerler ile literatürde yer alan aljinat temelli biyosorbanlarla Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen en yüksek biyosorpsiyon miktarları kıyaslandığında TS-A'nın Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda oldukça etkili bir biyosorpsiyon performansına sahip olduğu ortaya konulmuştur (Çizelge 8.7).

Çizelge 8.7. TS-A için elde edilen biyosorpsiyon sonuçlarının literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması

Biyosorban	Metal iyonu	Metal iyonları biyosorpsiyon miktarı (mg g ⁻¹)	pH	Biyosorban Miktarı (g dm ⁻³)	Başlangıç metal iyonları derişimi (mg dm ⁻³)	Referans
<i>Laminaria digitata</i> ' dan elde edilen Ca-aljinat	Cu(II)	89,56	4,5	0,1	5-500	Papageorgious vd., 2006
	Cd(II)	198,43	4,5	0,1	5-500	
Manyetik silika kaplı demir karbür/aljinat	Cu(II)	37,73	4,0	0,2	30-300	Ahmadpoor vd., 2019
Ca-aljinat immobilize <i>Funalia trogii</i>	Cd(II)	191,6	6,0	1,0	30-600	Arıca vd., 2004
Manyetik kitosan/Na-aljinat kompoziti	Cu(II)	124,53	5,0	0,24	10-80	Tao vd., 2019
Ca-aljinat boncuklar	Cu(II)	238,00	2,0	–	25-250	Pandey vd., 2007
Aljinat mikroküre	Cu(II)	303,00	3,0	2,0	1-2200	Yu vd., 2013
	Cd(II)	313,63	5,5	–	200	
Aljinat/pektin jel	Cu(II)	216,05	5,5	–	200	Cataldo vd., 2013
	Cd(II)	388,00	6,5	0,1	300-1500	
Hidroksiapatit/ aljinat/jel nanokompozitler	Cd(II)	361,0	6,5	0,1	300-1500	Sangeetha vd., 2018
TS-A	Cu(II)	426,9	5,5	0,5	60-240	Bu çalışma
	Cd(II)	592,9	7,5	0,5	50-250	

8.5.1.6. Yarışmalı biyosorpsiyon

Ortamda yabancı bir iyon olmaksızın Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu için en uygun koşullar tespit edilmiş ve metal iyonları için TS-A'nın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Yarışmalı biyosorpsiyon uygulamalarında ise ortamda hem Cu(II) hem de Cd(II) iyonları varlığında bu iki metal iyonunun biyosorpsiyon miktarları araştırılmıştır. Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren ve birarada bulunduran çözeltilerden bu iyonların biyosorpsiyonlarına ait sonuçlar Şekil 8.42'de kıyaslamalı olarak gösterilmektedir.



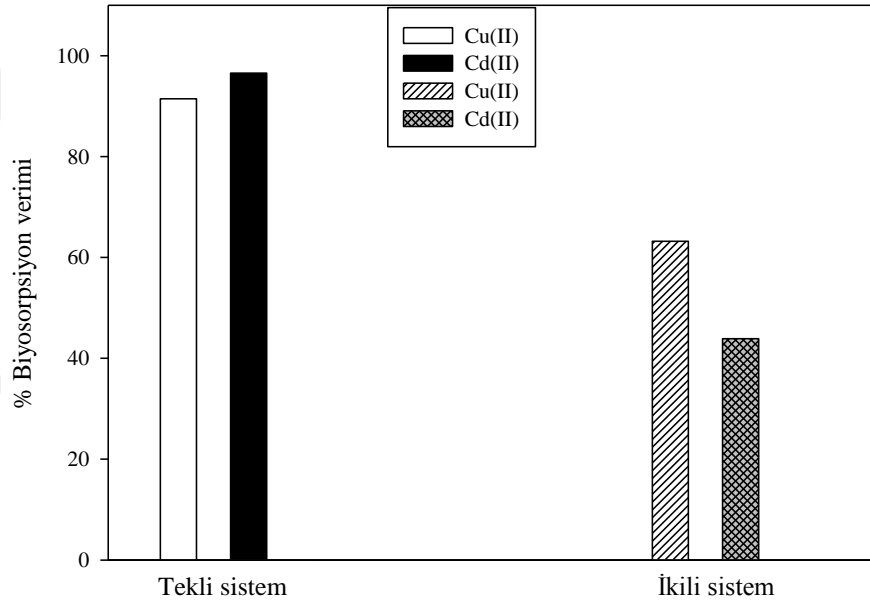
Şekil 8.42. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu

Şekil 8.42'den görüldüğü gibi, Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrı ayrı çözeltilerden biyosorpsiyon verimleri sırasıyla %95,57 ve %99,39'dur. Yarışmalı biyosorpsiyon uygulamalarında ise metal iyonlarının birarada bulunduğu çözeltilerden hesaplanan biyosorpsiyon verimleri Cu(II) iyonları için %59,67; Cd(II) iyonları için ise %38,48 olarak tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon verimlerindeki düşüş, metal iyonlarının TS-A yüzeyindeki karboksil veya tiyol fonksiyonel gruplarıyla yarışmalı olarak etkileşerek birbirleriyle rakabet ettikleri şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca TS-A üzerine yarışmalı ortamdaki Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon verimleri kıyaslandığında elde edilen değerlerin Cd(II) iyonları için daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durumun, çözelti ortamı pH'sının her iki metal iyonunun da çökmeyeceği en uygun değer olan 5,5'e

ayarlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak TS-A üzerine gerçekleştirilen yarışmalı biyosorpsiyon uygulamalarında çözelti ortamında iki metal iyonunun aynı anda bulunması, biyosorplanan metal iyonları miktarlarında belirgin bir azalmaya neden olmuştur.

8.5.1.7. Sentetik Atıksudan Cu(II) ve Cd(II) İyonları Biyosorpsiyonu

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını ayrı ayrı ve birarada içeren çözeltilere çeşitli bileşenlerin eklenmesiyle sentetik atıksu elde edilmiştir. Bu ortamdan TS-A kullanılarak metal iyonları biyosorpsiyonuna ait verimler Şekil 8.43'deki grafikte görülmektedir.



Şekil 8.43. Sentetik atıksu ortamından Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu

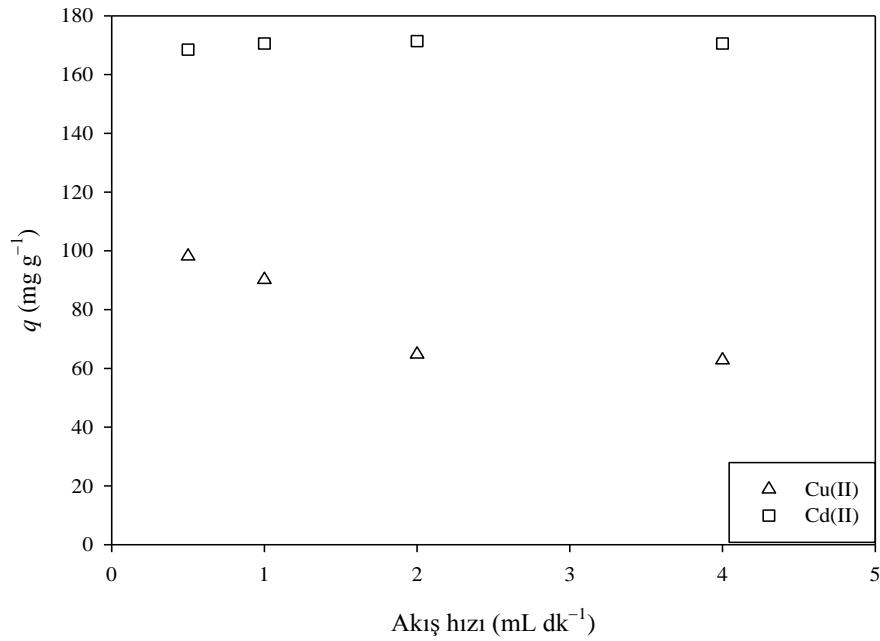
Şekil 8.43'e göre sentetik atıksu ortamlarında tekli sistemde bulunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının TS-A üzerine biyosorpsiyonundan sırasıyla %91,46 ve %96,54 verim elde edilmiştir. Bu sonuca göre sentetik atıksuyu oluşturan bileşenlerin metal iyonları biyosorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Metal iyonlarının birarada bulunduğu sentetik atıksu ortamından Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait verimler Cu(II) iyonları için %63,21; Cd(II) iyonları için ise %43,88 olarak belirlenmiştir. Metal iyonların sentetik atıksu ortamında birarada bulunması, metal iyonları arasında TS-A yüzeyine bağlanmak üzere rekabet oluşturmakta ve bu nedenle de biyosorpsiyon verimleri düşmektedir.

8.5.2. Sürekli sistem çalışmaları

Kesikli sistemde gerçekleştirilen biyosorpsiyon uygulamalarına ek olarak sürekli sistemde de Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonu araştırılmış ve bu süreçte etkisi olabileceği düşünülen parametreler ele alınmıştır.

8.5.2.1. Akış hızının biyosorpsiyona etkisi

Akış hızı, sürekli sistem biyosorpsiyonu üzerinde önemli etkilere sahip parametreler arasında yer almaktadır, dolayısıyla akış hızının Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna etkisi 0,5–4,0 mL dk⁻¹ aralığında incelenmiştir. 0,5 g dm⁻³ TS-A, cam yünleri arasında kalacak şekilde kolonda paketlenerek sabit akış hızında kolona verilen metal iyonları çözeltileri ile etkileştirilmiştir. Akış hızındaki değişime bağlı olarak elde edilen metal iyonları biyosorpsiyon miktarları Şekil 8.44’de gösterilmektedir.



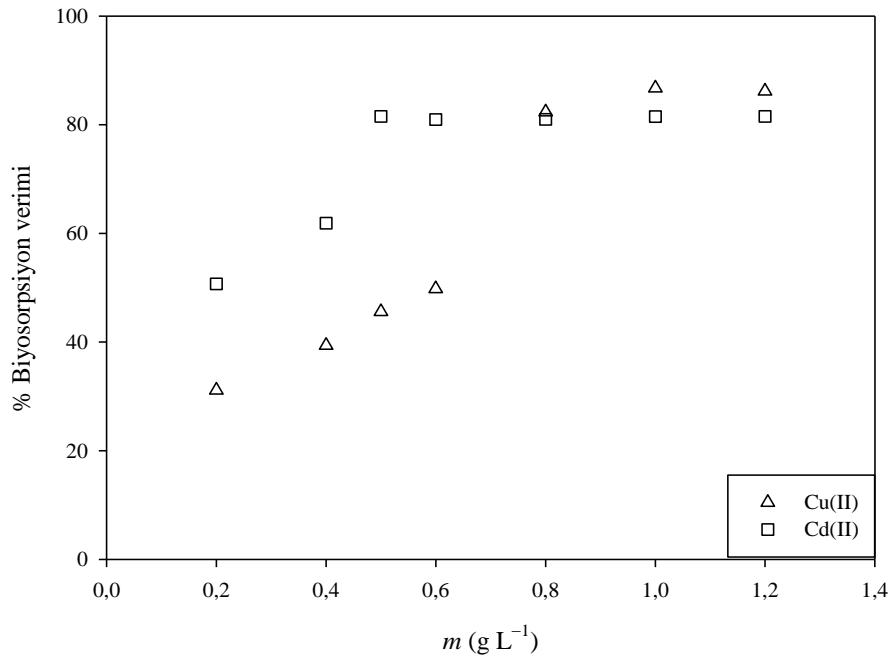
Şekil 8.44. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Şekil 8.44 incelendiğinde akış hızında artışa bağlı olarak Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarında belirgin bir azalma gözlenmiştir. 0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0 mL dk⁻¹ akış hızlarında elde edilen Cu(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları sırasıyla 98,20; 90,20; 64,80 ve 62,80 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Düşük akış hızında TS-A ile Cu(II) iyonları arasında meydana gelen etkileşimin daha fazla olduğu ortaya konulmuştur. Akış

hızındaki değişimin Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. 0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0 mL dk⁻¹ akış hızlarında belirlenen Cd(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları sırasıyla 168,5; 170,6; 171,4 ve 170,6 mg g⁻¹ bulunmuştur. Sonuç olarak Cu(II) ve Cd(II) iyonları sürekli sistem biyosorpsiyonu için akış hızı 0,5 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.

8.5.2.2. TS-A miktarındaki değişimin biyosorpsiyona etkisi

Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki optimum TS-A miktarını belirleyebilmek amacıyla 0,2 g dm⁻³ ve 1,2 g dm⁻³ aralığında değişen miktarlarda biyosorban kolona yerleştirilerek farklı yatak yükseklikleri oluşturulmuştur. Şekil 8.45’den de görüldüğü gibi her iki metal iyonu için biyosorpsiyon verimi TS-A miktarı belirli bir değere kadar arttıkça yükselmektedir. TS-A miktarı 0,2 g dm⁻³’den 1,2 g dm⁻³’ye çıkarıldığında biyosorpsiyon veriminin de Cu(II) iyonları için %31,15’den %86,17’ye, Cd(II) iyonları için ise %50,70’den %81,54’e yükseldiği belirlenmiştir.



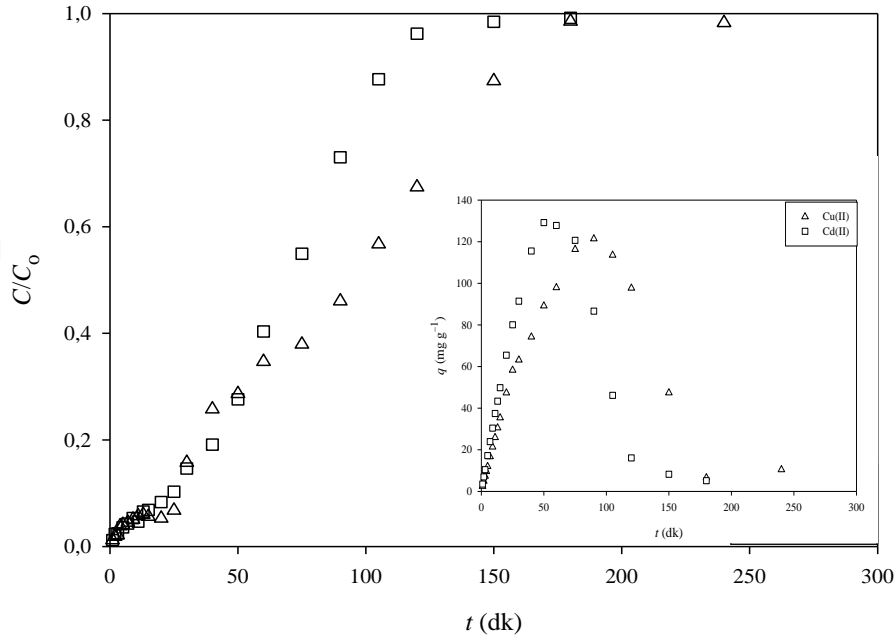
Şekil 8.45. Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna TS-A miktarının etkisi

Şekil 8.45’e göre, Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda sırasıyla 0,8 ile 0,5 g dm⁻³’den daha fazla miktarda TS-A kullanılsa dahi biyosorpsiyon verimleri sabit kalmıştır. Bu nedenle kırılma eğrilerinin oluşturulmasında ve TS-A’nın tekrar

kullanılabilirliğinin araştırılmasında kullanılacak en uygun biyosorban miktarları Cu(II) iyonları için $0,8 \text{ g dm}^{-3}$; Cd(II) iyonları için ise $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ olarak seçilmiştir.

8.5.2.3. Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait kırılma eğrileri

Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarına ait kırılma eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.46'da sunulmaktadır. Bunun için büyük hacimdeki metal çözeltileri sabit bir akış hızında optimum miktarda TS-A paketlenmiş kolona verilmiş ve kolondan çıkan çözeltiler 1–240 dk aralığında belirli sürelerde toplanmıştır. Şekil 8.46 incelendiğinde kırılma noktalarının; TS-A'nın Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda yaklaşık 75. dk, Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda ise 100. dk civarında olduğu tespit edilmiştir.



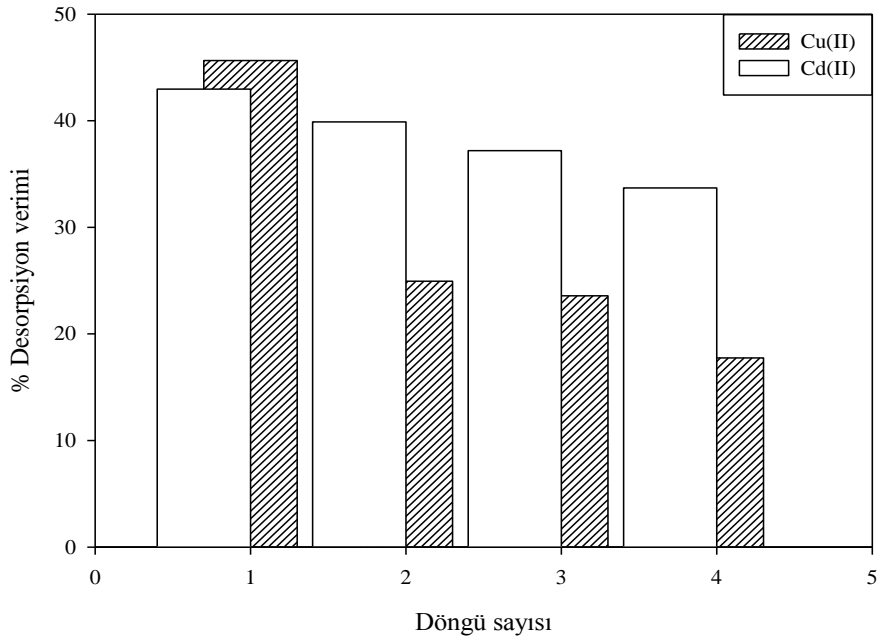
Şekil 8.46. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun kırılma eğrileri

TS-A'nın metal iyonlarıyla doygunluğa ulaştığı noktalar Cu(II) iyonları için 180 dk, Cd(II) iyonları için ise 150 dk olarak belirlenmiştir. Bu süreler kadar metal iyonları biyosorpsiyonu etkili bir şekilde gerçekleşirken, daha sonrasında kolondan çözelti geçirilmeye devam edilmesine rağmen metal iyonları ve biyosorban arasında herhangi bir etkileşim meydana gelmemiştir. Zamana karşı Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon miktarları grafiğe geçirildiğinde ise Cu(II) iyonları için 90 dk, Cd(II)

iyonları için ise 50 dk sonrasında metal iyonları biyosorpsiyon miktarlarında ani bir azalma gerçekleştiğinden elde edilen eğrilerin aşırı salınım (overshoot) tipinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.46).

8.5.2.4. Cu(II) ve Cd(II) iyonları desorpsiyonu ve TS-A'nın tekrar kullanılabilirliği

TS-A'nın metal iyonları biyosorpsiyonunda yeniden kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla biyosorban yüzeyine tutunan metal iyonlarının desorpsiyonu için 0,1 M derişimde ve 50 mL hacimde HCl çözeltisi kullanılmıştır. Sürekli sistemde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyon-desorpsiyonuna ait sonuçlar Şekil 8.47'de gösterilmektedir.



Şekil 8.47. Sürekli sistemde TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyona ait biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri

Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün dört kez tekrarlandığı Şekil 8.47'den görülmektedir. İlk döngünün sonunda Cu(II) ve Cd(II) iyonları için elde edilen desorpsiyon verimleri sırasıyla %45,64 ve %42,96 olarak hesaplanmıştır. İkinci döngüden itibaren desorpsiyon verimleri azalmaya başlamıştır. Dördüncü döngünün sonunda ise Cu(II) ve Cd(II) iyonları için hesaplanan desorpsiyon verimleri sırasıyla %17,75 ve %33,70 olmuştur. Sonuç olarak TS-A'nın Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve her iki metal iyonu için de

ikinci döngüden sonra biyosorbanın yüzeyine metal iyonları bağlama kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. TS-A'nın Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki kullanım süresinin Cu(II) iyonlarınınkinden daha fazla olduğu da belirtilebilir.

Bu tez kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

➤ Bitkisel kökenli *Isatis tinctoria* (*I. tinctoria*); tiyosalisilik asit (TS), L-histidin (LH), 2-amino-5-pikolin (AP), 2-aminobenzotiyazol (ABT), sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat (SDDC), asetiltiyüre (ATÜ) ve mandelik asit (MA) çözeltileri ile ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Elde edilen biyosorbanların Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki performansları incelenmiş ve metal iyonları biyosorpsiyonunda en etkili biyosorbanın TS modifiye *I. tinctoria* olduğu tespit edilmiştir. Ardından belirli derişimlerde TS çözeltileri hazırlanarak modifikasyonun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve 0,10 M TS ile modifiye edilmiş *I. tinctoria* (TS-I) ile en yüksek metal iyonları biyosorpsiyon miktarları Pb(II) için 197,1 mg g⁻¹; Cd(II) iyonları için ise 147,3 mg g⁻¹ bulunmuştur.

➤ Başka bir biyosorban olarak sodyum aljinat (Na-A) ve CaCl₂'nin farklı kütlece yüzdelerdeki çözeltilerinin jelleştirilmesiyle (Ca-A) ve Na-A'nın TS ile modifikasyonu ve ardından CaCl₂ ile jelleştirilmesiyle (TS-A) çeşitli biyosorbanlar oluşturulmuştur. Hazırlanan biyosorbanların Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonundaki etkisi araştırılmıştır. TS-A'nın metal iyonları biyosorpsiyonunda diğer biyosorbanlara göre daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. Modifikasyonda kullanılan TS'nin derişimi belirli aralıkta değiştirilerek çeşitli biyosorbanlar elde edilmiş ve metal iyonları biyosorpsiyon miktarları kıyaslanmıştır. Optimum TS derişimi, Cu(II) iyonları için 0,10 M; Cd(II) iyonları için 0,15 M olarak tespit edilmiştir. Bu biyosorbanlar ile Cu(II) iyonları için 191,1 mg g⁻¹; Cd(II) iyonları için 198,4 mg g⁻¹ değerleri elde edilmiştir.

➤ *I. tinctoria*, TS, TS-I, Ca-A ve TS-A'nın karakteristik özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla FT-IR, SEM, elementel ve termal analiz yöntemlerinden yararlanılmış ve zeta potansiyel ölçümleri kaydedilmiştir. *I. tinctoria*, TS ve TS-I'ya ait FT-IR spektrumlarına bakıldığında, *I. tinctoria*'nın spektrumunda gözlenmeyen fakat TS'nin spektrumunda ortaya çıkan S-H, aromatik C-S ve benzen halkasındaki C-C gerilme titreşimleri TS-I'ya ait spektrumda da tespit edilmiştir. Benzer şekilde, TS, Ca-A ve TS-A'nın spektrumları incelendiğinde, TS'ye ait spesifik pikler Ca-A'nın spektrumunda ortaya çıkmıştır, dolayısıyla gerçekleştirilen ön işlemlerin başarısı

kanıtlanmıştır. Biyosorbanlara özgü SEM görüntüleri incelendiğinde, *I. tinctoria*, TS ile modifiye edilmeden önce homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip iken modifikasyondan sonra elde edilen biyosorbanın yüzeyinin heterojen ve pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Ca-A ve TS-A'ya ait SEM görüntüleri kıyaslandığında ise Ca-A'nın yüzeyinin düzenli ve pürüzsüz olduğu, TS-A'nın yüzeyinin ise gözenekli olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre *I. tinctoria*'nın %S bileşimi 2,07 iken, TS ile modifikasyondan sonra bu değer 4,98'e çıkmıştır. Ca-A'nın %S bileşimi 0,07 bulunurken 0,10 M ve 0,15 M TS ile modifiye biyosorbanlarda bu değer sırasıyla 10,16 ve 12,94 olarak bulunmuştur. Biyosorbanların termal davranışları incelendiğinde, TS-I ve TS-A'nın TS miktarından kaynaklanan kütle kayıplarından hesaplanan modifikasyon yüzdesi sırasıyla 9,07 ve 22,91 olarak bulunmuştur.

➤ TS-I'nın deiyonize su ve metal iyonları içeren çözelti ortamlarında zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Deiyonize suda TS-I için izoelektronik nokta (pH_{ien}) 1,75 olarak bulunmuş ve pH arttıkça yüzeyin negatif yük yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Pb(II) çözeltisinde TS-I'nın iki farklı izoelektronik noktasının mevcut olduğu ve bu noktaların $pH=2,62$ ve $5,01$ 'de elde edildiği görülmüştür. Pb(II) iyonları biyosorpsiyon miktarının en yüksek değere ulaştığı $pH=5,5$ 'deki zeta potansiyel ölçüm sonuçlarının daha pozitif değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Cd(II) iyonları içeren çözeltide TS-I için gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerine göre izoelektronik nokta (pH_{ien}) 5,16 bulunmuş ve biyosorpsiyon uygulamalarında belirlenen optimum pH değeri olan 7,5 civarında ise yüzeyin pozitif olduğu tespit edilmiştir.

➤ Kesikli sistemde TS-I ve TS-A kullanılarak metal iyonları biyosorpsiyonuna pH, biyosorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç metal iyonları derişimi parametrelerinin etkisi incelenmiş, yarışmalı ve sentetik artıksu ortamlarında metal iyonları biyosorpsiyon miktarları belirlenmiştir. $20^{\circ}C$ 'de Pb(II) iyonları için $pH 5,5$ 'de; Cd(II) iyonları için $pH 7,5$ 'de $0,5$ ve $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TS-I kullanılarak Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorpsiyon miktarları sırasıyla $195,3$ ve $147,2 \text{ mg g}^{-1}$ bulunmuştur. $20^{\circ}C$ 'de $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ TS-A ile Cu(II) iyonları için $pH 5,5$ 'de; Cd(II) iyonları için $pH 7,5$ 'de elde edilen en yüksek biyosorpsiyon miktarları ise sırasıyla $197,1 \text{ mg g}^{-1}$ ve $198,4 \text{ mg g}^{-1}$ 'dir. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun dengeye ulaşması için gereken temas süreleri Pb(II) iyonları için 30 dk, Cd(II) iyonları için ise 40 dk olarak tespit edilmiştir. TS-A üzerine Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunun dengeye ulaşması için gereken temas süreleri her iki metal iyonu için de 25 dk olarak

bulunmuştur. Elde edilen kinetik verilerinin Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik modeller ile partikül içi difüzyon modeline uyumu araştırılmış ve tüm verilerin, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Metal iyonlarının izoterm sonuçları değerlendirilerek Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygunluğu incelenmiş ve Langmuir izoterm modelinin biyosorpsiyon sürecini en iyi açıklayan model olduğu tespit edilmiştir. Bu modelden hesaplanmış TS-I maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 442,6 mg g⁻¹; Cd(II) için ise 103,6 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. TS-A'nın belirlenen maksimum Cu(II) ve Cd(II) iyonları kapasiteleri ise sırasıyla 426,9 mg g⁻¹ ve 592,9 mg g⁻¹'dir.

➤ Sürekli sistemde metal iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının ve biyosorban miktarının etkileri araştırılmıştır. TS-I üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonları biyosorpsiyonuna akış hızının belirgin bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. 0,6 g dm⁻³ TS-I kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimleri Pb(II) iyonları için %90,98; Cd(II) iyonları için ise %42,74 bulunmuştur. TS-A kullanılarak gerçekleştirilen metal iyonları biyosorpsiyonunda akış hızının Cu(II) iyonları biyosorpsiyonunda etkili olmadığı belirlenmiştir. Cd(II) iyonları biyosorpsiyonunda ise artan akış hızının biyosorpsiyon miktarında azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Metal iyonlarına ait kırılma eğrileri oluşturulmuş TS-I'nın yüzeyindeki aktif bölgelerin Pb(II) iyonlarıyla 180. dk; Cd(II) iyonları ile 90. dk itibariyle doygunluğa ulaştığı belirlenmiştir. TS-A'nın metal iyonlarıyla doygunluğa ulaştığı noktalar ise Cu(II) iyonları için 180. dk; Cd(II) iyonları için ise 150. dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca TS-I ve TS-A'nın gerçekleştirilen dört biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile metal iyonları biyosorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Tüm bulgular ışığında elde edilen bitkisel ve biyopolimer temelli iki tür modifiye biyosorbanın metal iyonları biyosorpsiyonunda kullanılabilir; etkili, ekonomik ve çevre dostu birer seçenek olabileceği kanısı oluşmuştur.

KAYNAKÇA

- Abatneh, Y. and Sahu, O. (2014). Removal of chromium by biosorption method (chitosan). *Int. Lett. Nat. Sci.*, 8, 44-55.
- Acharya, J., Sahu, J., Mohanty, C., Meikap, B. (2009). Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.*, 149(1-3), 249-262.
- Ackacha, M. and Drmoon, M. (2012). Effect of important selected parameters on adsorption capacity of brilliant cresyl blue dye onto novel adsorbent: *Tamarix aphylla* leaves. In: *2nd International Conference on Environment Science and Biotechnology*. Singapore: IACSIT Press. 48, 71-75.
- Addams, L., Boccaletti, G., Kerlin, M., Stuchtey, M. (2009). *Charting our water future: economic frameworks to inform decision-making*. McKinsey & Company, New York.
- Ahluwalia, S.S. and Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.*, 98(12), 2243-2257.
- Ahmad, A., Bhat, A., Buang, A. (2018). Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. *J. Clean. Prod.*, 171, 1361-1375.
- Ahmadpoor, F., Shojaosadati, S.A., Mousavi S.Z. (2019). Magnetic silica coated iron carbide/alginate beads: Synthesis and application for adsorption of Cu (II) from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 128, 941-947.
- Ahn, J.W. and Ahn, J.G. (1997). Solvent extraction for the treatment of industrial wastes. *Chawn Risaikring*, 6(4), 48-54.
- Ajjabi, L.C. and Chouba, L. (2009). Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *J. Environ. Manage.*, 90(11), 3485-3489.
- Akpor, O.B., Ohiobor, G.O., Olaolu, T.D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. *Adv. Biosci. Bioeng.*, 2(4), 37-43.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.*, 40(3-4), 997-1026.

- Al-Senani, G.M. and Al-Fawzan, F.F. (2018). Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *Egypt J. Aquat. Res.*, 44, 187-194.
- Altun, T. and Pehlivan, E. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chem.*, 132(2), 693-700.
- Altundogan, H.S., Arslan, N.E., Tumen, F. (2007a). Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *J. Hazard. Mater.*, 149(2), 432-439.
- Altundogan, H.S., Bahar, N., Mujde, B., Tumen, F. (2007b). The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal. *J. Hazard. Mater.*, 144, 255-264.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Lorestani, A.A.Z., Ghorbani, F., Daneshi, A., Sharifzadeh, M. (2008). Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3), 694-702.
- Anastopoulos, I. and Kyzas, G.Z. (2015). Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *J. Mol. Liq.*, 209, 77-86.
- Arica, M.Y., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M., Bektaş, S., Genç, Ö. (2004). Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia troglia*. *J. Hazard. Mater.*, 109(1-3), 191-199.
- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., Fan, X. (2017). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5(1), 679-698.
- Atieh, M.A., Bakather, O.Y., Tawabini, B.S., Bukhari, A.A., Khaled, M., Alharthi, M., Abuilawi, F.A. (2010). Removal of chromium (III) from water by using modified and nonmodified carbon nanotubes. *J. Nanomater.*, 2010, 17.
- ATSDR. (2005). Toxicological profile for cadmium, U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control. *Atlanta, GA*.
- Awual, M.R., Ismael, M., Khaleque, M.A., Yaita, T. (2014). Ultra-trace copper (II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20(4), 2332-2340.

- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.*, 97(1-3), 219-243.
- Badawi, M., Negm, N., Kana, M.A., Hefni, H., Moneem, M.A. (2017). Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. *Int. J. Biol. Macromol.*, 99, 465-476.
- Bai, R.S. and Abraham, T.E. (2002). Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Res.*, 36(5), 1224-1236.
- Barragán, B.E., Costa, C., Marquez, M.C. (2007). Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. *Dyes Pigments*, 75(1), 73-81.
- Barsbay, M., Akkaş Kavaklı, P., Tilki, S., Kavaklı, C., Güven, O. (2018). Porous cellulosic adsorbent for the removal of Cd (II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous media. *Radiat. Phys. Chem.*, 142, 70-76.
- Basta, N., Ryan, J., Chaney, R. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil. *J. Environ. Qual.*, 34(1), 49-63.
- Bayramoğlu, G., Tuzun, I., Celik, G., Yilmaz, M., Arica, M.Y. (2006). Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *Int. J. Miner. Process.*, 81(1), 35-43.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review. *Water Res.*, 38(12), 2795-2809.
- Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., Veglio, F. (2003). Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilised in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 70(1-3), 101-112.
- Bhainsa, K.C. and D'Souza, S.F. (2009). Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass. *J. Hazard. Mater.*, 165(1-3), 670-676.
- Bigda, R.J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, 89, 62-66.
- Bishnoi, N.R., Kumar, R., Bishnoi, K. (2007). Biosorption of Cr(VI) with *Trichoderma viride* immobilized fungal biomass and cell free Ca-alginate beads. *Indian J. Exp. Biol.*, 45, 657-664.

- Bixio, D., Thoeye, C., Wintgens, T., Ravazzini, A., Miska, V., Muston, M., Melin, T. (2008). Water reclamation and reuse: implementation and management issues. *Desalination*, 218(1-3), 13-23.
- Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., Panphrom, S. (2012). Equilibrium and kinetic studies of biosorption of Zn (II) ions from wastewater using modified corn cob. *APCBEE Procedia*, 3, 60-64.
- Buhani, B., Suharso, S., Sembiring, Z. (2010). Biosorption of metal ions Pb (II), Cu (II), and Cd (II) on *Sargassum duplicatum* immobilized silica gel matrix. *Indonesian J. Chem.*, 6(3), 245-250.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A. and Martín-Lara, M.A. (2013). Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecol. Eng.*, 58, 344-354.
- Cardoso, S.L., Costa, C.S.D., Nishikawa, E., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A. (2017). Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. *J. Clean. Prod.*, 165, 491-499.
- Cataldo, S., Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G., Pettignano, A., Piazzese, D., Villaescusa, I. (2013). Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 1252-1260.
- Chen, J., Tendeyong, F., Yiacoumi, S. (1997). Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, 31(5), 1433-1439.
- Cheraghi, E., Ameri, E., Moheb, A. (2015). Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2579-2592.
- Chhikara, S., Hooda, A., Rana, L., Dhankhar, R. (2010). Chromium (VI) biosorption by immobilized *Aspergillus niger* in continuous flow system with special reference to FTIR analysis. *J. Environ. Biol.*, 31(5), 561-566.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. *Environ. Int.*, 36(3), 299-307.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 44(10), 2997-3027.

- Chowdhury, S. and Saha, P.D. (2011). Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu (II) onto *Tamarindus indica* seed powder. *Colloid. Surface. B.*, 88(2), 697-705.
- Cimá-Mukul, C.A., Abdellaoui, Y., Abatal, M., Vargas, J., Santiago, A.A., Zambrano, J.A.B. (2019). Eco-efficient biosorbent based on *Leucaena leucocephala* residues for the simultaneous removal of Pb(II) and Cd(II) ions from water system: sorption and mechanism. *Bioinorg. Chem. Appl.* (in press)
- Cirik, Y., Molu Bekci, Z., Buyukates, Y., Ak, I., Merdivan, M. (2012). Heavy metals uptake from aqueous solutions using marine algae (*Colpomenia sinuosa*): kinetics and isotherms. *Chem. Ecol.*, 28(5), 469-480.
- Clark, T. and Stephenson, T. (1998). Effects of chemical addition on aerobic biological treatment of municipal wastewater. *Environ. Technol.*, 19(6), 579-590.
- Clemens, S., Aarts, M.G., Thomine, S., Verbruggen, N. (2013). Plant science: the key to preventing slow cadmium poisoning. *Trends Plant Sci.*, 18(2), 92-99.
- Comte, S., Guibaud, G., Baudu, M. (2006). Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: soluble or bound. *Process Biochem.*, 41(4), 815-823.
- da Costa, A.C.A., Leite, S.G.F. (1991). Metals biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera* cells. *Biotechnol. Lett.*, 13(8), 559-562.
- Cui, J. and Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *J. Hazard. Mater.*, 158(2-3), 228-256.
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106.
- Davis, P.H. (1965). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh at the University Press, Edinburgh.
- Demiral, H. and Güngör, C. (2016). Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *J. Clean Prod.*, 124, 103-113.
- Deng, S. and Ting, Y.-P. (2005). Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II). *Water Res.*, 39(10), 2167-2177.
- Deng, X., Yi, X., Liu, G. (2007). Cadmium removal from aqueous solution by gene-modified *Escherichia coli* JM109. *J. Hazard. Mater.*, 139(2), 340-344.

- Dima, O., Morreel, K., Vanholme, B., Kim, H., Ralph, J., Boerjan, W. (2015). Small glycosylated lignin oligomers are stored in *Arabidopsis* leaf vacuoles. *Plant Cell*, 27, 695-710.
- Dubinina, M.M. and Radushkevich L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. *Phy. Chem. Sect.*, 55, 331-333.
- El-Said, A.G., Badawy, N.A., Garamon, S.E. (2018). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions onto rice husk ash low cost adsorbent. *J. Environ. Anal. Toxicol.*, 8, 1-5.
- Elovich, S. (1957). *The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide*. The Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, London: Butterworths Scientific Publications. pp. 252–259.
- Eser, A., Tirtom, V.N., Aydemir, T., Becerik, S., Dinçer, A. (2012). Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chem. Eng. J.*, 210, 590-596.
- Esmaili, A. and Beni, A.A. (2015). Novel membrane reactor design for heavy-metal removal by alginate nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.*, 26, 122-128.
- Eurostat. (2011). Statistical Office of the European Communities. Available at: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/environment/data/database>.
- Fadzil, F., Ibrahim, S., Hanafiah, M.A.K.M. (2016). Adsorption of lead (II) onto organic acid modified rubber leaf powder: batch and column studies. *Process Saf. Environ.*, 100, 1-8.
- Farkas, V., Felinger, A., Hegedúsova, A., Dékány, I., Pernyeszi, T. (2013). Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution. *Colloid Surface B.*, 103, 381-390.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. *Bioresource Technol.*, 101(14), 5043-5053.
- Fatemitalab, R., Zare, M., Kardar, S. (2016). Assessment of cadmium, zinc and lead contamination in leaf and root of four various species. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13(5), 1229-1234.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.*, 162(2-3), 616-645.

- Feng Zou, M., Ying Chen, X., Jie Lin, X., Ying Chen, M., Ding, N.N., Yang, L.-Y., Ouyang, X.-K. (2018). Fabrication of magnetic carboxyl-functionalized attapulgite/calcium alginate beads for lead ion removal from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 120, 789-800.
- Fomina, M. and Gadd, G.M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technol.*, 160, 3-14.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1), 2-10.
- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57(1), 385-470.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T. (2007). State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216(1-3), 1-76.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.*, 92(3), 407-418.
- Fux, C., Boehler, M., Huber, P., Brunner, I., Siegrist, H. (2002). Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *J. Biotechnol.*, 99(3), 295-306.
- Gadd, G. and White, C. (1989). Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass. *Biotechnol. Bioeng.*, 33(5), 592-597.
- Gao, X., Zhang, Y., Zhao, Y. (2017). Biosorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by thiourea modified alginate. *Carbohydr. Polym.*, 159, 108-115.
- García-Mendieta, A., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M. (2012). Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167-174.
- Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M., Darnall, D.W. (1990). Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environ. Sci. Technol.*, 24(9), 1372-1378.
- Garza, A., Vega, R., Soto, E. (2006). Cellular mechanisms of lead neurotoxicity. *Med. Sci. Monitor*, 12(3), RA57-RA65.
- Gautam, R.K., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M.C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(1), 239-259.

- George, M. and Abraham, T.E. (2006). Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan-a review. *J. Controlled Release*, 114(1), 1-14.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8(3-4), 501-551.
- Goh, C.H., Heng, P.W.S., Chan, L.W. (2012). Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydr. Polym.*, 88(1), 1-12.
- Gok, C. and Aytas, S. (2009). Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *J. Hazard. Mater.*, 168(1), 369-375.
- Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P., Anil, S. (2017). Removal of the heavy metal ion chromium (VI) using chitosan and alginate nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.*, 104, 1459-1468.
- Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J., Thom, D. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS letters*, 32(1), 195-198.
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep. Purif. Technol.*, 38(1), 43-74.
- Guieysse, B. and Norvill, Z.N. (2014). Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment. *J. Hazard. Mater.*, 267, 142-152.
- Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K.G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162(1-2), 39-58.
- Günister, E., Pestreli, D., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N. (2007). Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydr. Polym.*, 67(3), 358-365.
- Guzmán, A., Nava, J.L., Coreño, O., Rodríguez, I., Gutiérrez, S. (2016). Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*, 144, 2113-2120.
- Hall, D.W., Sandrin, J.A., McBride, R.E. (1990). An overview of solvent extraction treatment technologies. *Environ. Prog.*, 9(2), 98-105.

- He, J., Chen, J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour. Technol.*, 160, 67-78.
- Helfferich, F. (1962). Ion Exchange, McGraw-Hill, New York.
- Ho, Y.-S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5), 451-465.
- Hobson, J.P. (1969). Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *J. Phys. Chem.*, 73(8), 2720-2727.
- Hu, M.Z.C. and Reeves, M. (1997). Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU immobilized in a novel matrix. *Biotechnol. Progr.*, 13(1), 60-70.
- Huamani-Palomino, R.G., Jacinto, C.R., Alarcón, H., Mejía, I.M., López, R.C., de Oliveira Silva, D., Valderrama, A.C. (2019). Chemical modification of alginate with cysteine and its application for the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 129, 1056-1068.
- Huang, W., Liu, Z. (2013). Biosorption of Cd (II)/Pb (II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. *Colloid. Surface. B.*, 105, 113-119.
- IARC. (1993). Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. *IARC, Lyon*, 58.
- Iranpour, R., Stenstrom, M., Tchobanoglous, G., Miller, D., Wright, J., Vossoughi, M. (1999). Environmental engineering: energy value of replacing waste disposal with resource recovery. *Science*, 285, 706-711.
- Işıklan, N., Inal, M., Yiğitoğlu, M. (2008). Synthesis and characterization of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) grafted sodium alginate hydrogel beads for the controlled release of indomethacin. *J. App. Polym. Sci.*, 110(1), 481-493.
- Jain, C. and Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.*, 34(17), 4304-4312.
- Jain, M., Garg, V., Kadirvelu, K. (2013). Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads. *Bioresour. Technol.*, 129, 242-248.
- Jeon, C. and Höll, W.H. (2003). Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Res.*, 37(19), 4770-4780.

- Jianlong, W. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem.*, 37(8), 847-850.
- Jin, Y., Teng, C., Yu, S., Song, T., Dong, L., Liang, J., Bai, X., Liu, X., Hu, X., Qu, J. (2018). Batch and fixed-bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate. *Chemosphere*, 191, 799-808.
- Jokara, M., Mirghaffaria, N., Soleimania, M., Jabbarib, M. (2019). Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions. *J. Water. Process Eng.*, 2, 88-99.
- Jomova, K. and Valko, M. (2011). Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. *Toxicology*, 283(2-3), 65-87.
- Jones, B.O., John, O.O., Luke, C., Ochieng, A., Bassey, B.J. (2016). Application of mucilage from *Dicerocaryum eriocarpum* plant as biosorption medium in the removal of selected heavy metal ions. *J. Environ. Manage.*, 177, 365-372.
- Jørgensen, H., Vibe-Pedersen, J., Larsen, J., Felby, C. (2007). Liquefaction of lignocellulose at high-solids concentrations. *Biotechnol. Bioeng.*, 96(5), 862-870.
- Joseph, P. (2009). Mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 238(3), 272-279.
- Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochim. Acta*, 45(15-16), 2575-2594.
- Kato, M.T., Field, J.A., Lettinga, G. (1997). The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors. *Water Sci. Technol.*, 36(6-7), 375-382.
- Kaduková, J. and Virčíková, E. (2005). Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environ. Int.*, 31(2), 227-232.
- Kenawy, I.M., Hafez, M.A.H., Ismail, M.A., Hashem, M.A. (2018). Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanlyl-modified cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* 107, 1538-1549.
- Khokhar, A., Siddique, Z., Misbah (2015). Removal of heavy metal ions by chemically treated *Melia azedarach* L. Leaves. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 944-952.
- Khosa, M. and Ullah, A. (2018). Mechanistic insight into protein supported biosorption complemented by kinetic and thermodynamics perspectives. *Adv. Colloid Interface.* 261, 28-40.

- Kousalya, G.N., Gandhi, M.R., Meenakshi, S. (2010). Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads. *Int. J. Biol. Macromol.* 47, 308-315.
- Kratochvil, D. and Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol.*, 16(7), 291-300.
- Krystofova, O., Shestivska, V., Galiova, M., Novotny, K., Kaiser, J., Zehnalek, J., Kizek, R. (2009). Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions. *Sensors*, 9(7), 5040-5058.
- Kumar, R., Sharma, R.K., Singh, A.P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents- Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review. *J. Mol. Liq.*, 232, 62-93.
- Kumari, S. and Chauhan, G.S. (2014). New cellulose-lysine schiff-base-based sensor-adsorbent for mercury ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(8), 5908-5917.
- Kumari, S., Mahapatra, S., Das, S. (2017). Ca-alginate as a support matrix for Pb(II) biosorption with immobilized biofilm associated extracellular polymeric substances of *Pseudomonas aeruginosa* N6P6. *Chem. Eng. J.*, 328, 556-566.
- Kurtoğlu, A.E. and Atun, G. (2006). Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Sep. Purif. Technol.*, 50(1), 62-70.
- Kyzas, G., Fu, J., Matis, K. (2014). New biosorbent materials: selectivity and bioengineering insights. *Processes*, 2(2), 419-440.
- Lai, Y.-L., Annadurai, G., Huang, F.-C., Lee, J.-F. (2008). Biosorption of Zn (II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 99(14), 6480-6487.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, (9), 1361-1403.
- Lee, H., Shim, E., Yun, H.-S., Park, Y.-T., Kim, D., Ji, M.-K., Choi, J. (2016). Biosorption of Cu (II) by immobilized microalgae using silica: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 23(2), 1025-1034.
- Lee, J.-C. and Pandey, B.D. (2012). Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction—a review. *Waste Manag.*, 32(1), 3-18.
- Lee, K.Y. and Mooney, D.J. (2012). Alginate: properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.*, 37(1), 106-126.

- Li, C., Zhuang, Z., Huang, F., Wu, Z., Hong, Y., Lin, Z. (2013). Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(19), 9719-9725.
- Li, K., Liu, Z., Wen, T., Chen, L., Dong, Y. (2012). Sorption of radiocobalt (II) onto Ca-montmorillonite: effect of contact time, solid content, pH, ionic strength and temperature. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 292(1), 269-276.
- Li, Y., Xia, B., Zhao, Q., Liu, F., Zhang, P., Du, Q., Xia, Y. (2011). Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *J. Environ. Sci.*, 23(3), 404-411.
- Lopes, A.C.B.A., Peixe, T.S., Mesas, A.E., Paoliello, M.M. (2016). Lead exposure and oxidative stress: a systematic review. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 236, 193-238.
- Lorch, W. (1981). Handbook 01 Wacer Puril; cae; on: London: McGraw-Hill.
- Low, M. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.*, 60(3), 267-312.
- Lu, Y. and Wilkins, E. (1996). Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *J. Hazard. Mater.*, 49(2-3), 165-179.
- Mahmoud, M. and Mohamed, S.A. (2017). Calcium alginate as an eco-friendly supporting material for Baker's yeast strain in chromium bioremediation. *HBRC Journal*, 13(3), 245-254.
- Malar, S., Sahi, S.V., Favas, P.J., Venkatachalam, P. (2015). Mercury heavy-metal-induced physiochemical changes and genotoxic alterations in water hyacinths [*Eichhornia crassipes* (Mart.)]. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 22(6), 4597-4608.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A. (1999). Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Res.*, 33(6), 1347-1354.
- Mamigonyan, R. and Gutin, Y.V. (2003). Creation of a new generation of micro-and ultra-filtration units for separation of aggressive waste water. *Chem. Petroleum Eng.*, 39(7), 442-445.
- Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., Ansari, T.M. (2013). Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous media. *Bioresource Technol.*, 132, 446-452.

- Marmagne, O. and Coste, C. (1996). Color removal from textile plant effluents. *Am. Dyest. Rep.*, 85(4), 6.
- Mata, Y., Blázquez, M., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. (2009a). Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.*, 150(2-3), 289-301.
- Mata, Y., Blázquez, M., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. (2009b). Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *J. Hazard. Mater.*, 163(2-3), 555-562.
- McKay, G. and Allen, S. (1997). *Low-cost adsorbents in continuous processes*: Taylor and Francis Ltd: London, UK.
- McKay, G., Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. (1999). Biosorption of copper from waste waters: a review. *Sep. Purif. Methods.*, 28(1), 87-125.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process-a review. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 170(6), 1389-1416.
- Miretzky, P. and Cirelli, A.F. (2009). Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. *J. Hazard. Mater.*, 167(1-3), 10-23.
- Mishra, A., Tripathi, B.D., Rai, A.K. (2014). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. *Ecol. Eng.*, 73, 713-723.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., Ebrahimi, M. (2012). Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Res. Chem. Intermediat.*, 38(9), 2205-2222.
- Mohn, T., Plitzko, I., Hamburger, M.A. (2009). Comprehensive metabolite profiling of *Isatis tinctoria* leaf extracts. *Phytochemistry*, 70, 924-934.
- Mollah, M.Y., Morkovsky, P., Gomes, J.A., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, 114(1-3), 199-210.
- Montazer-Rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *J. Hazard. Mater.*, 185(1), 401-407.
- Monteiro, C.M., Castro, P.M., Malcata, F.X. (2012). Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications. *Biotechnol. Prog.*, 28(2), 299-311.

- Mørch, Ý.A., Donati, I., Strand, B.L., Skjåk-Bræk, G. (2006). Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on alginate microbeads. *Biomacromolecules*, 7(5), 1471-1480.
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnol.*, 39, 110-124.
- Nagireddi, S., Katiyar, V., Uppaluri, R. (2017). Pd (II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 94, 72-84.
- Naja, G. and Volesky, B. (2006). Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environ. Sci. Technol.*, 40(12), 3996-4003.
- Nemerow, N.L. and Dasgupta, A. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*. Wiley, United States, 743 p.
- Ngabura, M., Hussain, S.A., Ghani, W.A.W., Jami, M.S., Tan, Y.P. (2018). Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(2), 2528-2539.
- Ngah, W.W. and Hanafiah, M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresour. Technol.*, 99(10), 3935-3948.
- Ngomsik, A.-F., Bee, A., Siaugue, J.-M., Cabuil, V., Cote, G. (2006). Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Res.*, 40(9), 1848-1856.
- Nordberg, G.F. (2009). Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 238(3), 192-200.
- Ofomaja, A., Naidoo, E., Modise, S. (2010). Biosorption of copper (II) and lead (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *J. Environ. Manage.*, 91(8), 1674-1685.
- Ömeroğlu Ay, Ç., Özcan, A.S., Erdoğan, Y., Özcan, A. (2012). Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40. *Colloid Surface B.*, 100, 197-204.
- Pandey, A., Bera, D., Shukla, A., Ray, L. (2007). Studies on Cr(VI), Pb(II) and Cu(II) adsorption-desorption using calcium alginate as biopolymer. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 19, 17-24.

- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Nolan, J.W., Deit, H.L., Kanellopoulos, N.K. (2006). Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J. Hazard. Mater.*, 137, 1765-1772.
- Papageorgiou, S., Kouvelos, E., Katsaros, F. (2008). Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions. *Desalination*, 224(1-3), 293-306.
- Parham, H., Zargar, B., Shiralipour, R. (2012). Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole. *J. Hazard. Mater.*, 205, 94-100.
- Park, D., Yun, Y.-S., Park, J.M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, 15(1), 86-102.
- Parsons, J., Hejazi, M., Tiemann, K., Henning, J., Gardea-Torresdey, J. (2002). An XAS study of the binding of copper (II), zinc (II), chromium (III) and chromium (VI) to hops biomass. *Microchem. J.*, 71(2-3), 211-219.
- Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici, Ş. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chem.*, 135(4), 2229-2234.
- Peligro, F.R., Pavlovic, I., Rojas, R., Barriga, C. (2016). Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.*, 306, 1035-1040.
- Peng, S.-H., Wang, R., Yang, L.-Z., He, L., He, X., Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotox. Environ. Safe.*, 165, 61-69.
- Peters, R.W., Ku, Y., Bhattacharyya, D. (1985). Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters. *AIChE Symposium Series*, 81(243), 165-203.
- Pillai, S.S., Mullassery, M.D., Fernandez, N.B., Girija, N., Geetha, P., Koshy, M. (2013). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies. *Ecotox. Environ. Safe.*, 92, 199-205.
- Pirsaheb, M., Sharafie, K., Naderi, S., Ghafari, H.R., Khosravi, T. (2017). Role of reverse osmosis membranes on the concentration fluctuations of heavy metals in used water by dialysis instrument of hemodialysis patients. *Ann. Trop. Med. Public Health*, 10(4), 1019.

- Prabhu, S.G., Srinikethan, G., Hedge, S. (2018). Surface treated *Pteris vittata* L. pinnae powder used as an efficient biosorbent of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) from aqueous solution. *Int. J. Phytoremediation*, 20, 947-956.
- Prasad, M., Strzalka, K. (1999). Impact of heavy metals on photosynthesis. In 'Heavy metal stress in plants'.(Eds MNV Prasad, J Hagemeyer) pp. 117–138: Springer-Verlag: Berlin.
- Programme, W.W.A. (2003). *Water for People, Water for Life: The United Nations World Water Development Report: Executive Summary*: Unesco Pub.
- Puranik, P., Modak, J., Paknikar, K. (1999). A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*, 52(2), 189-197.
- Purkayastha, D., Mishra, U., Biswas, S. (2014). A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *J. Water Process Eng.*, 2, 105-128.
- Raji, C. and Anirudhan, T. (1998). Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. *Water Res.*, 32(12), 3772-3780.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M.G., Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *J. Environ Chem. Eng.*, 2(1), 398-414.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: a review. *J. Environ. Manage.*, 179, 1-20.
- Reddy, D.H.K., Sessaiah, K., Reddy, A., Lee, S. (2012). Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydr. Polym.*, 88(3), 1077-1086.
- Resano, M., Bolea-Fernandez, E., Mozas, E., Florez, M.R., Grinberg, P., Sturgeon, R.E. (2013). Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 28, 657-665.
- Sahmoune, M.N. (2018). Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. *Microchem. J.*, 141, 87-95.
- Saleh, T.A. and Gupta, V.K. (2014). Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review. *Adv. Colloid interfac.*, 211, 93-101.

- Salin, E.D. and Ingle, J.D. (1978). Performance of a time multiplex multiple slit multielement flame atomic-absorption spectrometer. *Anal. Chem.* 50, 1745-1752.
- Sangeetha, K., Vidhya, G., Girija, E.K. (2018). Lead and cadmium removal from single and binary metal ion solution by novel hydroxyapatite/alginate/gelatin nanocomposites. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 1118-1126.
- Sar, P., Kazy, S., Asthana, R., Singh, S. (1999). Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. *Inter. Biodeter. Biodeg.*, 44(2-3), 101-110.
- Satarug, S. and Moore, M.R. (2004). Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke. *Environ. Health Persp.*, 112(10), 1099-1103.
- Sathvika, T., Rajesh, V., Rajesh, N. (2016). Adsorption of chromium supported with various column modelling studies through the synergistic influence of *Aspergillus* and cellulose. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(3), 3193-3204.
- Seki, H. and Suzuki, A. (1998). Biosorption of heavy metal ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia*, and *Undaria pinnatifida*. *J. Colloid Interf. Sci.*, 206(1), 297-301.
- Selatnia, A., Bakhti, M., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y. (2004). Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy*, 75(1-4), 11-24.
- Shahata, M.M. (2016). Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel. *Arab. J. Chem.*, 9(6), 755-763.
- Shukla, S. and Pai, R.S. (2005). Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Sep. Purif. Technol.*, 43(1), 1-8.
- Singh, G., Singh, J., Jolly, S.S., Rawat, R., Kukkar, D., Kumar, S., Rawat, M. (2018). Fructose modified synthesis of ZnO nanoparticles and its application for removal of industrial pollutants from water. *J. Mater. Sci.: Mater. El.*, 29(9), 7364-7371.
- Singh, L., Pavankumar, A.R., Lakshmanan, R., Rajarao, G.K. (2012). Effective removal of Cu^{2+} ions from aqueous medium using alginate as biosorbent. *Ecol. Eng.*, 38(1), 119-124.
- Singh, R., Chadetrik, R., Kumar, R., Bishnoi, K., Bhatia, D., Kumar, A., Singh, N. (2010). Biosorption optimization of lead (II), cadmium (II) and copper (II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. *J. Hazard. Mater.*, 174(1-3), 623-634.

- Solisio, C., Lodi, A., Converti, A., Del Borghi, M. (2000). The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium (III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater. *Water Res.*, 34(12), 3171-3178.
- Šoštarić, T.D., Petrović, M.S., Pastor, F.T., Lončarević, D.R., Petrović, J.T., Milojković, J.V., Stojanović, M.D. (2018). Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. *J. Mol. Liq.*, 259, 340-349.
- Srivastava, S., Agrawal, S., Mondal, M. (2015). A review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 22(20), 15386-15415.
- Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresour. Technol.*, 99(14), 6017-6027.
- Sugashini, S. and Gopalakrishnan, S. (2012). Studies on the performance of Protonated Cross linked Chitosan Beads (PCCB) for chromium removal. *Res. J. Chem. Sci.* 2(6), 55-59.
- Sun, J., Tan, H. (2013). Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications. *Materials*, 6(4), 1285-1309.
- Tang, W.-W., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B.-B. (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. *Sci. Total Environ.*, 468, 1014-1027.
- Tao, H.C., Li, S., Zhang, L.J., Chen, Y.Z., Deng, L.P. (2019). Magnetic chitosan/sodium alginate gel bead as a novel composite adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solution. *Environ. Geochem. Health*, 41, 297-308.
- Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A. (2014). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(2), 1018-1026.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L. (1991). *Wastewater engineering treatment, disposal and reuse*: McGraw-Hill, Inc.
- Ting, Y.P. and Sun, G. (2000). Use of polyvinyl alcohol as a cell immobilization matrix for copper biosorption by yeast cells. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 75(7), 541-546.

- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 44(2), 295-302.
- Torres-Blancas, T., Roa-Morales, G., Fall, C., Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Silva, T.B.P. (2013). Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel*, 110, 4-11.
- TÜİK. (2016). Türkiye istatistik Kurumu Kayıtları. *Ankara*.
- USEPA. (2017). National Primary Drinking Water Regulations. Available at: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>. (Erişim tarihi: 25.04.2019).
- Van der Ham, F., Witkamp, G., De Graauw, J., Van Rosmalen, G. (1998). Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. *Chem. Eng. Process.*, 37(2), 207-213.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316.
- Vijaya, Y., Popuri, S.R., Boddu, V.M., Krishnaiah, A. (2008). Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohyd. Polym.*, 72(2), 261-271.
- Vijayaraghavan, K., Mao, J., Yun, Y.-S. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: batch and column studies. *Bioresource Technol.*, 99(8), 2864-2871.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.*, 26(3), 266-291.
- Volesky, B. (1987). Biosorbents for metal recovery. *Trends Biotechnol.*, 5(4), 96-101.
- Volesky, B. (1994). Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. *FEMS Microbiol. Rev.*, 14(4), 291-302.
- Wang, F., Lu, X., Li, X.-Y. (2016a). Selective removals of heavy metals (Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *J. Hazard. Mater.*, 308, 75-83.
- Wang, Y.-Y., Yao, W.-B., Wang, Q.-W., Yang, Z.-H., Liang, L.-F., Chai, L.-Y. (2016b). Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb (II) and Cd (II) sorption and immobilization in aqueous solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26(8), 2230-2237.

- Weber, T.W. and Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AICHE J.*, 20(2), 228-238.
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Asce*, 89(2), 31-60.
- Wu, J.J., Wu, C.-C., Ma, H.-W., Chang, C.-C. (2004). Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 54(7), 997-1003.
- Xiangliang, P., Jianlong, W., Daoyong, Z. (2005). Biosorption of Pb (II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochem.*, 40(8), 2799-2803.
- Yakout, A.A., El-Sokkary, R.H., Shreadah, M.A., Abdel Hamid, O.G. (2016). Removal of Cd(II) and Pb(II) from wastewater by using triethylenetetramine functionalized grafted cellulose acetate-manganese dioxide composite. *Carbohydr. Polym.*, 148, 406-414.
- Yu, K., Ho, J., McCandlish, E., Buckley, B., Patel, R., Li, Z., Shapley, N.C. (2013). Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. *Colloid Surface A*, 425, 31-41.
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X. (2009). Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *J. Hazard. Mater.*, 166(1), 109-116.
- Zafra-Stone, S., Bagchi, M., Preuss, H., Bagchi, D. (2007). Benefits of chromium (III) complexes in animal and human health. *The Nutritional Biochemistry of Chromium (III)*, 183-206.
- Zaib, M., Athar, M.M., Saeed, A., Farooq, U., Salman, M., Makshoof, M.N. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic biosorption studies of Hg (II) on red algal biomass of *Porphyridium cruentum*. *Green Chem. Lett. Rev.*, 9(4), 179-189.
- Zhang, J.-W., Bi, F.-Z., Wang, Q.-J., Wang, W.-L., Liu, B., Lutts, S., Han, R.-M. (2018). Characteristics and influencing factors of cadmium biosorption by the stem powder of the invasive plant species *Solidago canadensis*. *Ecol. Eng.*, 121, 12-18.
- Zhang, X., Lin, X., He, Y., Chen, Y., Luo, X., Shang, R. (2019). Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment. *Int. J. Biol. Macromol.*, 124, 418-428.

- Zhou, Y.-T., Nie, H.-L., Branford-White, C., He, Z.-Y., Zhu, L.-M. (2009). Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. *J. Colloid Interf. Sci.*, 330(1), 29-37.
- Zinkus, G.A., Byers, W.D., Doerr, W.W. (1998). Identify appropriate water reclamation technologies. *Chem. Eng. Progress Magazine*, May, 19-31.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba ALP ARICI

Yabancı Dil : İngilizce YÖKDİL: 67,50

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 11.03.1988

E-Posta : tugba.alp@dpu.edu.tr, tugbaalp88@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2012, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı, Doktora.
- 2013-2014, Anadolu Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon.
- 2010-2012, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Bilim Dalı, Yüksek Lisans.
- 2006-2010, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Lisans.
- 2016, Öğretim Görevlisi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Emet Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Programı.

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Başaran, E., Alp Arıcı, T., Özcan, A., Gök, Ö. and Özcan, A.S. (2019). Effects of different parameters on the synthesis of silica aerogel microspheres in supercritical CO₂ and their potential use as an adsorbent. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 89 (2), 458-472.
- Alp Arıcı, T., Metinoğlu Örum, S., Süzen Demircioğlu, Y., Özcan, A. and Özcan, A.S. (2018). Assessment of adsorption properties of inorganic-organic hybrid cyclomatrix type polyphosphazene microspheres for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 193, 721-730.
- Tunalı Akar. S., Alp, T. and Yilmazer, D. (2013). Enhanced adsorption of Acid Red 88 by an excellent adsorbent prepared from alunite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 293–304.
- Tunali Akar, S., Arslan, D. and Alp, T., (2012). Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate anchored *Symphoricarpus albus* biomass for lead(II) removal: Batch and column biosorption study. *J. Hazard. Mater.*, 227, 107-117.

- Tunali Akar, S., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D. and Akar, T., (2012). Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism analysis, *Chem. Eng. J.*, 185, 82-90.
- 2016, Uluslararası Sözlü Bildiri, XXII. Bratislava International Conference on Macromolecules, Süzen, Y., Metinoğlu, S., Alp, T. and Özcan, A. S. Novel inorganic and organic hybrid polycyclotriphosphazene-co-4,4'-diaminodiphenyl methane microspheres and their adsorption ability., Slovakia.
- 2015, Uluslararası Poster Bildiri, 1st International Conference on Green Chemistry and Sustainable Technologies, Başaran, E., Alp, T., Gök, Ö., Özcan, A. and Özcan A.S. Dye removal from aqueous solutions by silica microparticles prepared in supercritical CO₂, Çeşme/İzmir.
- 2015, Uluslararası Poster Bildiri, 5th International Conference on Colloids, Alp, T., Gök, Ö., Özcan, A. and Özcan, A.S. Modified *Isatis tinctoria* as an effective biosorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solutions., Amsterdam/The Netherlands.
- 2015, Uluslararası Poster Bildiri, 5th International Conference on Colloids, Alp, T., Gök, Ö., Özcan, A. and Özcan, A.S., Solid phase extraction of lead (II) ion by using new type synthetic silica microbeads from aqueous solutions., Amsterdam/The Netherlands.
- 2016, Ulusal Poster Bildiri, 28th Ulusal Kimya Kongresi, Alp, T., Gök, Ö., Özcan, A. and Özcan, A.S. Biosorption capability of *Isatis tinctoria* for the removal of Pb(II) and Cd(II) ions, Mersin.
- 2015, Ulusal Poster Bildiri, 27th Ulusal Kimya Kongresi, Başaran, E., Alp Arıcı, T., Ozcan, A., Gök, Ö. and Ozcan, A.S. Silika mikrokürelerin süperkritik CO₂ ortamında hazırlanması ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması, Çanakkale.
- 2010, Ulusal Poster Bildiri, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Akar, T., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D. ve Tunalı Akar, S., *Cucumis melo*'dan elde edilen biyokütle ile Pb²⁺ giderimi için biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu, Zonguldak.
- 2010, Ulusal Poster Bildiri, XXII. Ulusal Biyokimya Kongresi, Akar, T., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., Tunalı Akar, S., *Cucumis melo*'dan elde edilen biyosorbent üzerine Pb²⁺ biyosorpsiyonunun kinetik ve izoterm çalışmaları, Eskişehir.

Ödülleri:

- 2015, Çevre dostu teknolojiler, Poster İkinciliği, 27th Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale.
- 2010, Kimya Bölüm Üçüncülüğü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

