

**SULU ÇÖZELTİ ve DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN Cr⁺⁶ İYONUNUN
AKTİF ÇAMUR BİYOKÜTLESİ İLE BİYOSORPSİYONU**

Aziz ŞENCAN

**Yüksek Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2006**

T.C
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİ ve DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN Cr⁺⁶ İYONUNUN
AKTİF ÇAMUR BİYOKÜTLESİ İLE BİYOSORPSİYONU

Aziz ŞENCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Mustafa CENGİZ

Üye : Yard.Doç.Dr. H. Cahit SEVİNDİR

Üye : Yard.Doç.Dr. Mehmet KILIÇ

ONAY

Bu tez 24/01/2006 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda, yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../2006

Prof.Dr Çiğdem SAVAŞKAN

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1 GİRİŞ.....	1
2 LİTERATÜR BİLGİSİ.....	5
2.1. Krom.....	5
2.1.1 Krom Toksisitesi.....	6
2.1.2 İnsanlarda Krom Toksisitesi	7
2.1.3 Mikroorganizmalarda Krom Toksisitesi	7
2.1.4. Bitkilerde Krom Toksisitesi Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.1.5 Krom Standartları	8
2.1.6 Krom Giderim Yöntemleri.....	8
2.2 Biyosorpsiyon	9
2.2.1 Ağır Metallerin Canlı Mikroorganizmalar İle Etkileşimi	9
2.2.2 Biyosorpsiyon Teorisi ve Mekanizmaları	11
2.2.3 Metal İyonlarının Aktif Olmayan veya Ölü Biyomas Tarafından Biyosorpsiyonu.....	14
2.2.4 Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
2.3 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Proseslerinin Teorisi	22
2.3.1 Adsorpsiyon Teorisi.....	22
2.3.2 Adsorpsiyon Kinetikleri	25
2.3.3 Adsorpsiyon İzotermi	28
2.3.3.1 İzoterm Verilerinin Kullanımı	35
2.4 Çalışma Gerekçesi	36
3 MATERYAL VE METOT	39
3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar, Çalışmada Yapılan Deneyler	39
3.2 Deneysel Çalışmalar	41

3.3	Denge Süresi ve Konsantrasyonunu Belirlemek için Yapılan Çalışmalar ..	41
3.4	Optimum pH Değerini Belirlemek için Yapılan Çalışmalar.....	42
3.5	Kinetik ve İzoterm Çalışmaları	42
3.6	Biyosorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi.....	43
3.7	Deri Atıksuyu İle Yapılan Cr(VI) Biyosorpsiyon Çalışmaları	43
4	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1	Denge Zamanının Belirlenmesi.....	45
4.2	pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi.....	47
4.3	Optimum Doz Belirleme Çalışmaları.....	49
4.4	Kesikli Kinetik Çalışmaları.....	50
4.4.1	Sıcaklığın Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi	53
4.4.2	Başlangıç Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi	56
4.5	Kesikli İzoterm Testleri	61
4.6	Izoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı	65
4.7	İnaktif Hale Getirilmiş Aktif Çamur Biyoması Kullanılarak Deri Atıksuyundan Krom(VI) İyonunun Giderim Çalışmaları.....	65
4.8	Biyosorpsiyon Mekanizmasını Belirleme Çalışmaları	66
5	SONUÇ	68
6	KAYNAKLAR.....	71
	ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET**Sulu Çözeltiler ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr⁺⁶ İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi İle Biyosorpsiyonu**

Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için kullanılan iyon değişimi, çökeltim, elektrokimyasal ve membran prosesleri, aktif karbon adsorpsiyonu, buharlaştırma ve solvent ekstraksiyon metotları gibi konvansiyonel yöntemler yüksek ilk yatırım ve işletim maliyetlerine sahiptirler. Ayrıca fizikokimyasal yolla yapılan arıtma işlemleri sonucunda çevre için zararlı ikincil kirleticiler ortaya çıkmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ağır metalleri atıksudan uzaklaştırmak için son zamanlarda biyosorpsiyon prosesleri geliştirme çalışmalarına hız verilmiştir. Biyosorpsiyon prosesleri; ölü biyolojik madde kullanılarak atıksuda bulunan ağır metallerin adsorbe edilmesi işlemidir. Bu proseslerde uygun biyomas kullanılması durumunda yukarıda belirtilen diğer yöntemlerden daha ucuz bir prosesdir. Ayrıca işletimi bu proseslere göre daha kolaydır.

Literatürde pek çok çalışmada ölü bakteri, mantar ve alg yüzeyinde ağır metallerin tutulduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada da çok sayıda bakteri, protozoa, mantar ve rotifer türlerini içeren aktif çamur biyomasının atıksuda bulunan ağır metalleri biyosorplama kapasitesinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda krom(VI) içeren çözeltiler kullanılmış ve biyomasın bu metalleri biyosorbe etmede başarılı oldukları optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta biyosorpsiyonun 2. derece kinetik ile açıklanabileceği ve izoterm verilerinin Freundlich ve Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen optimum şartlar altında deri endüstrisi atıksuyundan krom(VI) giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan biyosorpsiyon işlemi sonucunda deri endüstrisi atıksuyu çıkışında krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Dolayısı ile deri endüstrisi atıksuyundan krom(VI) yı uzaklaştırmada aktif çamur yi bir biyosorbenttir.

ANAHTAR KELİMELELER: Krom(VI), izoterm, kinetik, deri endüstrisi, biyosorpsiyon, IR.

ABSTRACT**Biosorption Of Cr⁺⁶ From Aqueous Solution and Tannery Effluents With Activated Sludge Biomass**

Conventional methods used for removing heavy metals from waste water such as ion change, sedimentation, electrochemical and membrane processes, active carbon absorption, vaporization and solvent extraction methods have high preliminary investment and operation costs. Furthermore, at the end of the physicochemical refinement processes, subsidiary pollutants which are harmful to the environment occur. Because of these reasons, bio sorption processes improvement studies have been speeded up. Bio sorption processes are the methods that are used for absorbing heavy metals from waste water by using biological substances. Using proper biomass is a cheaper process than those mentioned above. Moreover, the operation is easier than these processes.

In literature, in many studies, it was determined that heavy metals were held on the surface of the dead bacteria, fungi and alga. In this study, it was also aimed to find out the capacity of bio sorption heavy metals found in waste water by active mud biomass which contains a number of bacteria, protozoa, fungi and rotifer kinds. In this extent, the solutions which include chrome (VI) are used and optimum conditions on which biomass is successful in bio sorption these metals. And for the bio sorption process, kinetics and isotherm studies were also conducted. Finally, it was determined that bio sorption can be explained with second degree kinetic and isotherm datum is compatible with Freundlich and Langmuir's isotherm modal.

According to the optimum conditions which were obtained from this study, studies of removing chrome (VI) from the waste water of the leather industry were carried out. After the bio sorption process, chrome (VI) concentration was not seen in the waste water of the leather industry. Consequently, active sludge is a good biosorbent for removing chrome (VI) from the waste water of the leather industry.

KEY WORDS: Chrome (VI), Isotherm, Kinetic, Leather Industry, Biosorption, IR.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, gerek teorik ve gerekse deneysel alışmalarda yon gosteren ve yardımlarını esirgemeyen, tezimin her aşamasında gosterdiği yakın alaka sebebiyle tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Cahit Sevindir'e Őukranlarımı arz ederim.

Deneysel çalışmaların yurütulmesi esnasında sağladıkları katkılar dolayısıyla evre Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanlarına, tez çalışmalarım esnasında teorik ve deneysel aşamalarda ve yazım aşamasında desteğini hep hissetiğim ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kılıç ve ailesine çok teşekkür ederim.

Aktif amur biyomasının spektral analizlerinin yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Uzm. Kimyager Mustafa KARABOYACI'ya ve tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan Nuri Öztürk'e teŐekkürü bir borç bilirim.

Aziz ŞENCAN

SİMGELER DİZİNİ

k_1	: Lagergren hız sabiti, saat ⁻¹
q_e	: Denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, mg/g
q_t	: Herhangi verilen bir t zamanında adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, mg/g
K'	: İkinci derece reaksiyon hız sabiti, g.mg ⁻¹ .saat ⁻¹
Q_t	: Adsorplanan maddenin miktarı, mol/g
K	: Adsorplayan malzemede bulunan gözenekler içine taşınım hız sabiti
t	: Süre, saat
b	: Sorbentin tutabileceği maksimum madde miktarını veren Langmuir izoterm sabiti, mg/g
a	: Adsorplayan ve adsorplanan arasındaki yatkinlık ile ilgili Langmuir sabiti
C	: Çözeltide arta kalan madde konsantrasyonu, mg/l
x	: Adsorbe olan madde miktarı, mg
m	: Adsorplayan maddenin miktarı, mg
R	: Ayırma faktörü
C_0	: Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu, mg/l
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
n	: Freundlich izoterm sabiti
A	: Çözelti ve adsorplayan madde yüzeyi arasındaki enerji etkileşim sabiti
x_m	: Birinci tabakayı tam olarak oluşturmak için adsorbe olan madde miktarı, mg/g
C_s	: Çözeltideki adsorblanan maddenin doyunluk konsantrasyonu, mg/l
X	: Tutulan madde konsantrasyonu, mg/l
X_m	: Adsorplayan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesi,mg/g
β	: Sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit
ε	: Polayni potansiyeli
R	: Gaz sabiti, kJ/mol
T	: Mutlak sıcaklık, °K
E_s	: Sorpsiyon enerjisi, kJ/mol
V	: Çözeltinin hacmi (Litre)

- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat (g/l)
- W : Adsorban miktarı (gram)
- Q_0 : Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
- Q_1 : Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
- P_e : Peclet sayısı
- x_e^2/r : Kovalent indeksi
- PS : Polistiren
- d/d : devir/dakika
- EPS : Ekstra polimer substrat
- k_2 : 2. derece kinetik sabiti, $g \cdot mg^{-1} \cdot saat^{-1}$
- R^2 : Regrasyon katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Ağır metal iyonları ile mikroorganizmaların etkileşimi.....	11
Şekil 2.2	Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	29
Şekil 2.3	Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı.....	30
Şekil 2.4	Langmuir izotermi.	31
Şekil 2.5	Freundlich izotermi.	32
Şekil 2.6	BET izotermi.	34
Şekil 4.1	Cr^{+6} için biyosorpsiyon denge zamanını belirleme çalışmaları.	46
Şekil 4.2	Krom(VI) biyosorpsiyonunun pH değeri ile değişimi.	48
Şekil 4.3	Biyomas miktarı ile konsantrasyon değişimi.....	49
Şekil 4.4	Krom(VI) için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi.....	52
Şekil 4.5	Krom(VI) için 1. derece kinetik grafiği.....	52
Şekil 4.6	Krom(VI) için 2. derece kinetik grafiği.....	52
Şekil 4.7	Krom(VI) kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	55
Şekil 4.8	Krom(VI) için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	55
Şekil 4.9	Krom(VI) için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	55
Şekil 4.10	Başlangıç konsantrasyonunun krom(VI) kinetiğine etkisi.....	58
Şekil 4.11	Başlangıç konsantrasyonu ile biyosorpsiyon veriminin değişimi.....	58
Şekil 4.12	Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. Derece reaksiyon kinetiği.....	58
Şekil 4.13	Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği.....	59
Şekil 4.14	Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim.....	62
Şekil 4.15	Biyomas miktarındaki artış ile sistem verimindeki değişim.....	63
Şekil 4.16	Krom(VI) biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanması.....	63
Şekil 4.17	Krom(VI) biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması.....	63
Şekil 4.18	Ham çamurun IR spektrumu.....	66
Şekil 4.19	Krom(VI) yüklü çamurun IR spektrumu.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Türkiye için içme suyu standardı	2
Çizelge 1.2	Sulama suyu için müsaade edilebilecek değerler	3
Çizelge 2.1	Krom(VI) için bazı standartlar	8
Çizelge 2.2	Atıksulardan metal giderim teknolojileri.....	9
Çizelge 2.3	Literatürde gerçekleştirilmiş biyosorpsiyon çalışmaları	15
Çizelge 3.1	Deri atıksuyu özellikleri	44
Çizelge 4.1	Krom(VI) için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar	46
Çizelge 4.2	Krom(VI) biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi	48
Çizelge 4.3	Krom(VI) için yapılan izoterm testleri sonuçları	49
Çizelge 4.4	Krom(VI) için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler	51
Çizelge 4.5	Krom(VI) için 1 ve 2. derece kinetik model sabitleri ve regresyon ...	53
Çizelge 4.6	Krom(VI) için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi	54
Çizelge 4.7	Krom(VI) için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim.....	56
Çizelge 4.8	Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan kinetik çalışmaları	57
Çizelge 4.9	Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişim.	60
Çizelge 4.10	Krom(VI) için yapılan izoterm testleri sonuçları	62
Çizelge 4.11	Krom(VI) için sıcaklık ile kinetik parametrelerdeki değişim.....	64

1. GİRİŞ

Suda bulunabilecek her türlü madde belli konsantrasyonlar üzerindeki değerlerde insan ve çevre sağlığı için tehlike arz etmektedir. Toksik özelliğe sahip maddeler düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere neden olabilirler. Eser miktarda bile sakıncalı olan bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, Pb, As, Be, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni, Se, T, Zn gibi elementler oluşturur. Ağır metaller, canlıların bünyelerinde birikerek besin zincirine katılırlar. Dolayısı ile bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla artırmaktadır. Bu yüzden ağır metal içeren endüstriyel atıksuların, alıcı ortamlara deşarjlarından önce artırılması, ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması açısından önemlidir.

İnsanların ihtiyaçlarının artması ile bağlantılı olarak sanayileşmedeki gelişmeler, atıksu miktarını ve ağır metal yükünü artırmıştır. Madencilik, metal sanayi, petrol rafinerileri, deri sanayi, televizyon tüpü imal eden endüstriler ve fotoğraf stüdyoları ağır metal kirliliğine katkıda bulunan başlıca kaynaklardan bazılarıdır (Beszedits, 1983). Bunların yanı sıra evsel atıksular, deponi alanları sızıntı suları, tarım arazilerinin yağış ile yıkanması ve asit yağmurları da atıksulardaki ağır metal konsantrasyonlarında artışa neden olmaktadır (Aksu ve Kutsal, 1990). Kurşun, kadmiyum, nikel, cıva ve çinko, krom atıksularda karşılaşılan yaygın ağır metallerdir. Ağır metallerin konsantrasyonları, atıksuyun kaynağına göre farklılık gösterir.

Bazı ağır metaller ise insan ve canlılar için nütriyent olarak gereklidir. Bu yüzden, pek çok ülke içme suyu standartlarını belirlemiş; içme suyu kaynaklarının kirlenmemesi için de endüstriyel atıksuların deşarjı hususunda yönetmelikler geliştirmiştir. Ülkemizde de içme suyu ve atıksular için bu tip yönetmelikler geliştirilmiş olup içme suyu için hazırlanmış olan standart değerler Çizelge 1.1'de verilmiştir. Çizelge 1.2'de ise ağır metallerin sulama suyunda müsade edilebilir konsantrasyonları belirtilmiştir.

Açıklama [mk1]: Beszedits, S. 1983. Heavy Metals Removal From Wastewaters. Engineering Digest. March, 18-25.

Açıklama [mk2]: Aksu, Z., Kutsal, T. 1990. A Comparative Study For Biosorption Characteristics Of Heavy Metals Ions With *C. vulgaris*. Environmental Technology. 11, 979-987.

Çizelge 1.1. Türkiye için içme suyu standardı (TS 266, 1997)

Madde İsmi	Müsaade Edilen Değer	Maksimum Değer
1. Zehirli Maddeler		
Kurşun (Pb)	–	0.05 mg/l
Selenyum (Se)	–	0.01 mg/l
Arsenik (As)	–	0.05 mg/l
Krom ⁺⁶ (Cr ⁺⁶)	–	0.05 mg/l
Siyanür (CN ⁻)	–	0.2 mg/l
Kadmiyum (Cd)	–	0.01 mg/l
2. Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
Florür (F ⁻)	1 mg/l	1.5 mg/l
Nitrat (NO ₃ ⁻)	–	45 mg/l
3. İçilebilme Özelliğine Etki Yapan Maddeler		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklık	5 birim	25 birim
Koku ve tat	Kokusuz normal	Kokusuz normal
Buharlaştırma kalıntısı	500 mg/l	1500 mg/l
Demir (Fe)	0.3 mg/l	1.0 mg/l
Mangan (Mn)	0.1 mg/l	0.5 mg/l
Bakır (Cu)	1.0 mg/l	1.5 mg/l
Çinko (Zn)	5.0 mg/l	15.0 mg/l
Kalsiyum (Ca)	75 mg/l	200 mg/l
Magnezyum (Mg)	50 mg/l	150 mg/l
Sülfat (SO ₄)	200 mg/l	400 mg/l
Klorür (Cl)	200 mg/l	400 mg/l
pH	7 – 8.5	6.5 – 9.2
Bakiye klor	0.1 mg/l	0.5 mg/l
Fenolik maddeler	–	0.002 mg/l
Alkali benzil sülfonat	0.5 mg/l	1.0 mg/l
Mg + Na ₂ SO ₄	500 mg/l	1000 mg/l
4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler		
Toplam organik madde	3.5 mg/l	–
Nitrit	–	–
Amonyak	–	–

Açıklama [mk3]: Eroğlu, V. (1995). Su Tasfiyesi. İTÜ İnşaat Fak. Matbaası. 312s. İstanbul.

Çizelge 1.2. Sulama suyu için müsaade edilebilecek değerler (Uslu ve Türkman, 1987)

Elementler	Sürekli kullanım için (g/m ³)	Kısa süreli kullanım ve ince danecikli zemin için (g/m ³)
Alüminyum	1.0	20.0
Arsenik	1.0	10.0
Bakır	0.1	5.0
Berilyum	0.5	1.0
Bor	0.75	2.0
Kadmiyum	0.005	0.05
Krom	5.0	20.0
Kobalt	0.2	10.0
Kurşun	5.0	20.0
Lityum	5.0	5.0
Manganez	2.0	20.0
Molibden	0.005	0.05
Nikel	0.5	2.0
Selenyum	0.05	0.05
Vanadyum	10.0	10.0
Çinko	5.0	5.0

Krom(VI) yı atıksulardan uzaklaştırmak için kullanılan iyon değişimi, çökeltim, elektrokimyasal ve membran prosesleri, aktif karbon adsorpsiyonu, buharlaştırma ve solvent ekstraksiyon metotları gibi konvansiyonel yöntemler yüksek ilk yatırım ve işletim maliyetlerine sahiptirler. Bu yüzden ağır metalleri atıksudan uzaklaştırmak için son zamanlarda biyosorpsiyon prosesleri geliştirme çalışmalarına hız verilmiştir. Biyosorpsiyon prosesleri; ölü biyolojik madde kullanılarak atıksuda bulunan ağır metallerin adsorbe edilmesi işlemidir. Bu proseslerde uygun biyomas kullanılması durumunda yukarıda belirtilen diğer yöntemlerden daha ucuz bir prosestir. Ayrıca işletimi bu proseslere göre daha kolaydır.

Aktif çamur bazı endüstriyel ve evsel atıksuların arıtılmasında en çok kullanılan arıtma prosesidir. Arıtma sonucu fazla çamur sistemden atılır. Atılan bu çamur bol miktarda bakteri ve protozoa içerir. Bakterilerin hücre duvarlarında karboksil, asidik polisakkaritler, lipidler ve amino asitler gibi değişik organik bileşikler mevcuttur. Literatürde belirtildiği üzere, bu organik maddeler ağır metallerin biyosorpsiyonunda

etkin rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra aktif çamurdan izole edilen bazı bakterilerin ağır metalleri biosorbe ettiği gözlemlenmiştir. Protozoalar ise nispeten büyük, hareketli ve tek hücreli ökaryotik canlıdır. Lipit ve protein içeren ince bir zara sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı biyosorpsiyon sürecinde yer alabilirler (Aksu vd, 2002).

Bu tez çalışmasında, mikroorganizma yönünden zengin bir içeriğe sahip olan aktif çamur krom(VI) iyonunu atıksudan uzaklaştırmak için biyosorbent olarak kullanılmış ve bu biyomasın atıksu ortamlarında ağır metal uzaklaştırma kapasitesi ile birlikte biyosorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda ilk önce sentetik olarak hazırlanan krom(VI) çözeltisinden krom(VI) uzaklaştırılmış ve bu sırada uzaklaştırma için gerekli optimum şartlar belirlenmiştir. Daha sonra çalışmalar deri endüstrisi atıksuyunda krom(VI) iyonunu uzaklaştırmaya odaklanmıştır. Sentetik çözeltiler ile yapılan çalışmalarda elde edilen optimum şartlardan (sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozu, pH) faydalanılarak deri endüstrisi atıksuyundan krom(VI) iyonu uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda biyosorbent olarak kullanılan aktif çamur biyoması Isparta Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Biyolojik Havalandırma Havuzundan alınmıştır.

Açıklama [4]: Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38, 175-186.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Krom

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Kromun pek çok oksidasyon basamağı bulunmasına rağmen en stabil ve en bilinen formu Cr^{3+} ve Cr^{6+} 'dır. Cr^{3+} ve Cr^{6+} çok değişik kimyasal özellik gösterirler. Cr^{6+} kromat (CrO_4^{2-}) veya dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) halinde bulunur (McGrath ve Smith, 1990). Cr^{3+} , oksit, hidroksit veya sülfat halindeyken daha az kararlıdır ve toprak ve aquatik çevrede organik maddeye bağlı olarak bulunur. Cr^{6+} kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde muhteviyatında Cr^{3+} 'e indirgenir; bu dönüşüm asidik çevrede, örneğin asidik toprakta çok daha hızlı olmaktadır (McGrath ve Smith, 1990). Bununla birlikte, yüksek miktarda Cr^{6+} , çevrenin indirgeme kapasitesini aşar ve böylece kirletici olmayı sürdürür. Cr^{3+} ayrıca fazla oksijen olması durumunda daha toksik form olan Cr^{6+} 'ya dönüşebilir (Vajpayee vd., 1999; Carlos vd., 2001)

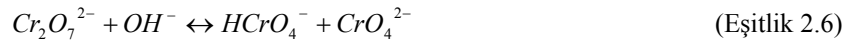
Farklı pH değerlerinde krom dengesi değişmektedir;



Asidik solüsyonlarda denge;



Alkali pH'larda denge;



Krom dünya rezervleri bakımından yedinci, yer kabuğunda ise 21. sıradadır (McGrath ve Smith, 1990). Yer kabuğundaki miktarı 100 – 300 $\mu\text{g/g}$ arasındadır. Toprakta ise

5-3000 µg/g bulunur (Shewry ve Peterson, 1976). Dünyada krom üretimi yılda yaklaşık 10^7 tondur; bunun %60-70'i metal alaşımlarında (paslanmaz çelik), %15'i kimyasal endüstriyel proseslerinde (dericilik, elektro kaplama) kullanılmaktadır. (McGrath ve Smith, 1990; Stern, 1982; Papp, 1985). Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşmektedir. (Khasim vd., 1989; Armienta-Hernandez vd., 1995). Kirlenmemiş tatlı sularda krom konsantrasyonu 0,1 – 0,5 ppm arasında, okyanuslarda 0,0016 – 0,05 ppm arasında (De Filippis ve Pallaghy, 1994), kağıt endüstrisi çıkış sularında ise 80 ppm civarındadır (Carlos vd., 2001)

Kromun yaygın olarak kullanıldığı; metal kaplama, deri, tekstil kumaş boyası vb. sanayilerinde krom içeren atıksular oluşur. Metal kaplama sanayiinde artılmamış atıksular yaklaşık 100 mg/l Cr^{6+} içerirler ki bu da izin verilen limit olan 0,05-1 mg/l'den oldukça fazladır (Arora ve Pandey, 1984; Thyagarajan, 1992; Sudha, 2000).

2.1.1. Krom Toksisitesi

Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişir; Cr^{6+} çoğu organizmalar için oldukça toksikken Cr^{3+} hemen hemen zararsızdır (Wong ve Trevors, 1988; Katz ve Salem, 1993). Krom toksisitesi Cr^{6+} 'nın daha düşük oksidasyon kademelerine indirgenmesi ile ilişkilidir. Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi, pek çok biyolojik sistemde açıklanmıştır; Cr^{5+} 'in geçici oluşumu, krom toksisitesinde en muhtemel mekanizmadır (Kawanishi vd., 1986). Cr^{6+} 'dan Cr^{5+} komplekslerinin oluşumu NAD(P)H, FADH₂, çeşitli pentozlar gibi fizikolojik indirgenme araçları ile oluşurlar (Shi ve Dalal, 1990a,b). Bu kompleksler H₂O₂ ile reaksiyona girerek önemli miktarda OH radikalleri oluştururlar. ·OH radikalleri diğer toksik etkilerinin yanında DNA'da değişikliklere neden olabilmektedir (Shi ve Dalal, 1990; Carlos vd., 2001).

Hücre içi kromat indirgeyici araçlar ayrıca C ve B₁₂ vitaminleri ve mitokondrinin solunum zinciridir (Alcedo ve Wetterhahn, 1990). Hücre içindeki Cr^{3+} , DNA fosfat

grupları tarafından alındığında mutojenik değişikliklere neden olabilir (Nishio ve Uyeki, 1985; Bridgewater vd., 1994). Kromun DNA üzerindeki hasarı özellikle gen üzerinde toksik etki göstermesidir. Cr^{3+} enzimlerin karboksil ve sülfidril grupları ile reaksiyona girerek yapı ve aktivitelerinde değişikliklere neden olabilir (Levis ve Bianchi, 1982). DNA polimeraz ve diğer enzimlerin aktivitelerinin modifikasyonu sonucunda magnezyum iyonları ile Cr^{3+} yer değiştirebilir (Snow, 1994; Carlos vd., 2001).

2.1.2. İnsanlarda Krom Toksisitesi

Cr^{6+} mutojenik ve kanserejenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Sudha, 2000). Cr^{6+} ya maruz kalındığında, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere (Kaufman, 1970), mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir (Browning, 1969; Gupta, 2001).

2.1.3. Mikroorganizmalarda Krom Toksisitesi

Chlorella vulgaris gelişmesi 45-100 ppm Cr(III) veya Cr^{6+} 'dan etkilenmezken, 15 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda *Scenedesmus acutus*'da hiçbir gelişme meydana gelmez (Traviesco vd., 1999). Bununla birlikte Brady ve arkadaşları (1994) *Scenedesmus* ve *Selenastrum* alg kolonisi büyümesinin, 100 ppm Cr(III)'den etkilenmediğini ancak 100 ppm Cr^{6+} 'da büyümenin gerçekleşmediğini kaydetmişlerdir. Bu mekanizma alglerin kroma karşı farklı hassasiyetleri olduğunu açığa çıkarmaktadır.

Euglena gracilis'te Cr^{6+} varlığında lag büyüme safhası uzamış, Cr(III) varlığında büyüme hızı azalmıştır (Brochiero vd., 1984). Krom tarafından *Chlorella* (Wong ve Trevors, 1988) ve *Scenedesmus*'da (Corradi vd., 1995) fotosentezin engellendiği kaydedilmiştir (Carlos vd., 2001)

2.1.4. Bitkilerde Krom Toksisitesi

Cr⁶⁺ canlı hücrelere önemli hasarlar verirken Cr(III) daha az toksiktir çünkü düşük çözünürlüğü sayesinde yer altı sularına filtrelenmez ve bitkiler tarafından alımı da olmaz. Bununla birlikte, bitkilerle çalışmalar göstermiştir ki Cr⁶⁺dan yüksek konsantrasyonlarda Cr(III) mevcudiyeti, canlı dokularında önemli problemlere neden olmuştur. Arpa fidelerinin 100 µM Cr(III) ile büyümeleri %40 oranında engellenirken aynı miktarda Cr⁶⁺da filizlerde %75, kökte %90 oranında engellenmiştir (Skeffington vd., 1976).

50 ppm Cr⁶⁺ya maruz kalan arpa bitkileri görünüşleri değişmesine rağmen canlı kalmışlardır; 100 ppm'e maruz kaldıklarında 2 günden sonra strese girmiş, 7-10'de tüm bitkiler ölmüştür (Carlos vd., 2001).

2.1.5. Krom Standartları

Cr⁶⁺ için uluslar arası çevre ile ilgili olan WHO, EPA ve Avrupa standartları doğal sularda maksimum 50 µg/l Cr⁶⁺ya izin vermişlerdir (Matis vd.; 2004). Ülkemiz için belirlenmiş olan değerler ise Çizelge 2.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Cr⁶⁺ için bazı standartlar

Cr ⁶⁺ (mg/l)	İçme- kullanma suyu (TS266 maks.)	Sulama suyu (SKKY Teknik Usuller Tebliği) (maks.)	Deri Endüstrisi Direkt Deşarjı (Resmi Gazete Sayı:25687)	
			Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
	0,01	0,1	0,5	0,3

0

2.1.6. Krom Giderim Yöntemleri

Cr⁶⁺ iyonunu atıksudan uzaklaştırmak için kullanılan konvansiyonel yöntemler Çizelge 2.2. de özetlenmiştir. Çizelge 2.2. de aynı zamanda bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları belirtilmiştir.

Bu arıtma proseslerinin uygulanması, teknik veya ekonomik zorluklar nedeniyle zaman zaman mümkün olmaz. Bu yüzden yeni teknolojilerin araştırılmasına

yöneltmiştir. Biyosorpsiyon bu yönelişin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Özellikle düşük konsantrasyona sahip atıksuların arıtılmasındaki başarısı ve ekonomik oluşu araştırmacıları bu konu üzerine yoğunlaşmaya itmiştir (Volesky, 1986; Veglio ve Beochini, 1997).

Çizelge 2.2. Atıksulardan metal giderim teknolojileri (İleri, 2000)

Metot	Dezavantajları	Avantajları
Kimyasal Çökelme	a. zor ayırım b. toksik çamur problemi c. çok etkili değil d. metal ve su geri kazanımına dikkat edilmez.	Kolay Nispeten ucuz
Elektrokimyasal arıtma	a.yüksek metal konsantrasyonları için uygulanması b.spesifik koşullara (girişim yapan bileşiklerin varlığı) karşı hassas olması c. yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti	Metal geri kazanımı
Ters osmoz	a.yüksek basınçta çalışması b. membran tıkanması c.pahalı	Çıkış suyu safır.(yeniden kullanılabilir.)
İyon değişimi	a.partiküllere karşı hassas b.reçinelerin pahalı olması	Etkili Metal geri kazanımı mümkün
Adsorpsiyon	a.bazı metaller için etkili olmaması	Konvansiyonel sorbent kullanımı

2.2. Biyosorpsiyon

2.2.1. Ağır Metallerin Canlı Mikroorganizmalar İle Etkileşimi

Ağır metaller, partiküler yapıda ve çözünmüş halde olmak üzere atıksuda iki farklı şekilde bulunabilirler. Çözünmüş haldeki ağır metaller, serbest metal iyonları veya kompleks iyonlar şeklinde bulunurlar. Partiküler yapıda olması halinde ise kolloidal ve bir askıdaki katı maddeye adsorplanmış halde bulunabilir.

Ağır metaller pek çok yolla mikroorganizmalar tarafından tutulabilirler. İlk aşamada ağır metal iyonları mikroorganizmanın dış yüzeyini teşkil eden hücre duvarı veya hücre zarında uygun bağlanma bölgelerinde bağlanarak tutulur. Bu pasif tutulma, biyolojik mekanizmadan bağımsızdır ve *biyosorpsiyon* olarak tanımlanır. Biyosorpsiyon biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen fiziko-kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşir

Mikroorganizmaların canlı olması durumunda bazı ağır metal iyonları hücre zarından geçerek hücre içerisine girebilirler. Bu metal tutma biçimine *hücre içi* veya *aktif yakalama* adı verilir. Aktif ve pasif tutmanın her ikisinin birlikte gerçekleştiği duruma *biyoakümüilasyon* denir. Bu nedenle ölü hücrelerle metal tutulmasında pasif tutulma; canlı hücreler ile metal tutulmasında ise pasif ve aktif tutulmanın her ikisi de söz konusudur (Shumate ve Strandberg, 1985).

Açıklama [.5]:

Shumate, S.E., Strandberg, G. W., (1985). Accumulation Of Metals By Microbial Cell. In Compherensive Biotechnology. 4, 235-240, New York.

Hücre yapısı üç temel kısımdan meydana gelir: Bunlar hücreyi çevreleyen hücre dışı besin maddeleri (ES), hücre zarı (HZ) ve hücre materyalidir (HI). Mikroorganizmalar bunun dışında hücreyi çevreleyen bir su sınır tabakasında sahiptir (Smith ve Vesilind, 1995). Şekil 2.1. ağır metal iyonlarıyla mikroorganizmanın etkileşimi gösterilmektedir. Şekil 2. 1'de, 1. yol ağır metal iyonunun mikroorganizmaya doğru ilk hareketini gösterir. Su sınır tabakasını geçen ağır metal, hücre dışı besin maddeleri ile etkileşecektir. 2. yol hücre dışı besin maddeleri tarafından alıkonulan ağır metalleri göstermektedir. Ağır metallerin hücre dışı besin maddeleri ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks bileşikler çökelerek mikroorganizmanın etrafından uzaklaşır. Bunlar HIE ile sembolize edilmiştir. hücre dışı besin maddelerinden geçen metal iyonları hücre zarı ile etkileşir. Bu etkileşim sonucu hücre yüzeyinde tutulan ağır metal ile hücre zarı etkileşimi HI ile temsil edilmektedir (3. yol). Karboksil, hidroksil, fosfat, amin ve amid gibi yüklü fonksiyonel gruplar hücre yüzeyi üzerinde ve hücre dışı besin maddeleri tarafından ağır metal iyonlarının tutulmasında önemli rol oynar (Gadd, 1988). Metal iyonlarının biyosorpsiyonu hücre dışı tutulma olan HI ve HIE yi içerir (Shumate ve Strandberg, 1985). Hücre içeriği tarafından ağır metallerin tutulması HIC ile belirtilir (4. yol). Hücre zarından içeriye geçen ağır metaller ya hücre metabolizmasında kullanılır yada hücre içinde bağlara

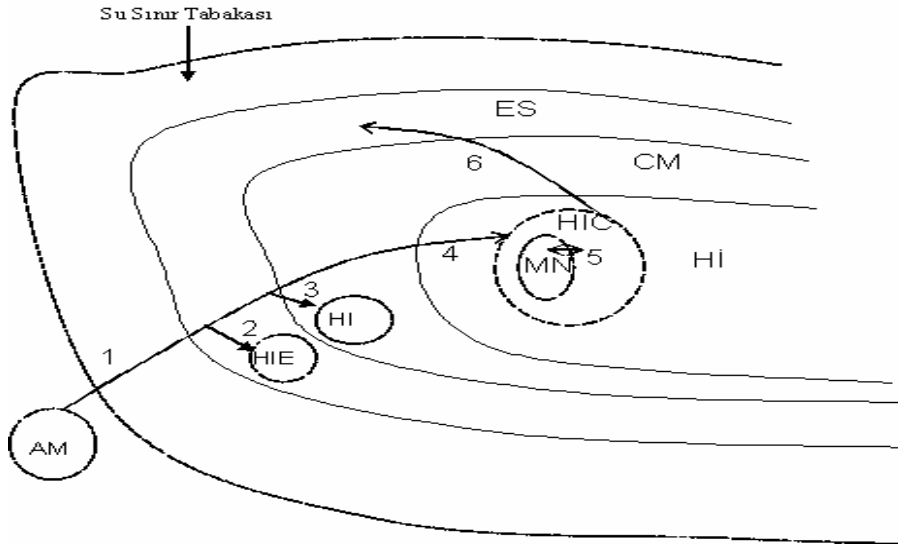
Açıklama [.6]:

Smith, J. K., Vesilind, P. A., (1995). Dilatometric Measurement Of Bound Water In Wastewater Sludge. Water Research. 29 2621-2626.

Açıklama [.7]:

Gadd, G. M., (1988). Accumulations Of Metals By Microorganisms And Algae. In Biotechnology – A Comprehensive Treatise. 8, 401-403, Weinheim.

tutunarak kompleks yapıda yer alırlar. 5. yol HIC ve MN (hücrenin metabolik olarak ihtiyaç duyduğu ağır metal miktarını temsil etmektedir) arasında metal iyonlarının dönüşümünü göstermektedir. Bir mikroorganizmanın elektronegatifliğindeki dengesizliğe, hücre materyali tarafından tutulan metaller sebebiyet verebilir. Hücre, potasyum veya hidrojen iyonlarını bünyesinden dışarıya atarak bu dengesizliği ortadan kaldırmaya çalışır. Bu durum şekil 2.1'de 6. yol ile gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Ağır metal iyonları ile mikroorganizmaların etkileşimi (Fuhrmann ve Rothstein, 1968)

Şekil 2.1'de AM(s); Ağır Metalleri, HIE; ES de alıkonan metalleri, HIM; Hücre zarının ile metallerin etkileşimini, HIC; Hücre materyali ile metallerin etkileşimini, HI; Hücre materyali, MN; mikrobiyal metabolizma için gerekli ağır metal, EPS; hücre dışı besin maddeleri, HZ; hücre zarını temsil etmektedir (Fuhrmann ve Rothstein, 1968).

Açıklama [8]:

Fuhrmann, R., Rothstein, A., (1968). The Transport Of Zn^{+2} , Co^{-2} And Ni^{+2} Into Yeast Cells. Biochemica Et Biophysica Acta. 163, 325-330.

2.2.2. Biyosorpsiyon Teorisi ve Mekanizmaları

Biyosorpsiyon prosesinin mekanizmaları iyon değişimi, jelaşma, koordinasyon, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve mikropresipitasyondur. Bu mekanizmalar,

biyomas metabolik olarak inaktif iken ve fiziko-kimyasal metotlarla öldürülmüş bile olsalar meydana gelir. Prosesin gerçekleşmesi için gerek aktif membran taşınım mekanizmasına ve gerekse metabolik bir enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Proseste fiziko-kimyasal süreçler baskındır (Guibal vd, 1992).

Canlı hücrelerle metallerin biyosorpsiyonunda hücre içi birikim ve hücre yüzey bileşiklerine metallerin bağlanması, iki temel mekanizma olarak bilinir. Hücre içi birikim veya metabolik prosesler, ortamdaki metallerin nispeten yüksek miktarlarının bir sonucudur. Bu proseslerin hızı yavaştır ve çoğu zaman çevresel şartlara ve nütriyentlere bağlıdır. Yüzey ve hücre duvarlarına bağlanma ise pasif bir prostedir: Canlı ve ölü biyomasın her ikisi üzerinde de gerçekleşir. Metabolik olmayan yüzeysel bağlanma çok hızlıdır. Genelde birkaç dakikadan daha az bir sürede gerçekleşir. Bu tip metal tutmada, hücre duvarlarında bulunan özel kimyasal bölgelerdeki iyon değişimi mekanizması baskındır. Canlı *Neocosmospora vasinfecta* ile çinko tutulması iki safhada gerçekleşir. Bu safhadalar hızlı gerçekleşen veya yüzeydeki negatif yüklerle gerçekleşen adsorpsiyon safhası ve oldukça yavaş bir safha olan stoplazma içinde taşınım safhasıdır (Paton ve Budd, 1972). Khalid vd. (1993) canlı *Trichoderma harzianum* ile uranyumun adsorpsiyonunun iki safhada gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Birinci safha hızlı fiziksel sorpsiyon, ikinci safha ise yapısal değişiklik ve dönüşümden ibaret olan tutulma sürecidir. Canlı *S. saccharomyces cerevisiae* mayası ile bakır biyosorpsiyonu iki safhadan oluşur. Bu iki safha ilk ve hızlı yüzeyde tutunmayı müteakip daha yavaş olan hücre içi tutulmayı kapsar. Hücre içi tutulma, toplam tutulmanın %23'ünü oluşturur (Huang vd, 1990). Muraleedharan ve Venkobachar (1994) *Genoderma lucidum* ile metal tutulmasının hücre duvarında ve muhtemelen temel etkileşim bölgeleri olan yapısal polisakkaritlerde gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Kiff ve Little (1986) canlı *A. oryzae* ile kadmiyumun biyosorpsiyonunun, yüzey adsorpsiyonu ve çok az miktarda da hücre içi birikimden ibaret olduğunu ifade etmişlerdir. Tsezos ve Volesky (1982a) ölü *R. arrhizus* ile toryum ve uranyumun biyosorpsiyonunda denge durumuna hızlı bir şekilde ulaşılmasında yüzeyde bağlanmanın önemli bir paya sahip olduğunu açıklamışlardır. Huang vd. (1990) bir ölü *Saccharomyces cerevisiae* maya türü üzerinde bakır biyosorpsiyonunu yüzeysel bağlanma ile gerçekleştiğini ileri

Açıklama [mk9]: Guibal, E. Roulph, C. Le Cloirec, P. 1992. Uranium Biosorption By A Filamentous Fungus *Mucor Meiji* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. Water Research. 26, 1139-1145.

Açıklama [.10]: Paton, W. H. N., Budd, K. (1972). Zinc Uptake *Neocosmospora vasinfecta*. Journal Of General Microbiology. 72, 173-184.

Açıklama [mk11]: Khalid, A. M., Shemsi, A. M., akhtar, K., Anwar, M. A., (1993). Uranium biosorption by *trichoderma harzianum* entrapped in polyster foam beads. Biohydrometallurgical tecnologies, the minerals, metals and materials society. 2, 309-317. New York.

Açıklama [mk12]: Huang, C., Morehart, A. L., (1990). The Removal Of Cu(II) From Dilute aqueous Solutions By *Saccharomyces Cerevisiae*. Water Research. 24, 433-439.

Açıklama [mk13]: Muraleedharan, T.R. Venkobachar, L.I. 1994. Further Insight Into The Mechanism Of Biosorption Of Heavy Metals By *Genoderma Lucidum*. Environmental Technology. 15, 1015-1027.

Açıklama [mk14]: Kiff, R. J., Little, D. R., (1986). Biosorption of heavy metals by immobilized fungal biomass. In immobilization of ions by biosorption. Ellis Hunt Publishers. 649s. Chichester.

Açıklama [mk15]: Tsezos, M. Volesky, B. 1982a. The Mechanism Of Uranium Biosorption By *Rhizopus arrhizus*. Biotechnology And Bioengineering. 24, 385-401.

Açıklama [mk16]: Huang, C. Huang, C.P., Morehart, A.L. 1990. The Removal Of Cu(II) From Dilute Aqweous Solutions By *Saccharomyces Cerevisiae*. Water Research. 24, 433-439.

sürmüşlerdir. Aynı hücrenin canlısı kullanılarak kurşun ve kadmiyumun biyosorpsiyonunun ise yüzeyde tutulma ile gerçekleştiğini gözlemişlerdir.

Ross ve Townsley (1986), *A. niger miselium* ve *P. spinulosum* türleri tarafından çinko, kadmiyum ve bakırın tutulmasının metabolik bir proses olmadığını ortaya koymuşlar ve metallerin yoğun olarak hücre dışında bağlandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca çok az sayıda metal iyonunun belli çevresel şartlarda hücre içerisine taşındığını belirtmişlerdir. *R. arrhizus* kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun, iyon yükü veya elektrostatik kuvvet ile ilişkili olduğu ve iyonik yarıçapın biyosorpsiyonu doğrusal olarak etkilediği görülmüştür (Tobin vd, 1984). *Penicillium* biyoması ile metallerin biyosorpsiyonu, iyonik çapla ters orantılıdır. İyonik çap arttıkça metalin biyosorpsiyon kapasitesinde azalma görülür (Galun vd, 1987). Kapoor vd. (1999), metal iyonlarının biyosorpsiyonunun metal iyonlarının kovalent indeksi ile (x_e^2/r) orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Kovalent indeksi büyük olan metallerin tutulma potansiyeli, indeksi küçük olanlara göre daha fazladır.

Açıklama [mk17]: Ross, I. S., Townsley, C. C., (1986). The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In immobilization of ions by biosorption. Ellis Hunt Publishers. 542s. Chichester.

Açıklama [mk18]: Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufeld, R.J. 1984. Uptake Of Metal Ions By Rhizopus arrhizus Biomass. Applied Environmental Microbiology. 47, 821-824.

Açıklama [mk19]: Galun, M., Galu, E., Siegel, B. Z., Keller, P., Lehr, H., Siegel, S. M., (1987). Removal Of Metal Ions From Aqueous Solutions By Penicillium Biomass: Kinetic And Uptake Parameters. Water, Soil, And Soil Pollution. 33, 359-371.

Açıklama [mk20]: Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. (1999). Removal Of Heavy Metals Using Fungus Aspergillus Niger. Bioresource Technology. 70, 95-104.

Hücre yüzeyi (veya hücre duvarı üzerinde) metal bağlama kapasitesine sahip özel bölgelerin bulunduğu bilinmektedir. Hücre öldüğü zaman hücre duvarları üzerinde daha fazla metal bağlama bölgeleri söz konusu olabilir. Bir biyolojik kütlede pek çok potansiyel bağlar içeren karboksilat, amin, fosfat, hidroksil, sülfhidril ve diğer fonksiyonel gruplar mevcuttur. Amin, fosfat, sülfhidril, karboksil veya hidroksil gruplarının metal iyonları adsorplaması için potansiyel adsorpsiyon bölgeleri oluşturdukları yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Gadd, 1990). Tobin vd. (1984), metal bağlanmasının değişik bölgelerde değişik oranlarda olduğunu ifade etmişlerdir. Her bir fonksiyonel grup farklı metalleri farklı oranlarda tutabilir. Biyoması oluşturan hücrelerin hücre zarı polimerik yapılar, protein, karbonhidrat, nükleik asit ve lipit içerir. Bu temel yapı elemanları bünyelerinde mevcut olan karboksilik, alifatik, aromatik ve amino gibi organik grupların ve hidroksil ve sülfat gibi inorganik grupların iyonlaşması sonucu negatif yüke sahip olurlar. Bux ve Kassin (1994), metal iyonlarının biyosorpsiyonu için temel itici gücün biyomasın sahip olduğu net negatif yükü olduğunu ve daha yüksek elektronegatifliğe sahip biyomasın ağır metaller için daha cezbedici ve uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yüzden pH

Açıklama [mk21]: Gadd, G. M., (1990). Biosorption. Journal Of Chemistry And Industry. 2nd July, 421-426.

Açıklama [.22]: Bux, F., kasan, H. C. (1994). Comparison Of Selected Methods For Relative Assessment Of Surface Charge On Waste Biomass. Water Science And Technology. 20, 73-76.

değerleri bu fonksiyonel grupların performansını etkilemektedir. *R. arrhizus* ile metal tutma çalışmalarında Tobin vd. (1984) pH değerlerinin 4 olması halinde aminlerin pozitif yüklü ve metal iyonları ile etkileşmediklerini gözlemişlerdir. pH 3'ün üzerinde olduğunda çoğu fosfat ve karboksilat grupları negatif yüklüdür. Bu gruplar pH 3'ün üzerinde olduğunda metal bağlamaya katkı sağlarlar. Hidroksil ve amin grupları, metal iyonları ile zayıf bağlar yaparlar ve zayıf bazlardır (Zhang vd, 1998).

Özel kimyasal bağlanma bölgelerinde metal bağlanması, iyon değiştirme prosesi ile gerçekleşir. Diğer bir ifade ile iyon değişimi, metal tutmada önemli bir mekanizmadır. *Ganoderma lucidum* türü üzerinde bakır biyosorplama sırasında kalsiyum ve hidrojen iyonları çözeltiye yayıldığı gözlenmiştir (Muraleedharan ve Venkobachar, 1994). Kapoor ve Viraraghavan (1998b) *A. niger* ile metal iyonlarının biyosorpsiyonunda ortama potasyum, kalsiyum, hidrojen ve magnezyum iyonları yayıldığını gözlemişlerdir. Bu olayında iyon değiştirme mekanizmasının bir kanıtı olduğunu belirtmişlerdir.

Aktif çamur prosesi, pekçok endüstriyel ve evsel atıksuların arıtılmasında en çok kullanılan biyolojik süreçtir. Arıtma sırasında oluşan fazla çamur sistemden belli aralıklar ile atılır. Atılan bu çamur bol miktarda mikroorganizma içerir ve biyosorbent olarak kullanılması uygundur. Atıksu arıtma sistemlerinde oluşan aktif çamur, büyük ölçüde bakteri ve protozoa içerir. Bakterilerin hücre duvarlarında karboksil, asidik polisakaritler, lipitler ve amino asitler gibi değişik organik bileşikler mevcuttur. Belirtildiği üzere bu organik maddeler ağır metallerin biyosorpsiyonunda etkin rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra aktif çamurdan izole edilen bazı bakteri türlerinin ağır metalleri yüksek düzeyde biyosorbe ettiği gözlemlenmiştir. Protozoalar ise nispeten büyük, hareketli ve tek hücreli gelişmiş canlılardır. Lipit ve protein içeren ince bir zara sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı biyosorpsiyon sürecinde görev alabilirler (Aksu vd, 2002).

2.2.3. Metal İyonlarının Aktif Olmayan veya Ölü Biyomas Tarafından Biyosorpsiyonu

Açıklama [23]: Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38,

Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. Environmental Technology. 17, 71-77

Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. Journal Of The Sanitary Engineering Division. 89, 31-59.

Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In Physicochemical Process For Water Quality Control. John Wiley and Sons Ins. 420s. New York.

Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T. (1966). Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 5, 212-223.

Benefeld, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment. Prentice-Hall. New Jersey.

Dubin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry. 550, 331-340.

Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). Unit Operation And Processes In Environmental Engineering, 2nd edition PWS, Boston.

Volesky, B., Prasetyo, I., (1994). Cadmium Removal In A Biosorption Column. Biotechnology And Bioengineering. 43, 1010-1015.

Levenspiel, O., (1972). Chemical reaction Engineering. Wiley. New York.

Liu, K.T., Webber, J.Jr. 1981. Characterization Of Mass Transfer Parameters For Adsorber Modeling And Design. Journal Of Water Pollution Control Federation. 53, 1542-1550. Weber, ve Crittenden, (1975). A Numeric Method for Design Of Adsorption Systems. Journal Of Water Pollution Control Federation. 47, 924-940.

Hill, C. G. J., (1977). An Introduction To Chemical Engineering Kinetics And reactor Design. Wiley 320s. New York

Guiball, E. Roulph, C. Le Cloirec, P. 1992. Uranium Biosorption By A Filamentous Fungus *Mucor Meihii* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. Water Research. 26, 1139-1145.

Ağır metallerin biyosorpsiyonu ölü ve canlı biyolojik kütlelerin her ikisi ile de gerçekleştirilebilir. Çizelge 2.3. de değişik mikroorganizmaların ağır metalleri tutma kapasitesini göstermektedir. Bir biyokütle bir metali tutması durumunda, sürecin hangi işletim koşullarında ve ön işlemden geçirme sonucu gerçekleştiği belirtilmelidir (Veglio ve Beolchini, 1997).

Açıklama [m24]: Veglio, F., Beolchini, F., (1997). Removal of Metals By Biosorption: A review. Hydrometallurgy. 44, 301-316.

Çizelge 2.3. Literatürde gerçekleştirilmiş biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997)

Metal	Biyosorbent materyal ^a	q _H ^b (mg/g)	İşletme şartları			
			pH	T C	C _e	Biyomas (g/l)
Krom ⁺³	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	10,6	5,5	30	0,5-52 (i)	3,5
Krom ⁺³	<i>Halimeda opuntia</i> (4)	40	4,1	26	n.a. ^d	n.a.
Krom ⁺⁶	Aktif çamur bakterileri (1)	24	1	25	15-200(e)	0,5
Krom ⁺⁶	<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	3	2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	4,5	1-2	25	25-400 (i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>saccharomyces cerevisiae</i> (3)	3	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Cklorella vulgaris</i> (4)	3,5	1-2	25	25-400 (i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Clodophara crispata</i> (4)	3	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Kobalt	<i>Arthrobacter simplex</i> (1)	11	6,5	30	2,5 (i)	0,15
Kobalt	<i>Pseudomonas saccharophilia</i> (1)	11	6,5	30	2,5(i)	0,15
Kobalt	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	1,2	5,8	30	0,6-60(i)	3,5
Kobalt	<i>Aspergillus niger</i> (2)	96	4-5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Kobalt	<i>Aspergillus niger</i> (2)	2,4	6,5	30	2,5(i)	0,15
Kobalt	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	2,9	6,5	30	2,5(i)	0,15
Kobalt	<i>Saccaromyces cerevisiae</i> (3)	5,8	6,5	30	2,5(i)	0,15
Kobalt	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	156	4-5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Nikel	Aktif çamur bakterileri (1)	37	5	25	15-200(e)	0,5
Nikel	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	6	n.a	22	0-12(i)	0,28
Nikel	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	0,8	5,9	30	0,6-60(i)	3,5
Nikel	<i>Arthrobacter sp</i> (1)	13	5-5,5	30	150 (e)	1,4
Nikel	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	18,7	6-7	n.a.	10-600(i)	3
Nikel	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	70	6	25	200 (e)	n.a.
Nikel	<i>Fucus vesiculosus</i> (4)	17	3,5	25	200 (e)	n.a.
Bakır	Aktif çamur bakterileri (1)	50	5	25	15-200(e)	0,5
Bakır	<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	270	5,5	n.a	0-500 (e)	0,83
Bakır	<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	29	4	25	25-125(i)	n.a.

Çizelge 2.3. devam

Bakır	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	25,4	n.a	22	0-13(i)	0,28
Bakır	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	9	5,5	30	0,6-65(i)	3,5
Bakır	<i>Arthrobacter sp</i> (1)	148	3,5-6	30	180 (e)	0,4
Bakır	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	3	5,5	25	10-50(e)	6,5
Bakır	<i>Aureobasidium pullulans</i> (2)	6	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Cladosporium lesinae</i> (2)	16	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Melanin of Aureobasidium pullulans</i>	9	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Melanin of Cladosporium lesinae</i>	25,4	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Aspergillus niger</i> (2)	4	5	n.a	5-100 (e)	n.a.
Bakır	<i>Ganoderma lucidum</i> (2)	24	5	n.a	5-50(e)	n.a.
Bakır	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	9,5	5,5	25	0,6-25 (i)	n.a.
Bakır	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3) (canlı)	0,8	4	25	3,2(i)	2
Bakır	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3) (cansız)	0,4	4	25	3,2(i)	2
Bakır	<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	42,9	4	25	10-260 (i)	n.a.
Çinko	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	8	n.a	22	0-13 (i)	0,28
Çinko	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	1,6	5,8	30	0,6-65 (i)	3,5
Çinko	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	13,5	6-7	n.a	10-600(i)	3
Çinko	<i>Rhizopus nigricans</i> (2)	14	n.a	n.a	5-200(e)	n.a.
Çinko	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	17	n.a	n.a	5-200(e)	n.a.
Çinko	<i>Aktif çamur</i>	138	6-8	20	25-450 (i)	0,38
Kadmiyum	<i>Alcaligenes sp.</i> (1)	10	4-8	25	10(i)	0,38
Kadmiyum	<i>Arthrobacter globiformis</i> (1)	0,2	7	20	1(i)	0,6
Kadmiyum	<i>Arthrobacter viscosus</i> (1)	1,4	7	20	1(i)	0,6
Kadmiyum	<i>Exopolisaccarides of Arthrobacter viscosus</i>	3,3	7	20	1(i)	0,6
Kadmiyum	<i>Gram pozitive bacteria</i> (1)	18,5	6,6	30	10(i)	0,2
Kadmiyum	<i>Gram negative bacteria</i> (1)	13,5	6,6	30	10(i)	0,2
Kadmiyum	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	3,4	6	30	1-110(i)	3,5
Kadmiyum	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	3,5	5,5	25	10-50(e)	6,5
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	26,8	6-7	n.a ^d	10-600(i)	3
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	25	3,5	26	10-400(e)	n.a.
Kadmiyum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	1	5	25	5,6(i)	2
Kadmiyum	<i>Sargassum natans</i> (4)	115	3,5	26	10-400(e)	n.a.
Kadmiyum	<i>Ascophylum nodosum</i> (4)	195	4,9	26	10-600(e)	2-5
Kadmiyum	<i>Ascophylum nodosum</i> (4)	125	3,5	26	10-600(e)	2-5
Gümtüş	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	38,6	6	30	1-100(i)	3,5

Çizelge 2.3. devam

Altın	<i>Aspergillus niger</i> (2)	200	2,5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Altın	<i>Sargassum natans</i> (4)	420	2,5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Kurşun	<i>Streptomyces longwoodensis</i> (1)	100	3	28	50-200(i)	0,3
Kurşun	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	36,5	6,1	30	2-207(i)	3,5
Kurşun	<i>Arthrobacter sp.</i> (1)	130	5-5,5	30	250(e)	1,4
Kurşun	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	5,5	5,5	25	10-50(e)	6,5
Kurşun	<i>Penicillium chrysogenum</i> (2)	116	4,5	23	2-20(e)	n.a.
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	75	3,5	26	10-300(e)	n.a.
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	55,6	5-7	n.a	10-600(i)	3
Kurşun	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	2,7	5	25	10,4(i)	2
Kurşun	<i>Sargassum natans</i> (4)	310	3,5	26	10-300(e)	n.a.
Kurşun	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	280	6	25	200(e)	n.a.
Kurşun	<i>Fucus vesiculosus</i> (4)	336	6	25	200(e)	n.a.
Toryum	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (1)	15	4,5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Saccharomyces niveus</i> (1)	34	4-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	22	2-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	162	0-1	25	100-700(e)	0,3-9
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	185	2-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	116	0-1	25	100-700(e)	1-13
Toryum	<i>Penicillium chrysogenum</i> (2)	150	4-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	116	0-1	25	100-700(e)	0,8-24
Uranyum	<i>Streptomyces niveus</i> (1)	40	4-5	23	50-1000(i)	n.a.

^a 1; bakteri, 2; mantar, 3; maya, 4; alg. ^b özgül yakalamanın deneysel olarak gözlemlendiği en yüksek değer. ^c i; başlangıç metal konsantrasyonu, e; metal denge konsantrasyonu, n.a.;belirlenemedi.

Belirli tipteki mikrobiyal kütle, fiziksel veya kimyasal metotlar ile metabolik olarak aktif olmayan hale getirilse hatta hayatsal faaliyetleri durdurulsa bile ağır metalleri pasif olarak bağlayabilir veya biriktirebilir. Aktif olmayan veya ölü mikroorganizmalar kolay depolanabilir ve ağır metallerin toksik etkisinden etkilenmezler. Bu mikrobiyal kütle patojenik türleri ihtiva etse bile, hayatsal faaliyetleri durdurulduğu için sağlığa olabilecek olumsuz etkileri ortadan kaldırılmış olur. Bunun yanı sıra ilave nütriye ihtiyacı duymayacaklar ve kullanıldıkları prosesin kontrolü daha kolay olacaktır. Ölü veya aktif olmayan biyolojik kütle kullanıldığı biyosorpsiyon prosesleri kolayca yenilenebilmekte ve bu mikrobiyal materyal tekrar tekrar kullanılabilir. Ayrıca bazı durumlarda yüksek tutma

kapasitesine sahip olurlar. Tüm bu avantajlarından dolayı, ölü veya aktif olmayan hale getirilmiş biyolojik kütle ağır metalleri çözeltilerden uzaklaştırmak, geri kazanmak ve konsantre hale getirmek için yüksek kapasiteli biyosorbent olarak değerlendirilirler (Brady vd, 1994a).

Açıklama [.25]: Brady, D., Stoll, A., Duncan, J. R., (1994). Biosorption Of Heavy Metals Cations By Non-viable Yeast Biomass. Environmental Technology. 15, 429-438.

Mameri vd. (1999), kesikli bir kapta *Streptomyces rimosus* türünün çinkoyu biyosorbe edebilme kapasitesini araştırmışlardır. İlk önce biyomas 60 °C'de 2 saat süre ile kurutulmuş ve sonuçta biyosorpsiyon dengesi 30 mg Zn/g biyomas olarak gözlenmiştir. Isı ile muamele edilmiş biyoması NaOH ile ek bir muameleye tutarak yapmış oldukları biyosorpsiyon çalışmalarında ise biyosorpsiyon dengesini 80 mg Zn²⁺/g olarak belirlemişlerdir. Aktif olmayan *Rhizopus arrhizus* türünün farklı metal iyonlarını adsorpladığı gözlenmiştir. Yakaladığı katyonlar La, Mn, Cu, Zn, Cd, Ba, Hg, Pb, U, ve Ag'dir. Bu katyonların tutulma miktarının iyonik çapa doğrudan bağımlı olduğu gözlenmiştir (Tobin vd, 1984). Huang vd. (1988), ölü mantar biyomasının kadmiyum tutma kapasitesinin, canlı mantarla aynı olduğunu ortaya koymuştur. Ross ve Townsley (1986), ölü *P.spinulosum* ve *A. niger* türlerinin çinko, kurşun ve bakırı tuttuğunu gözlemlemişlerdir. Bir fermentasyon endüstrisinden yan ürün olarak elde edilen ölü *Rhizopus nigricans* türünün kurşunun giderimi için etkin bir adsorplayıcı olduğunu görülmüştür (Zhang vd, 1998). (Senthilkumaar vd., 2000), bir meyve suyu fabrikasının portakal, elma ve ananas posalarının karışımından oluşan atıklarını Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ metallerini çözeltiden gidermek için çalışmalar yapmışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu her bir iyon için 20 mg/l olan bu çözeltilerde en yüksek giderim verimi pH'4 de gerçekleşmiştir. Bu pH değerinde elde edilen giderim değeri Hg²⁺ için %79, Pb²⁺ için %84, Cd²⁺ için %80, Cu²⁺ için %87, Zn²⁺ için %83 ve Ni²⁺ için %80 olarak tespit edildi.

Açıklama [.26]: 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 Research. 33/6, 1347-1354.

Açıklama [.27]: Tobin, J. M., Cooper, D. G. Neufeld, R. J., (1984). Uptake Of Metal Ions By Rhizopus Arrhizus Biomass. Applied Environmental Microbiology. 47, 821-824.

Açıklama [.28]: Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K., Huang, J. P., (1988). Water science And Technology. 20, 369-376.

Açıklama [.29]: Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. T., Chen, C. Z., (1998). Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living Rhizopus Nigricans. Water research. 32, 1437-1444.

Açıklama [.30]: Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., (2000). Biosorption Of Toxic Heavy Metals From Aqueous Solutions. Bioresource Technology. 75, 163-165.

Tobin ve Roux (1998) bir deri sanayi atıksuyundan krom gidermek için atık *Mucor meih* biyomasını kullanmışlar ve pH 4 ve 2 değerlerinde sorpsiyon seviyesini 0.7 ve 1.15 mmol/g olarak gözlemişlerdir. Bu değerlerin deri endüstrisi atıksuyundan krom gideriminde ticari güçlü asidik iyon değiştirme reçinelerinin kullanılması ile elde edilen değere çok yakın olduğunu ifade etmişlerdir. Isı ve ethanol ile muamele edilen

Açıklama [.31]: Tobin, J. M., Roux, J. C., (1998). *Mucor* Biosorption For Chromium Removal From Tanning Effluent. Water Research. 32, 1407-1416.

Saccharomyces cerevisia maya türünün, bakır gibi ağır metalleri adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Huang vd, 1990). Fourest vd. (1994), *Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* ve *Penicillium chrysogenum* gibi ölü biyomasın Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Ag^{2+} metal iyonlarına karşı bir yatınlığının olduğu ve kurşun için maksimum sorpsiyon kapasitesinin 200 mg/g olduğunu ifade etmişlerdir.

Aksu ve Akpınar (2000) kesikli işletilen bir sistemde kuru aerobik çamur ile Ni^{+2} iyonunu biyosorplama çalışmaları yapmışlar ve 168 mg/g lık bir denge konsantrasyonu gözlemişlerdir. Aynı araştırmacılar krom giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada anaerobik bakteri hücrelerinin Cr^{6+} tutma kapasitesinin yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Norton vd. (2004), belt filtreden çıkan çamur ile çinko giderimini test etmişler ve 36.8 mg/g biyomas lık biyosorpsiyon kapasitesi gözlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada optimum pH değerini 4 olarak belirlemişler ve karboksil fonksiyonel grubunun etkin rol oynadığını tespit etmişlerdir. Liu vd (2002), aerobik granüler çamur ile yapmış oldukları Cd^{+2} biyosorpsiyonunda maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 566 mg/g biyomas olarak belirlemişlerdir. Arıca vd (2003), civayı sulu ortamdan uzaklaştırma çalışmaları için ölü *Tarameetes versicolor* ve *Pleurotus-satur-caju* türlerini kullanmışlar ve biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0.383 mmol Hg^{2+} /g biyomas, 0.660 mmol Hg^{2+} /g biyomas olarak bulmuşlardır. Biyosorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli sürenin 1 saat mertebesinde olduğunu ve biyosorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izotermine çok iyi uyduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada biyosorpsiyon prosesi, 15-45 °C aralığında etkilenmemiş ve maksimum adsorpsiyon pH 4-6 aralığında gerçekleşmiştir.

Tsezos vd. (1982a, b), ölü *R.Arrhizus* ile toryum ve uranyum biyosorpsiyonunun 1 dakika içinde dengeye ulaştığını gözlemişlerdir. Kiff ve Little (1986) *A. oryzae* türü ile kadmiyum biyosorpsiyonunun %90'ının 10 dakika içinde gerçekleştiğini ve dengeye 1 saatte ulaşıldığını deneysel olarak ortaya koymuşlardır. *A. niger* ile kadmiyum ve kurşunun biyosorpsiyonu pH 4.5 ve 6'da 5 saatte dengeye ulaşmıştır. Bakır için aynı pH değerlerinde dengeye 6 saatte ulaşılmıştır. Ortamda nikel olması durumunda pH 5.6 ve 7 de 8 saatte dengeye ulaşılmıştır (Kapoor vd, 1999). *Rhizopus*

Açıklama [.32]: Fourest, E., Canal, C., Roux, J. C., (1994) Improvement Of Heavy Metal Biosorption By Mycelial dead Biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): Control And Cation Activation. FEMS Microbiology review. 14, 325-332.

Açıklama [.33]: Aksu, Z., Akpınar, D., (2000). Modelling Of Simultaneous Biosorption Of Phenol And Nickel (II) Onto Dried Aerobic Activated Sludge. Separation And Purification Technology. 21, 87-99.

Açıklama [E34]: Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. (2004). Biosorption Of Ainc Aqueous Solutions Using Biosolids. Advances In Environmental Research. 8, 629-635.

Açıklama [E35]: Liu, Y., YaMemedin tezi

buraya bir literatür ekle. Nerden yazdığını bul

buraya türkçe bir kaynak yılmaz muslu

Ho, Y. S., McKay, G., (1999). The Sorption Of Lead (II) Ions On Peat. Water research. 33, 578-584.

Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. Environmental Technology. 17, 71-77

Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon ... [2]

Açıklama [.36]: Arıca, M. Y., Arpa, Ç., Kaya, B., Bektaş, S., Denizli, A., Genç, Ö., (2003). Comparative Biosorption Of Mercuric Ions From Aquatic Systems By Immobilized Live And Heat-inactivated *Trametes Versicolor* And *Pleurotus Sajur-caju*. Bioresource Technology. 89, 145- ... [3]

Açıklama [.37]: Tsezos, M., Volesky, B., (1982a). The Mechanism Of Uranium Biosorption By *Rhizopus Arrhizus*. Biotechnology And Bioengineering. 29, 385-401.

Açıklama [.38]: Tsezos, M., Volesky, B., (1982b). The Mechanism Of Throium Biosorption By *Rhizopus Arrhizus*. Biotechnology And Bioengineering. 29, 955-969.

Açıklama [.39]: Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. (1999). Removal Of Heavy Metals Using Fungus *Aspergillus Niger*. Bioresource Technology. 70, 95-104.

nigricans ile kurşunun biyosorpsiyonunda 2 saatten az bir sürede dengeye ulaşılmış, ilk 20 dakikada çok hızlı bir biyosorpsiyon gerçekleşmiştir (Zhang vd, 1998).

Kapoor vd. (1999) tarafından *A. niger* üzerine yapılan kinetik çalışmalarda Pb, Cd ve Cu nun biyosorpsiyonu için yapılan ve elde edilen kesikli kinetik verileri Lagergren modeline çok iyi uyum sağlamıştır. Zhang vd. (1998), *Rhizopus nigricans* ile kurşun biyosorpsiyonunu farklı başlangıç konsantrasyonlarında test etmiş ve sonuçların Lagergren modeli ile güvenilir bir biçimde açıklanabileceğini ortaya koymuşlardır.

Tobin ve Roux (1998), *Mucor miehei* ile krom biyosorpsiyonunda Langmuir modelini kullandıklarında biyosorpsiyon verileri doğrusal olmayan bir grafik meydana getirmiştir. Grafiğin doğrusal olmaması, çok tabaka içeren, interaktif veya çoklu bağlanma bölgesi veya bu olayların kombinasyonunu içeren kompleks bir adsorpsiyon prosesinin göstergesidir. Kapoor vd. (1999), *A. niger* ile yapmış oldukları çalışmada belli pH aralığında biyoması sodyum hidroksitle muamele etmişler ve bu biyomasla kurşun ve kadmiyumun biyosorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Biyosorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile açıklanabilmiştir. Zhang vd. (1998), ölü *Rhizopus nigricans* tarafından kurşunun biyosorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich izotermi ile izah etmişlerdir. *A. oryzae* üzerinde kadmiyumun biyosorpsiyonunda Freundlich modelinin Langmuir modelinden daha iyi korelasyon verdiğini ortaya koymuşlardır.

Aktif olmayan ve ölü biyomas canlı biyomasın ön işlemden geçirilmesi ile elde edilebilir. Fiziksel muamele seçenekleri hava veya buz ile kurutmak, kaynatmak, otoklavda bekletmek ve mekanik olarak karıştırmaktır. Kimyasal işlemler organik ve inorganik bileşiklerin kullanılması ile yapılabilir. Ön işlem biokütlenin metal giderim kapasitesini artırır ve biyosorpsiyonun özelliğini değiştirir (Siegel vd, 1990).

2.2.4. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Çözeltinin pH'sı metallerin biyosorpsiyonunu etkiler (Huang ve Huang, 1996). Guibal vd. (1992) tarafından yapılan *Mucor miehei* ile uranyum biyosorpsiyonu

Açıklama [.40]: Siegel , S. M., Galun, M., Siegel , B. Z., (1990). Filamentous Fungi As Biosorbent: A Review. Water Air And Soil Pollution. 53, 335-344.

Açıklama [.41]: Guibal, E., Roulph, C., Le Cloirec, P. (1992). Uranium Biosorption By a Filamentous Fungus *Mucor miehei* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. Water Research. 26, 1139-1145.

çalışmasında pH'nın hücre duvarları veya metallerin kimyasal yapıları üzerinde etkili olduğunu gözlemişlerdir. *Genoderma lucidum*'un pH 6 daki biyosorpsiyon kapasitesi pH 4'deki kapasitesinden çok daha yüksektir (Matheickal vd, 1991). Tsezos ve Volesky (1981), çözeltilerin pH'sının metal iyonları ve hidronyum iyonları arasında bağlanma bölgelerinde rekabet etmelerinden dolayı metal tutulmasının azaltacağını düşünmüşlerdir. Kiff ve Little (1986), pH'daki artış ile *A. oryzae* üzerinde kadmiyumun biyosorpsiyonunun arttığını ortaya çıkarmışlardır. Lewis ve Kiff (1988)'in *Rhizopus arrhizus* kullanarak yapmış oldukları deneysel çalışmada asidik pH değerinde, düşük sıcaklık ve rekabet eden iyonların varlığında biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemişlerdir. Çalışma sonucunda optimum pH değerinin 6 ila 9 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. *Penicillium digitatum* ile Pb, Cd, Zn ve Ni biyosorpsiyonunda pH'a duyarlılığın yüksek olduğu gözlenmiş ve pH 3'ün altına düştüğü zaman biyosorpsiyon süreci şiddetli bir şekilde inhibisyona uğramıştır (Galun vd, 1987). Brady vd. (1994a), *Saccharomyces cerevisiae* ile çinkonun biyosorpsiyonunda optimum pH değerini 7.5 olarak bulmuşlardır. Bunun yanı sıra pH 4'ün üzerinde de biyosorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Ross ve Townsley (1986), *P. spinulosum* ile bakır gideriminin düşük pH değerlerinde azaldığını belirtmiştir. *Rhizopus nigricans* ın biyosorpsiyon kapasitesi pH 3'ün altında önemli derecede azalır. Bunu yanı sıra pH 6'nın üzerinde kurşunu tutma kapasitesi yüksektir, ancak yüksek pH değerlerinde kurşun hidroksit oluşur ve böylelikle kurşun suda hidroksitler ile bileşik yaparak çökmeye başlar. Bu süreç biyosorpsiyonu olumsuz yönde etkiler (Zhang vd, 1998). Tobin ve Roux (1998), *Mucor meihi* ile kromu giderme sırasında başlangıç pH değerinin 5.5 ve 7 değerlerinde çökelmenin etkin olduğunu belirtmişlerdir.

Açıklama [42]: Tsezos, M., Volesky, B. Biosorption Of Uranium And Thorium. Biotechnology And Bioengineering. 23, 583-588.

Literatür bilgileri ışığında işletim parametrelerinin biyosorpsiyon proseslerine etkisi aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Biyosorpsiyon temelde metal iyonları içeren atıksuları arıtmak için önerilen bir prosestir.
- 20-35 °C aralığında biyosorpsiyon performansı olumsuz yönde etkilenmez.

- Biyosorpsiyon prosesinde pH önemli bir etkiye sahiptir: pH metallerin çözünmesini, biyomas üzerindeki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkiler.
- Çözeltideki ağır metal konsantrasyonu biyosorpsiyon kapasitesini olumlu etkiler.
- Bazı durumlarda biyosorpsiyon seçici davranır. Bir metalin biyosorpsiyonla giderimine bir başka metalin mevcudiyeti etki edebilir. Örneğin *Rhizopus arrhizus* ile toryumun yakalanması sırasında çözeltide Fe^{++} ve Zn^{++} gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyonu yani toryumun yakalanmasını etkilemez. Öte yandan bazı bakteri, mantar ve mayaların biyomas olarak kullanılması sonucu uranyum tutulması sırasında çözeltide mangan, kobalt, bakır ve kadmiyum gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyon prosesi üzerinde bir olumsuzluğa sebebiyet vermez. Bunun yanı sıra *Rhizopus arrhizus* ile uranyumun yakalanması sırasında çözeltide Fe^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyonu olumsuz etkiler.
- Organik maddelerin mevcudiyeti ve konsantrasyonu biyosorpsiyon prosesini etkileyebilir. Atıksuda proteinler, bakteriler veya tanin gibi organik maddeler kromun bağlanmasına neden olur (kompleks oluşturması). Örneğin *Saccaromyces cerevisiae* ile deri atıksuyundan kromun biyosorpsiyonla uzaklaştırılması bu yüzden verimli bir proses değildir. Fakat bazı biyosorbentler ile düşük organik yüklü atıksularda ağır metalleri biyosorbe etmek için biyosorpsiyon prosesi uygulanabilir (Veglio ve Beolchini, 1997).

2.3. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Proseslerinin Teorisi

2.3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Fazlar arasında yada ara yüzeylerde maddelerin birikimine adsorpsiyon denir. Adsorplanan, adsorplayan olarak adlandırılan katı faz üzerinde tutulan çözünmüş ve kolloidal maddedir.

Adsorbsiyon ya adsorplanan ve adsorplayan yüzey arasında kimyasal bağlanma, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler gibi adsorplayanı harekete geçiren itici güç, yada yüzey gerilimi ile ilişkili çözücünün itici gücünün bir sonucu olarak meydana gelir. Genelde adsorpsiyon her iki gücün ortaklaşa etkisi ile gerçekleşir (Weber ve DiGiano, 1996).

Açıklama [43]: Weber, W. J. Jr., DiGiano, F. A., (1996). Process Dynamics In environmental systems. John Willey and Sons Ins. New York.

Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek tutulmasını amaçlar. Adsorpsiyon sürecinde ise, madde bir fazdan diğerine difüze olarak transfer olmaktadır.

Adsorpsiyon, temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır:

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında zayıf bağlayıcı kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup, moleküller arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilir.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorplayanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir süreçtir.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar.

Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda ilave ek bir enerji gerekebilir (Smith, 1981).

Açıklama [.44]: Smith, J.M., (1981). Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill. London.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

Film Difüzyonu: Adsorplayan (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayanın yüzeyine yayılımı.

Por Difüzyonu: Adsorplananın molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer değişkenlere bağlı olarak adsorplayanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru yayılım (Ersoy, 2000).

Açıklama [.45]: Ersoy, B., (2000). Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirlenmelerin tutulması., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İstanbul.

Difüzyon mekanizmasının dışında, adhezyon kuvvetleri de katı maddenin yüzeyine tutunmada etkilidir. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri ile üç etki ile gerçekleşir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorplananın adsorplayanın yüzeyi üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması söz konusudur. Çözeltideki iyonlar ile adsorplayanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Adsorplayanın yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik durumuna bağlı olarak fonksiyonel gruplar barındırır (≡M-OH, ≡M-OH₂⁺, ≡M-O⁻

vb.). Çözelti fazında bulunan adsorplanan, katı faz yüzeyinde bulunan bu fonksiyonel gruplar üzerinde tutulur.

Yüzeyde kompleksleşme modeli ile açıklanan adsorpsiyonla ilgili olarak yapılan bazı kabuller şunlardır;

Langmuir izoterminin bir uygulamasıdır

Kompleksleşme reaksiyonlarında kütle korunumu kanunları uygulanabilir

Aktiviteler, konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişir.

Fonksiyonel grupların bağlanmış olduğu adsorplayan moleküllerinin tutma kapasiteleri bellidir.

Adsorpsiyon kinetiği genelde birinci derece kinetiğe uyar

İlk aşamada reaksiyon hızı yüksektir; daha sonra yavaşça dengeye ulaşır

Desorpsiyon, her zaman geri dönüşümlü olmayabilir (Beyhan, 2002)

Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon prosesi tercih edilmektedir. Özellikle endüstriyel proses suyu temini ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Letterman, 1999).

Açıklama [.46]: Beyhan, M. 2002. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, İstanbul.

Açıklama [.47]: Letterman, R.D. 1999. Water Quality And Treatment. A Handbook Of Community Water Supplies. Fifth Edition. McGraw-Hill. New York.

2.3.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon gerçekleşirken, dinamik dengeye ulaşana kadar çözeltide artı kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu azalır. Bir noktadan sonra adsorplayan yüzeyinde adsorplanan madde adsorpsiyonu devam etmez. Bu dengeye ulaşınca kadar geçen süreye denge süresi denir. Denge süresi deneysel çalışmalar ile

belirlenir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir.

Lagergren birinci derece reaksiyon hızını temel alarak adsorpsiyon kinetiği için bir model geliştirmiştir. Bu model Eşitlik 2.1 ile verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.8$$

Eşitlik 2.1, $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dahilinde integrali alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3}t \quad 2.9$$

Eşitlik 2.2 doğrusal ve doğrusal olmayan durumlar için yeniden düzenlenebilir. Doğrusal olmayan durumlar için bu eşitlik aşağıdaki biçimde olur.

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \exp(-k_1t) \quad 2.10$$

veya;

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1t) \quad 2.11$$

şeklinde de düzenlenebilir.

Doğrusal durumlar için ise;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3}t \quad 2.12$$

şeklinde düzenlenebilir (Aksu v.d., 2002).

Burada;

k_1 : Adsorpsiyon için Lagergren hız sabiti, (saat⁻¹).

q_e : Denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

q_t : Herhangi verilen bir t zamanında (saat⁻¹) adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

Lee vd. (1995), Namasivayam ve Yamuna (1995) ve Kapoor vd. (1999) ağır metal adsorpsiyon kinetik çalışmalarında eşitlik 2.12 de verilen modeli kullanmışlardır. Sonuçta çoğu durumlarda Lagergren modeli sabit zaman aralığı için düşük istatistiksel ilişki (korelasyon) ve yüksek hata vermiştir. (Ho ve McKay, 1999b).

Açıklama [.48]: Ho, Y. S., McKay, G., (1999). The Sorption Of Lead (II) Ions On Peat. Water research. 33, 578-584.

İkinci derece reaksiyon hız eşitliği Ho vd. (1996) tarafından turba biyoması üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonu kinetik çalışmaları için geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Eşitlik 2.13'de verilen bu model Ho eşitliği olarak bilinir.

Açıklama [.49]: Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. Environmental Technology. 17, 71-77

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e} + \frac{t}{q_e} \quad 2.13$$

Burada;

K' : Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabiti, (g/mg.saat).

q_e : Denge de adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

q_t : Herhangi bir t zamanında (saat) adsorplanan metal iyonunun miktarı, (mg/g).

Weber ve Morris (1982) kinetik çalışmalar için bir model geliştirdiler. Bu model aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir.

Açıklama [.50]: Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. Journal Of The Sanitary Engineering Division. 89, 31-59.

$$Q_t = K(t)^{1/2} \quad 2.14$$

Burada;

Q_t : Adsorplanan maddenin miktarı, (mol/g).

K : Adsorplayan malzemede bulunan gözenekler içine taşınım hız sabiti.

t : Metalin adsorplanma süresi, (saat).

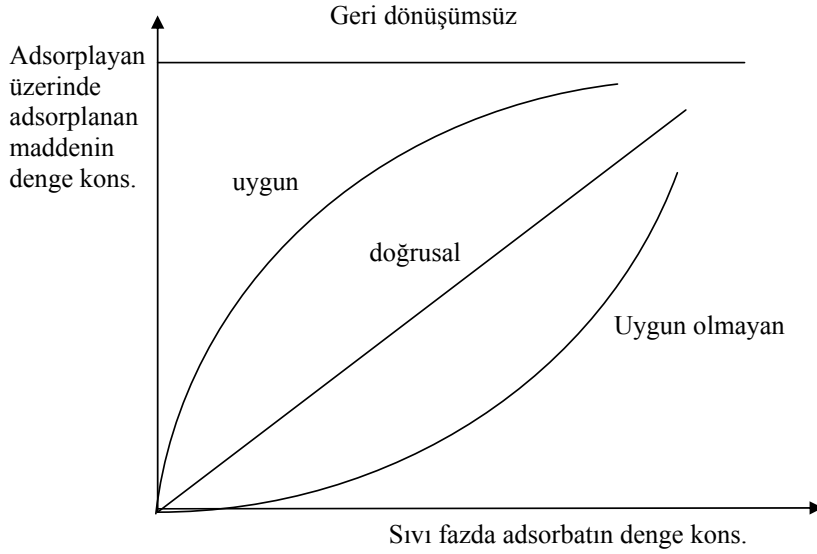
Eğer Q_t ye karşılık $(t)^{1/2}$ grafiğe aktarıldığında ve elde edilecek olan doğru orjinden geçmesi halinde, bu eşitlik uygulanabilir ve sistemde gözenekler içine taşınım olduğu söylenebilir (Weber ve Morris, 1982).

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplayan maddenin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorplayan ile adsorplanan maddenin konsantrasyonunu dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Bu şekilde elde edilen izoterm üç tipte olabilir (Şekil 2.2). Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermidir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir. İzoterm içbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman adsorpsiyon uygun değildir ve bu izoterm üçüncü tip izoterm olarak adlandırılır. Eğer adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu sıvı fazdaki bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır. Buna ikinci tip izoterm de denir.

Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) modelleri proses mühendisliğinin de en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).

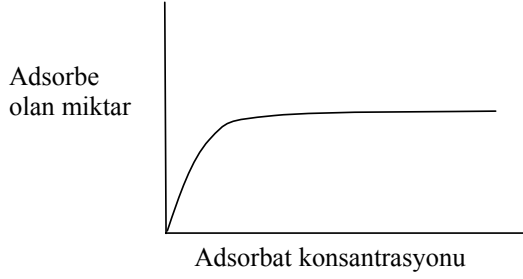
Açıklama [51]: Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In Physicochemical Process For Water Quality Control. John Willey and Sons Ins. 420s. New York.



Şekil 2.2. Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki

Langmuir izotermi: Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplayacağı kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 2.3). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca uniformdur. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.3. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği ortaya koymuştur.

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{1 + aC} \quad 2.15$$

Burada;

b: işletme şartlarında sorbentin tutabileceği maksimum madde miktarını veren Langmuir izoterm sabitidir, mg/g.

a: adsorplayan ve adsorplanan arasındaki yatkınlık ile ilgili Langmuir sabiti.

C: adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu, (mg/l).

x: adsorbe olan madde miktarı, (mg veya g).

m: adsorplayan maddenin miktarı, (mg veya g).

a değerinin yüksek olması adsorplayanın ve adsorplananın yatkınlığının daha fazla artması anlamına gelmektedir.

Yukarıdaki eşitlik şu şekilde de düzenlenebilir;

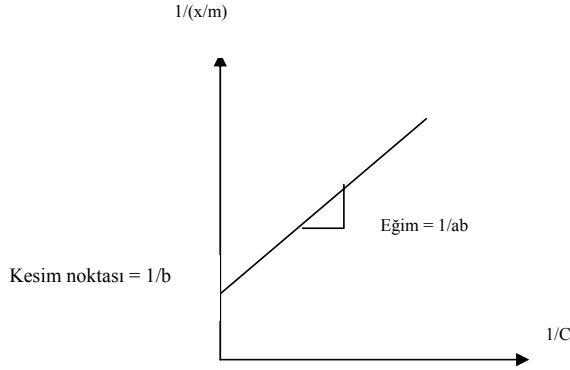
$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{(1 + aC)}{abC} \quad 2.16$$

ve ya

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC} \quad (2.17)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon süreci Langmuir izotermine uyuyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/C$ değerleri noktalandığında şekil 2.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesme noktasından hesap edilebilir (Benefield et al., 1982).

Açıklama [.52]: Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment. Prentice-Hall. New Jersey.



Şekil 2.4. Langmuir izotermi (Benefield et al., 1982)

Langmuir yukarıda verilen ve Langmuir İzotermi olarak bilinen izotermi önerirken aşağıda verilen kabulleri yapmıştır.

Adsorplayan materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.

Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur.

Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.

Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

Freundlich izotermi: Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik eşitlik geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir: diğer bir ifade ile farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{x}{m} = K_F C^{1/n} \quad 2.18$$

x: adsorbe olan madde miktarı, (mg veya g).

m: adsorplayan maddenin ağırlığı, (mg veya g).

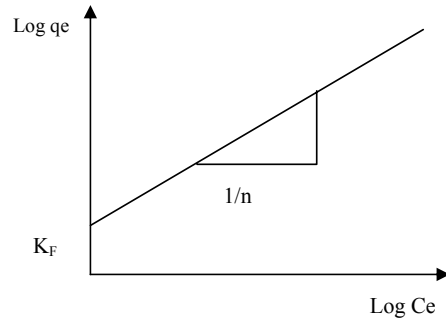
K_F , n: Freundlich izotermi sabiti.

C: denge halindeki çözeltilde adsorbent konsantrasyonu, (mg/l veya mol/L).

Freundlich eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınır, eşitlik aşağıdaki biçimi alır:

$$\log \frac{x}{m} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C \quad 2.19$$

Böylece, $\log (x/m)$ değerlerine karşı $\log C$ değerleri grafik üzerinde gösterildiğinde, eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 2.5'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve k_F sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesme noktalarıdır (Benefield et al.,1982).



Şekil 2.5. Freundlich izotermi(Benefield et al.,1982)

Brunaur-Emmet-Teller (BET) izoterminin: 1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izoterminin göre moleküller adsorplayan maddenin yüzeyine birden fazla tabaka halinde tutulurlar. BET eşitliği, Langmuir eşitliğinde olduğu gibi adsorplayan maddenin yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin, birinci tabakada olduğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi, birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denge eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s - C)[1 + (A-1)C/C_s]} \quad 2.20$$

x: adsorbe olan madde miktarı, (mg veya g).

m: adsorplayan maddenin ağırlığı, (mg veya g).

A: çözelti ve adsorplayan madde yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit.

C: denge halindeki çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu, (mg/l veya mol/l).

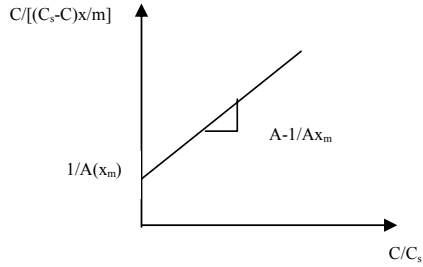
x_m : birinci tabakayı tam olarak oluşturmak için adsorbe olan madde miktarı, (mg/g veya mol/g).

C_s çözeltideki adsorplanan maddenin doyum konsantrasyonu, (mg/l veya mol/l).

2.14 eşitliği aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{Ax_m} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (2.21)$$

C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s-C)x/m]$ değerleri grafik üzerinde çizildiğinde Şekil 2.6'da görüldüğü gibi eğimi $A-1/Ax_m$ ve kesme noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir (Benefield et. al.,1982).



Şekil 2.6. BET izoterminin (Benefield et al.,1982)

Langmuir, Freundlich ve BET izotermalarının tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon süreçlerini irdelemede kullanılmaktadır. Genelde, karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Langmuir ve BET eşitlikleri Freundlich eşitliğindeki kadar iyi uygunluk göstermezler. Bundan dolayı Freundlich eşitliğinin proses mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş alan kaplamaktadır. Uygulamalarda ise hangi izotermün uygun olduğuna karar verirken doğru veren eşitlik seçilmektedir (Benefield et al.,1982).

D-R İzoterminin: Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izoterminin adı verilen bir adsorpsiyon izoterminin geliştirmişlerdir. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaz. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjileri Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı adsorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izoterminin aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

Açıklama [.53]: Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry. 550, 331-340.

$$\ln X = \ln X_m - \beta \cdot \varepsilon^2$$

2.22

Burada:

X: tutulan madde konsantrasyonu, mg/l.

X_m : adsorplayan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesi, mg/g.

β : sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit.

ε : Polayni potansiyeli.

Polayni potansiyeli, ε , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad 2.23$$

Burada;

R: gaz sabiti (R=8,3144 kJ/mol).

T: Mutlak sıcaklık, (°K).

Eğer X e karşı ε^2 grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse, bu durum adsorplayan maddenin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunun göstergesidir. Maksimum tutma kapasitesi X_m ve tutulma enerjisi E_s grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanabilir.

$$E_s = -2 \beta^{-1/2} \quad 2.24$$

Burada:

E_s : sorpsiyon enerjisi, kJ/mol.

Eğer sorpsiyon enerjisi 8-16 kJ/mol aralığında ise, bu proseste iyon değişimi baskın halde olabilir.

2.3.3.1. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı batch adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesini yazarsak:

$$V=W(Q_1-Q_0)=WQ_1 \quad 2.25$$

Burada;

V: Çözeltinin hacmi (Litre)

C_0 : Adsorpsiyon öncesi litre çözeltide çözülmüş olan gram adsorbat (g/l)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/l)

W: Adsorban miktarı (gram)

Q_0 : Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Q_1 : Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Eşitlik düzenlersek, Q_e yerine deneysel olarak bulduğumuz ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin Q_e değerini yazarsak:

$$W/V=(C_0-C_e)/Q_e=(C_0-C_e)/[(abC_e)/(1+aC_e)]=(C_0-C_e)/[K_F C_e^{1/n}] \quad 2.26$$

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapmamız kolaylaşır [22].

Açıklama [MK54]: 22. Doğan, M., Alkan, M., Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267:32-41, 2003.

2.4. Çalışma Gerekçesi

Faz ayırma metotlarındaki gelişmelere paralel olarak ağır metallerin giderim teknolojilerinde önemli gelişmeler olmuştur. Çökeltim, iyon değişirme, elektrokimyasal süreçler ve membran prosesleri, endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu proseslerin uygulamasında teknik ve ekonomik yönden zorluklar olabilmektedir. Bu nedenle, atıksulardan özellikle toksik metalleri giderilmesi amacıyla teknolojik yönden yeni araştırmalar yapılmış ve bunun sonucunda biosorpsiyon prosesleri uygulama alanına girmeye başlamıştır.

Konvansiyonel proseslere alternatif gibi görünen biyosorpsiyon üzerindeki çalışmalar, halen büyük ölçüde laboratuvar ölçeğinde sürdürülmektedir.

Biyosorpsiyon, değişik biyolojik materyallerin metal bağlama kapasitesinden ve Vander–Waals kuvvetlerinden yararlanmayı esas alan bir prosestir. Alg, bakteri, mantar gibi organizmaların gerek kendilerinin ve gerekse katabolik ürünlerinin olası metal adsorplayıcıları olduğu tespit edilmiştir. Biosorpsiyon prosesinin ekonomik olabilmesi için, biyokütlenin üretilmesi yerine atık biyokütlelerden yararlanılması önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda atık biyokütlelerle biosorpsiyon çalışmalarına başlanmış olup literatürde saf kültürle yapılmış pek çok çalışma mevcuttur (Çizelge 2.2.) (Veglio ve Beolchini, 1997). Aktif çamur gibi karışık kültürlerin biyosorpsiyon proseslerinde kullanımına ise son yıllarda başlanılmış ve bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

Ağır metalleri gidermek için kullanılan kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonu metotları yüksek işletim maliyetleri ve arıtma işlemleri gerektiren ikincil atıklar ürettiklerinden sınırlı kullanım alanlarına sahiptirler. Ancak ağır metaller için biosorbent olarak kullanılan mikroorganizmalar, endüstriyel atıksulardan ağır metallerin geri kazanımını ve zehirlilik etkisini ortadan kaldırılması için mevcut metotların bir alternatifi olabilir. Son yirmi yıl içinde mikroorganizmaların biosorbent olarak kullanımı için yapılan çalışmalar yoğun biçimde sürmektedir. Mikroorganizmaların geniş ve uygun yüzeyleri çözültiden ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyetine sahiptir. Bu yüzden biyosorpsiyon konvansiyonel metotlara nazaran dikkate değer avantajlara sahiptir. Bu proses kimyasal çamur üretmediği gibi yüksek seçiciliğe sahiptir ve işletimi daha kolaydır. Bunun yanı sıra büyük debilerde düşük kirletici konsantrasyonu içeren atıksuların arıtımında maliyet açısından önemli üstünlükler sergiler (Aksu vd, 2002).

Ağır metallerin biyosorpsiyon prosesi ile giderimi hususunda yapılan çalışmaların çoğunluğu belli bir mikroorganizma türleri ile belli bir ağır metalin giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar, karışık bir kültür olan aktif çamurun biosorbent olarak kullanılabilmeğini göstermektedir (Hammami vd, 2002).

Bu çalışmada, mikroorganizma yönünden zengin bir içeriğe sahip olan aktif çamur biosorbent olarak kullanılmış ve bu biyomasın atıksu ortamlarında ağır metal

Açıklama [f55]:

Hammami, A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J. (2002). Effect Of The Presence Of Lead On The Biosorption Of Copper, Cadmium And Zinc By Activated Sludge. Hydrometallurgy. 67, 109-116.

uzaklaştırma kapasitesi ile birlikte biyosorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda Isparta Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Biyolojik Havalandırma Havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır. Bu kapsamda yaşamsal faaliyetleri tamamen durdurulmuş aktif çamurun biyosorpsiyon kapasitesini ortaya koymak için yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar, Çalışmada Yapılan Deneyler

Bu tez çalışmasında laboratuvarında kullanılan başlıca deney cihazları, ekipmanları ve yapılan analizler aşağıda kısaca tanıtılmıştır.

pH Metre: pH değerleri Jenway 3010 masa üstü pH metre ve Schott Hndylab 1 portable (taşınabilir) pH metre cihazlarıyla ölçülmüştür. pH metrenin ölçüm aralığı-2 ve +16 arasında ve hassasiyeti $\pm 0,01$ değerindedir.

Orbital İnkübatör: İç ortam sıcaklığı minimum 4°C, maksimum 60°C sıcaklığa kadar ayarlanabilen 0~400 devir/dakika çalkalama aralığında zaman kontrollü Gallenkamp marka orbital inkübatör kullanılmıştır. Platformu üzerine 11 adet 2 l'lik, 15 adet 1 l'lik, 22 adet 500 ml'lik ve 38 adet 250 ml'lik erlen kapasitesi mevcuttur.

Hafızalı Spektrofotometre: 400~900 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen Hach DR 2000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. 400~700 nm arasında ± 2 nm, 700~900 nm arasında ± 3 nm hassasiyeti vardır. Analizler için standart reaktif ve solüsyonları mevcuttur.

Santrifüj: Hettich Rotofix 32 model santrifüj. 500~12000 devir/dakika değerleri arasında santrifüjleme işlemi yapan zaman kontrollü bir cihazdır. Bu cihaz 6 numuneyi aynı anda santrifüjleme işlemine tabi tutabilmektedir. Santrifüje ait standart numune tüplerinin yüksekliği 7 cm, iç çapı 2.2 cm'dir ve 27 ml numune alabilmektedir. Çalışma kapsamında numune tüplerinin 5 cm'lik bölümüne numune doldurulmuştur (bu doluluk oranında numune kabında 19 ml sulu çözelti hacminde santrifüjleme çalışmaları yapılmıştır).

IR cihazı: Perkin Elmer FTIR BX-II.

KOİ: numuneler KOİ ünitesinde (P Selecta marka) ısıtılmıştır. KOİ ünitesinde 6 adet ısıtıcı ünite bulunmaktadır. Sıcaklık 50-500 C arasına ayarlanabilmektedir.

Fosfat: Fosfat analizi Hach DR 2000 spektrofotometresi ile aminoasit metoduyla yapılmıştır. Spektrofotometre 400-900 nm dalga boyu arasında ölçüm yapmaktadır. Cihazın, 400-700 nm arasında ± 2 nm, 700-900 nm arasında ± 3 nm hassasiyeti vardır. Analizler için standart reaktif ve solüsyolar mevcuttur (HACH, 1989).

Nitrat: Nitrat analizi Hach DR 2000 spektrofotometresi ile kadmiyum indirgeme metoduyla yapılmıştır(HACH, 1989).

Nitrit: Nitrit analizi Hach DR 2000 spektrofotometresi ile diazotization metoduyla yapılmıştır (HACH, 1989).

*Sülfat:*Sülfat analizi Hach DR 2000 spektrofotometresi ile sülfat Ver 4 metoduyla yapılmıştır(HACH, 1989).

Toplam Katı Madde: Toplam katı madde analizi APHA 2540B metodu ile yapılmıştır. Darası alınan kroze belli hacimde atıksu numunesi konulmuş ve su banyosunda (SBD-320, Şimşek) buharlaştırılmıştır. Ardından kroze 103 C'de etüvde (FN 500, Nüve) 1 saat bekletilerek desikatöre alınmıştır. Krozenin tartımı yapılmış ve daradan çıkarılarak toplam katı madde miktarı hesaplanmıştır.

Askıda katı madde: askıda katı madde analizi APHA 2540D metoduyla yapılmıştır. Belli hacimde atıksu numunesi, darası alınan 0,45µm gözenek çaplı selüloz esaslı filtre kağıdından süzülmuş ve filtre kağıdı 103°C'de etüvde 1 saat süreyle kurutulmuştur. Filtre kağıdı desikatörde oda sıcaklığına getirildikten sonra tekrar tartılmış ve daradan çıkarılarak askıda katı madde miktarı hesaplanmıştır.

Toplam uçucu ve uçucu olmayan katı madde: uçucu ve uçucu olmayan katı madde analizleri APHA 2540E metoduyla yapılmıştır. Toplam katı madde analizi yapılmış numune kül fırında (MF 140, Nüve) 550±50 C'de yakılmıştır. Desikatörde oda sıcaklığına geldikten sonra tartımı yapılarak uçucu ve uçucu olmayan katı madde miktarları hesaplanmıştır.

Toplam çözünmüş katı madde: Toplam çözünmüş katı madde analizi APHA 2540C metoduyla yapılmıştır. Askıda katı madde analizinde filtreden geçen numune, darası bilinen krozeye alınarak su banyosunda buharlaştırılmıştır. Ardından kroze 103°C'de etüvde 1 saat bekletilerek desikatöre alınmıştır. Krozenin tartımı yapılmış ve daradan çıkarılarak toplam çözünmüş katı madde miktarı hesaplanmıştır.

Toplam krom: toplam krom konsantrasyonları HACH DR 2000 spektrofotometresi, Alkaline Hypobromite Oksidasyon Metodu ile yapılmıştır(HACH, 1989).

Krom(VI) Tayini: (1,5 difenil karbazit yöntemi) Numune içine 1,5 difenil karbazit çözeltisi eklenerek numune içindeki krom ve difenil karbazitin kompleks oluşturarak renk lenmesi sağlanmış ve daha sonra 540 nm dalga boyunda spektrofotometre ile absorbans değeri okunarak tayinler gerçekleştirilmiştir. (APHA, 1995).

3.2. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında biyosorbent olarak kullanılan aktif çamur biyoması, Isparta Atıksu Arıtma Tesisi Biyolojik Havalandırma Havuzu'ndan alınmıştır. Biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılmadan önce, çamur susuzlaştırılmıştır. Bunun için ilk önce çamur 4000 devir/dakikada 5 dakika santrifüje faz ayrımı için bırakılarak sıvı içeriğinden mümkün olduğunca arındırılmaya çalışılmıştır. Ardından biyomas doğal halinde kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra biyomas havanda dövülerek tane çapı küçültülmüştür. Tane çaplarının homojen olması için, biyomas 100 nolu elekte elenmiştir (eleğin gözenek çapı 149 µm dir). Eleğin altına geçen malzeme deneysel çalışmalarda kullanılabilecek kadar desikatörde bekletilmiş ve böylelikle ortamın neminden mümkün olduğunca etkilenmemesi sağlanmıştır.

3.3. Denge Süresi ve Konsantrasyonunu Belirlemek için Yapılan Çalışmalar

Kesikli işletimde biyosorpsiyon çalışmaları yapılırken, biyomasın denge konsantrasyonu ve bu konsantrasyona ulaşana kadar geçen süre belirlenmelidir. Bu amaç doğrultusunda ilk önce biyomasın krom(VI) için dengeye ulaştığı

konsantrasyon ve denge süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 50 mg/l metal konsantrasyonuna sahip numunelerin içine 4 g/l'lik biyokütle ilave edilmiştir. 0-2.5 saat aralığında 150 d/d hızla orbital inkübatörde karışıma tabi tutulan numunelerde konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika sürelerde numuneler alınmıştır. Her bir numune alma süresi için ayrı ayrı numune hazırlanmıştır. Karışım süreleri sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 µm (milipore) filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçümleri yapılmıştır. Denge konsantrasyonu ve süresini belirlemek için yapılan çalışmalar krom için pH 1 için gerçekleştirilmiştir. pH değerleri H₂SO₄ çözeltisi ile ayarlanmıştır. Biyosorpsiyon süreci 20°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen denge süresi, daha sonra yapılan testlerde göz önünde bulundurulmuştur.

3.4. Optimum pH Değerini Belirlemek için Yapılan Çalışmalar

pH, biyosorpsiyon mekanizmasında etkin bir parametredir. pH değerinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini belirlemek için farklı pH değerlerinde biyosorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Biyosorpsiyon testleri pH 1 ve 2 değerlerinde gerçekleştirildi. Optimum pH değeri ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisini belirleme çalışmaları için yapılan biyosorpsiyon testleri 150 d/d karışım hızında ve 20°C sıcaklığında gerçekleştirildi. Aynı zamanda pH'nın biyosorpsiyon dengesine olan etkisinde bu çalışmalar sırasında belirlendi.

3.5. Kinetik ve İzoterm Çalışmaları

Kinetik test çalışmaları optimum pH değerlerinde yapıldı. 50 mg/l lik konsantrasyona sahip metal çözeltileri 0-75 dk. arasında, 20°C de, 150 d/d da karıştırıldı. 0, 5, 10, 15, 30, 60 ve 75 dakika süre sonunda (her bir karıştırma süresi için ayrı şişeler kullanılmıştır) numuneler 0.45 µm çapındaki filtre kağıdından süzöldü. Bu süzöntülerde metal konsantrasyonları ve karışım sonrasındaki pH'lar ölçöldü. Biyosorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini görebilmek için farklı başlangıç konsantrasyonları hazırlanarak [krom(VI) için; 10, 20, 50, 100 ve 250 mg/l] her bir başlangıç konsantrasyonu için bu işlemler tekrar edildi.

Sıcaklığın denge üzerine etkisini belirlemek için optimum koşullarda ve farklı sıcaklıklarda (10, 20, 30, ve 45°C) kinetik testleri gerçekleştirildi.

İzoterm çalışmaları 20°C sıcaklığında gerçekleştirildi. 50 mg metal/l başlangıç konsantrasyonu içeren 25 ml numunelerin içine yaklaşık olarak 10, 50, 100, 150, 200, 300 ve 400 mg biyomas dozlanarak denge süresi kadar karıştırıldı. Karıştırma hızı 150 d/d olarak alındı. Karışım süresi sonunda numuneler 0.45 µm çaplı filtre kağıdından süzöldükten sonra süzöntülerde metal konsantrasyonları ölçüldü.

Yukarda belirtilen çalışmalarda çökmenin olup olmadığını anlamak için eş zamanlı olarak kontrol numuneleri (içinde biyomas olmayan) de karıştırılmış ve karışım süresi sonunda metal konsantrasyonları ölçülmüştür.

3.6. Biyosorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Biyosorpsiyonda etkin fonksiyonel grupların belirlenmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında ve pH değeri 1'e ayarlanmış saf suda karıştırılmış çamur biyomaslarının IR spektrumları çekildi. IR çekimleri KBr yöntemi ile gerçekleştirildi. IR çekimi yapılmadan önce, 5 mg biyomas KBr ile kaplanarak 8 tonluk bir basınç ile yarı saydam bir disk haline getirildi. Daha sonra spektrumları çekildi.

3.7. Deri Atıksuyu İle Yapılan Cr(VI) Biyosorpsiyon Çalışmaları

Deri sanayinden alınan atıksu yukarda çamur için belirlenen optimum şartlar altında deri atıksuyu için krom(VI) giderimi çalışmaları gerçekleştirildi. Kullanılan atıksuyun kirlilik parametreleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.'de görüldüğü üzere örnek alınan deri atıksuyunda Cr⁶⁺ konsantrasyonu 1.35 mg/l dir.

Çizelge 3.1. Deri atıksuyu özellikleri

pH	2,86
Sülfat (SO_4^{2-}) (mg/l)	972
Fosfat (PO_4^{2-}) (mg/l)	417
KOl (mg/l)	1320
Toplam Katı Madde (mg/l)	120
Askıda Katı Madde (mg/l)	13
Çözünmüş Katı Madde (mg/l)	22
Toplam Uçucu Katı Madde (mg/l)	10
Toplam Uçucu Olmayan Katı Madde (mg/l)	76
Cr (VI) (mg/l)	1,35
Toplam Krom (mg/l)	14,27
Toplam Azot (mg/l)	130

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Denge Zamanının Belirlenmesi

Biyosorpsiyon çalışmalarında öncelikle biyomasın dengeye ulaşacağı süre belirlenmelidir. Denge zamanını belirlemek için doğal halinde kurutulmuş, 100 nolu elekte (gözenek çapı: 149µm) elenmiş biyomas kullanıldı. Başlangıç metal konsantrasyonu 50 mg/l olan metal çözeltisi hazırlanarak, denge zamanı belirleme çalışmaları gerçekleştirildi. Denge zamanı belirleme çalışmaları iki farklı pH değerlerinde (pH 1 ve 2) gerçekleştirildi. Bu çözeltilerden 25 er ml, 40 ml hacme sahip şişelere konuldu. Daha sonra içlerine 100 mg biyomas eklenerek 2.5 saat boyunca 150 d/d'da karıştırılmaya bırakılarak metal konsantrasyonundaki azalmalar takip edildi (Karışım hızı literatür incelenmesi sonucunda seçildi). Çözeltilerin pH sı H₂SO₄ çözeltisi ile istenen pH değerine ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu çalışmalar gerçekleştirilirken çökeltinin etkisini belirlemek için, içine biyomas konulmamış, konsantrasyonu belli metal çözeltisi de 2.5 saat boyunca karıştırıldı. Karışım sonucu ölçülen metal konsantrasyonu, başlangıçtaki metal konsantrasyonundan belirgin farklılıklar göstermedi. Bu ölçüm sonuçlarının birbirine yakın olması Cr(VI) nın çalkalama ile çökmediğinin bir kanıtıdır. Çökeltme gerçekleşmesi biyosorpsiyon prosesini olumsuz yönde etkiler. Yapılan tez çalışmaları sonucunda ağır metalin çökmediği ve böylece biyosorpsiyon sürecine girişimde bulunmadığı söylenebilir.

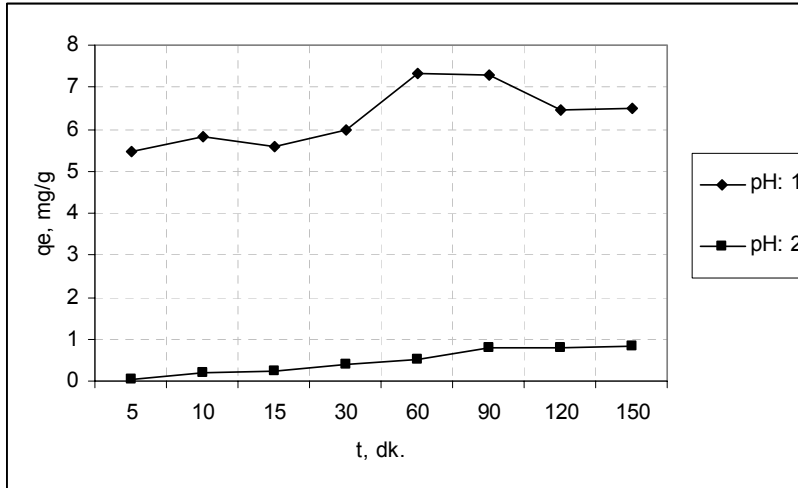
Biyosorpsiyon prosesinin kinetiği Şekil 4.1'de görülmektedir. Şekil 4.1'de ki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Vander Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Ho ve McKay (1999b), turba ile kurşun(II) biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon kinetiğinin 1. fazının çok hızlı gerçekleştiğini belirtmiştir. 1. fazda difüzyon ve iyon değişimi mekanizmalarının etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Birinci fazda

Açıklama [m56]: Ho, Y.S., McKay, G. 1999. The Sorption Of Lead(II) Ions On Peat . Water Research .33, 578-584.

biyosorpsiyon olayının yaklaşık % 75'i tamamlanmıştır. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir.

Çizelge 4.1. Krom(VI) için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar (Karışım hızı : 150 rpm, sıcaklık: 20°C, Biyomas miktarı: 100mg, Karışım Hacmi: 25 ml, başlangıç konsantrasyonu: 50 mg/l)

Süre (dk)	C_e (mg Cr ⁶⁺ /l)		q_e (mg Cr ⁶⁺ /g)	
	pH 1	pH 2	pH 1	pH 2
	C_e	C_e	q_e	q_e
0	50	50	0	0
5	27,76113	49,87158	5,450703	0,031477
10	26,45548	49,22945	5,827852	0,19073
15	27,39726	49,0486	5,594738	0,235494
30	26,11301	48,37329	5,971747	0,406678
60	20,76199	47,94521	7,309503	0,513699
90	20,54795	46,875	7,290113	0,773515
120	23,33048	46,66096	6,473185	0,810447
150	23,75856	46,66096	6,495406	0,826495



Şekil 4.1. Cr⁶⁺ için biyosorpsiyon denge zamanını belirleme çalışmaları

Yapılan çalışmalar sonucunda denge süresi 75 dakika olarak elde edilmiştir. 75 dakika süreden sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayı kayda değer değildir. Elde edilen karışım süresi bundan sonraki çalışmalarda göz önünde tutulmuştur.

Kiff ve Little (1986), bir mantar türü olan *A. oryzae* ile kadmiyum biyosorpsiyonunun %90'ının 10 dakika içinde gerçekleştiğini ve 1 saatte dengeye ulaştığını deneysel olarak gözlemişlerdir. Atkinson vd. (1998b), aktif çamur ile Zn^{2+} biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon olayının 90 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Biyosorpsiyon prosesinin 1. fazı ilk 15 dakikada sona ermiş ve bu süre içinde toplam biyosorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ı tamamlanmıştır. Jianlong vd. (2001), sitrik asit fermentasyon endüstrisinden atık olarak ortaya çıkan *Aspergillus niger* ile kurşunu biyosorbe etme çalışmasında 4 saat içinde dengeye ulaştığını belirtmişlerdir.

Açıklama [o57]: Akinson, B.W., Bux, F., Kasan, H.C. (1998). waste Activated Sludge Remediation Of Metal-Plating Effluents. Water S. A. 24, 355-359.

Açıklama [o58]: Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z. (2001). Bioadsorption Of Lead(II) From Aqueous Solution By Fungal Biomass Of *Aspergillus niger*. Journal Of Biotechnology. 87, 273-277.

4.2. pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

pH, biyosorbe edilecek ağır metalin özellikleri, biyomas miktarı, özelliği ve çözeltide diğer iyonların varlığı metal iyonlarının biyosorpsiyonun üzerine etkili olmaktadır (Veglio ve Beolchini. 1997). Yapılan çalışmada pH'ın biyosorpsiyona etkisini belirlemek için 50 mg/l konsantrasyona sahip metal çözeltilerinin pH'ları 1-3 arasında farklı değerlere H_2SO_4 çözeltisi ile ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan her bir metal çözeltisinin içine konsantrasyonu 4 g/l olacak şekilde biyomas dozlanmıştır. Böylece farklı başlangıç pH değerlerinde aktif çamur biyomasının biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim, konsantrasyonlardaki değişimler ölçülerek izlenmiştir. Çizelge 4.2 'de edilen değerler sunulmuştur. Şekil 4.2 çözeltinin başlangıç pH değerleri ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimi göstermektedir.

Şekil 4.2 irdelendiğinde, pH 1'den sonra biyosorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir azalma gerçekleşmekte ve pH değeri azaldıkça biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. pH 3 değerlerinden sonraki artışlar biyosorpsiyon kapasitesi üzerine olumlu veya olumsuz herhangi bir etkide bulunmamıştır.

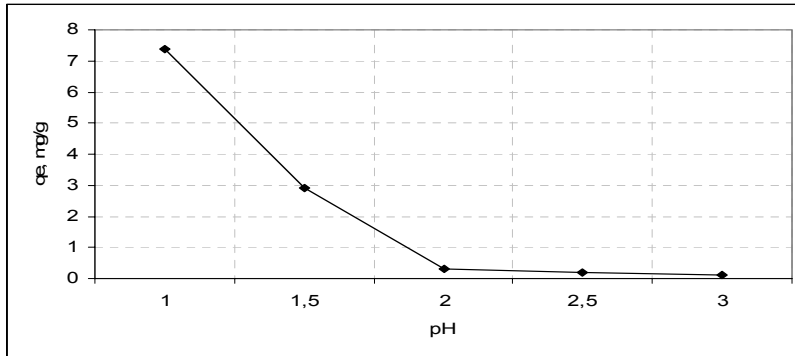
Yapılan literatür incelemesinde biyomasın ve metallerin kimyasal farklılığından dolayı farklı metallerin biyosorpsiyon için farklı optimum pH değerlerine gereksinimleri olduğu görülmüştür. Genellikle pH 3'ün altında tutunma bölgeleri ile H^+ iyonları rekabet ederler: diğer bir ifadeyle düşük pH'larda H^+ iyonlarının yüksek

konsantrasyonundan dolayı bağlanma bölgeleri protonlanır. Böylelikle H^+ iyonları bağlanma bölgelerinden ayrılmaz. Bunun sonucunda bağlanma bölgelerinde negatif yük yoğunluğu azalır. Pozitif yüklü metal iyonlarının bu bölgelere bağlanma imkanı kalmaz. Çoğu mikrobiyal yüzeyler fonksiyonel grupların iyonlaşmasından dolayı negatif yüke sahip iken çok az fonksiyonel grup iyonlaşma neticesinde pozitif yüke sahiptir. Pozitif yüke sahip fonksiyonel gruplar, pozitif yüke sahip metaller ile etkileşmezler. pH, hücre duvarı ve çözelti kimyasını etkilediğinden biyosorpsiyonda önemli bir parametredir. Aksu ve Akpınar (2001b), aktif çamur ile krom(VI) biyosorpsiyonunda pH değerinin 3'ten küçük olduğu durumlarda, aktif çamur biyomas yüzeyinin pozitif yüke sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada Cr(VI) ağır metal olmasına rağmen suda $Cr_2O_7^-$ iyonu şeklinde bulunmakta dolayısı ile negatif yüke sahiptir. Bu yüzden düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesinin yüksek olması gerekir. Elde edilen sonuçlar bu varsayımı desteklemektedir.

Açıklama [m59]: Aksu, Z., Akpınar, D. 2001. Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium(VI) From Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering. 7, 183-193.

Çizelge 4.2. Krom(VI) biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi (Karışım hızı : 150 rpm, sıcaklık: 20, Biyomas dozajı: 100mg, Karışım Hacmi: 25 ml, başlangıç konsantrasyonu: 50 mg/l, karışım süresi 75 dk.)

Başlangıç pH değerleri	C_e mg Pb^{2+}/l	q_e (mg Pb^{2+}/g biyomas)
1.0	20,56	7,36
1.5	38,4	2,9
2.0	48,8	0,3
2.5	49,2	0,2
3.0	49,6	0,1



Şekil 4.2. Krom(VI) biyosorpsiyonunun pH değeri ile değişimi

Bu çalışmada yapılan deneyler de biyosorpsiyon işleminden sonra pH değerinin yükseldiği gözlenmiştir. Bunun sebebi biyomas yapısında bulunan OH⁻ iyonlarının Cr₂O₇⁼ iyonları ile yer değiştirmesi olabilir.

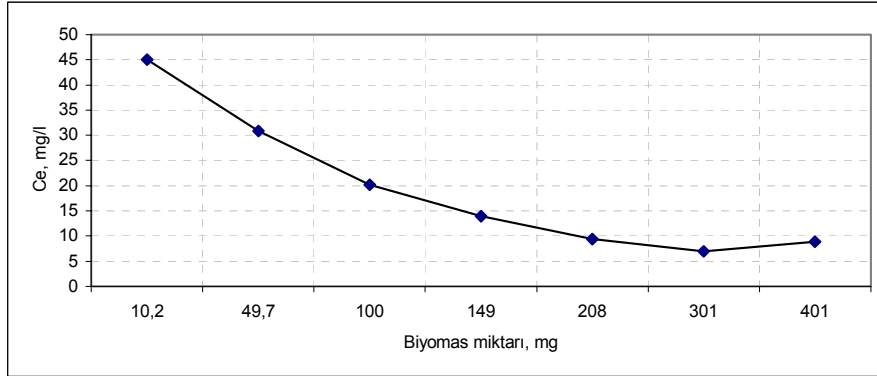
Optimum pH değerlerini belirlemek için pH 1 ve 3 aralığında metal tutma deneyleri yapılmış ve bu deneyler sonucunda pH değeri 1 olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan çalışmalar, elde edilen bu optimum pH değerlerinde yapılmıştır.

4.3. Optimum Doz Belirleme Çalışmaları

Optimum doz belirleme çalışmaları için yapılan çalışmalar, optimum pH ve karışım süresinde ve 20°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Krom(VI) için yapılan izoterm testleri sonuçları [karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20 °C, karıştırma süresi 75 dk. (denge süresi) karışım hacmi 25 ml, pH; 1]

Biyomas miktarı (mg)	C _e mg Cr ⁶⁺ /l	q _e mg Cr ⁶⁺ /g
10,2	34,26798	38,55887
49,7	24,63613	12,75849
100	17,12329	8,219178
149	13,91267	6,054921
208	10,05993	4,800489
301	6,421233	3,619499
401	7,063356	2,676848
biyomassız		



Şekil 4.3. Biyomas miktarı ile konsantrasyon değişimi

Optimum doz belirleme çalışmaları için yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerle çizilen grafik Şekil 4.3'de görülmektedir. Şekil 4.3'e bakıldığında biyomas dozu arttıkça çözültide arta kalan Cr^{6+} konsantrasyonu 300 mg a kadar azalmaktadır. Fakat bu değer aşıldığında krom(VI) konsantrasyonunda bir azalma söz konusu değildir. Hatta az miktarda da olsa bir artış söz konusudur. Bu durum beklenen bir sonuç değildir. Eğer kullandığımız biyoması laboratuvar ortamında üretmiş olsaydık böyle bir problem ile karşılaşmayacaktı. Fakat yapılan çalışmada kullanılan biyomas evsel atıksu arıtma tesisinden alındığı için çamurun bünyesinde arıtma esnasında Krom(VI) tutulmuştur. Belli bir doza kadar biyomasa tutulmuş krom giderime etkide bulunmaz iken miktar arttıkça ortama yaydığı konsantrasyon etkili olmaktadır. Bu sebepten dolayı optimum biyomas dozu 300 mg olarak yani 12 g/l olarak tespit edilmiştir.

4.4. Kesikli Kinetik Çalışmaları

Biyosorpsiyon kinetiği, çözültideki kirleticinin biyomas tarafından yakalanma hızını açıklar. Bu hızın belirlenmesi biyosorpsiyona dayalı süreçlerin tasarımı için gereklidir. Süreçte hidrolik tutulma süresi kinetik verilere bağlıdır. Kinetik verileri doğru biçimde belirleyebilmek için test çalışmaları yapmak gereklidir (Ho ve McKay, 1999a).

Yapılan çalışmada aktif çamur biyoması ile krom(VI) iyonunun biyosorpsiyon kinetiği ortaya konulmuştur. Bunun için 50 mg/l konsantrasyonda metal içeren 25 ml metal çözültileri içine 300 mg biyomas eklendi ve 0-75 dakikalık zaman aralığında çözültideki metal konsantrasyonu azalması takip edildi. Optimum şartlar sağlanarak biyosorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de sunulmuştur. Krom(VI) nın karıştırma süresi ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.4'de verilmiştir. Grafikten (Şekil 4.4), 1.si hızlı faz 2.si yavaş faz olmak üzere biyosorpsiyonun iki faza sahip olduğu görülmektedir. 2. fazda biyosorpsiyon yavaş gerçekleşirken 1.fazda oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Biyosorpsiyonun büyük bir kısmı 1 fazda gerçekleşmektedir. Hızlı olan bu fazda yüzeyde tutulma olabilir ve yüzeyde tutunma iyon değişimi ile gerçekleşebilir. Yavaş

Açıklama [o60]: Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second Order Model For Sorption Process. Process Biochemistry. 34, 451-465.

olan 2. faz metal iyonlarının biyomas içine difüzyonu ile açıklanabilir (Prakasham vd., 1999).

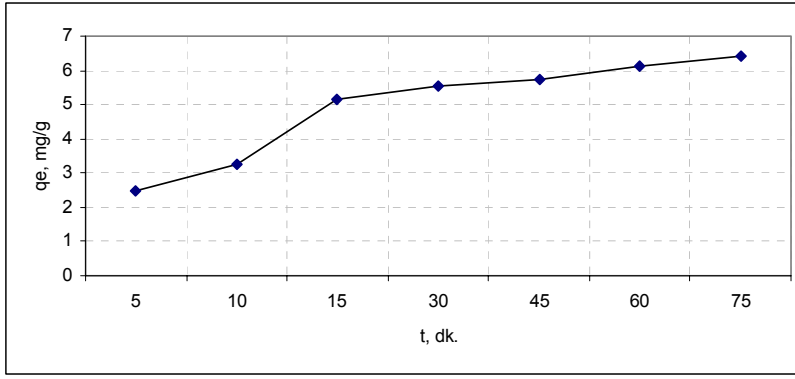
Açıklama [o61]: Prakasham, R.S., Merrie, J.S., Sheelea, R., Sarswathi, N., Ramakrishna, S.V. 1999. Biosorption Of Chromium VI By Free And Immobilized Rhizopus arrhizus. Environmental Pollution. 104, 421-427.

Krom(VI) için Şekil 4.4'deki biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişim grafiğine bakıldığında biyosorpsiyonun 1. fazı 15 dakikada tamamlanmış, bu zaman içerisinde biyosorpsiyon kapasitesinin %50 si gerçekleşmiştir. Deneysel olarak elde edilen özgül tutulma (q_e) 3.41 mg Cr⁶⁺/g biyomas olarak elde edilmiştir.

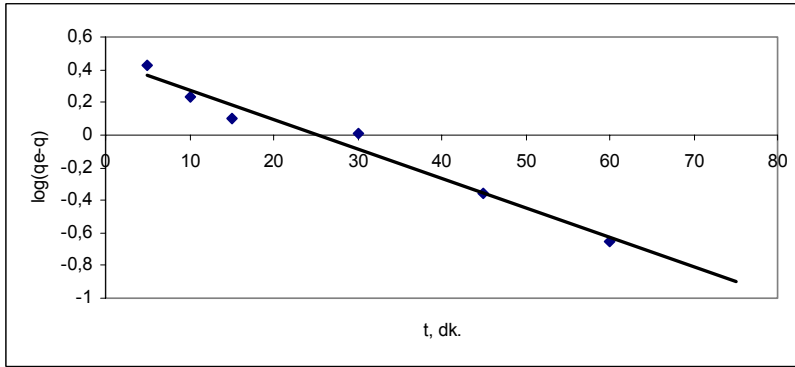
Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için çizilen 1. derece ve 2. derece reaksiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Bu şekillerdeki grafiğin regrasyon katsayısına bakıldığında 1. derece için R² 0.97, 2. derece için R² 0.98 olarak elde edilmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğini 2. derece reaksiyon kinetiği 1. derece kinetiğe göre regrasyon katsayılarına bakıldığında daha yüksek güvenilirlikte açıklayabilmektedir. 1. derece reaksiyon kinetiği grafikleri 0-60 dakika aralığı için çizilmiştir. 0-75 dakika aralığında ise regrasyon katsayısı daha küçük degerde olmaktadır. Bunun yanısıra 2. derece reaksiyon kinetiği çalışmaları 0-75 dakika zaman aralığı için yani bütün zaman aralıkları için uyum sağlamaktadır.

Çizelge 4.4. Krom(VI) için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler (başlangıç metal konsantrasyonu 50 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20°C, karışım hacmi 25 ml, karışımındaki biyomas miktarı 300 ml, pH 1)

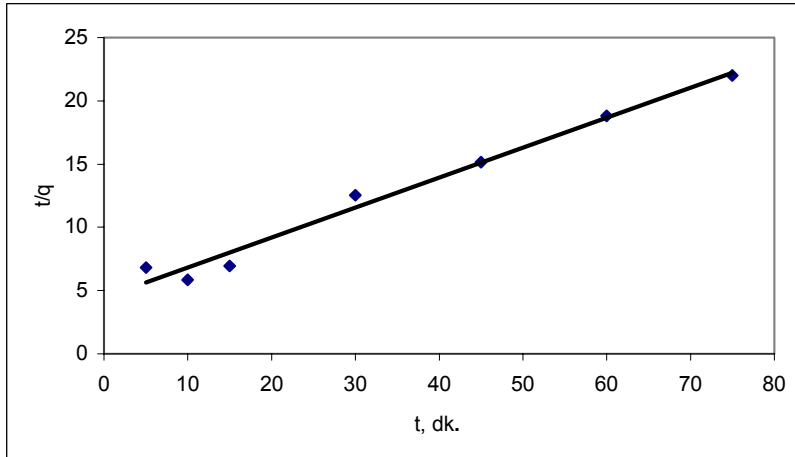
Süre (dk)	C _e (mg Pb ²⁺ /l)	q _e (mg Pb ²⁺ /g biyomas)	Karışım sonrası pH değeri
0	50	0	1
5	41,17647	0,735294	2,84
10	29,41176	1,709986	2,96
15	24,11765	2,156863	3,11
30	21,17647	2,393981	3,15
45	14,11765	2,970393	3,2
60	11,76471	3,186275	3,22
75	8,941176	3,410201	3,24
Biyomassız	49,89		



Şekil 4.4. Krom(VI) için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi



Şekil 4.5. Krom(VI) için 1. derece kinetik grafiği



Şekil 4.6. Krom(VI) için 2. derece kinetik grafiği

1. ve 2. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.5’de özetlenmiştir. Çizelgeye bakıldığında biyosorbsiyon kinetiği 2. derece reaksiyon kinetiği ile daha iyi açıklanmaktadır. Ho ve McKay (1999a), bütün zaman aralığında yüksek regrasyon veren 2. derece kinetiğin etkin mekanizmasının, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında elektron değişimi veya paylaşımını içeren kemisorpsiyon olabileceğini ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada da bu yapılan tespite yakın sonuçlar vardır (Çizelge 4.5). Dolayısıyla bu araştırmacıların yapmış olduğu tespit yapılan çalışma için de geçerlidir.

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen kinetik verilerden biyosorpsiyon hızının saf kültürler ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu durum çalışmada kullanılan biyomasın heterojen yapısının neticesi olabilir. Saf kültürler homojen hücre duvarlarına sahip oldukları için benzer fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bunun yanı sıra aktif çamurda çok sayıda farklı mikroorganizma türleri olmasından dolayı heterojen bir yapı söz konusudur. Norton vd (2004), adsorpsiyonu sağlayan farklı grupların olmasının dengeye ulaşmada daha uzun zamana ihtiyaç duyduğunu belirtmişlerdir.

Açıklama [o62]: Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. 2004. Biosorption Of Zinc From Aqueous Solutions Using Biosolids. Advances In Environmental Research. 8, 629-635.

Çizelge 4.5. Krom(VI) için 1. ve 2. derece kinetik model sabitleri ve regrasyon

	q_e	$K_{1,ad}$	R^2	$K_{2,ad}$	q_e	R^2
Krom(VI)	2.85	0.04	0.97	0.012	4.21	0.98

4.4.1. Sıcaklığın Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi

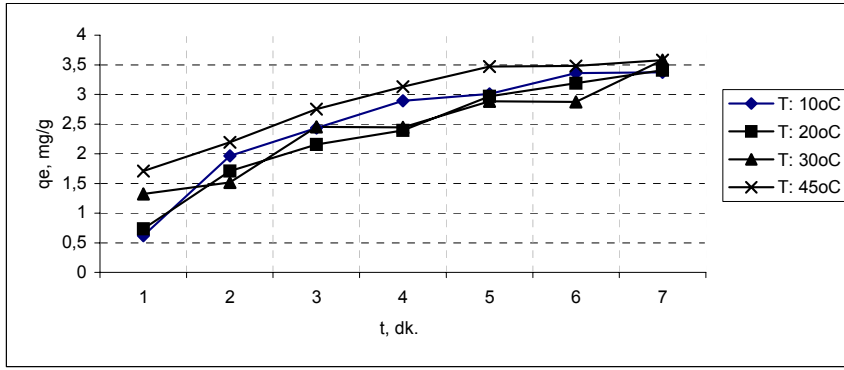
Adsorpsiyon sürecinin açıklanmasında kullanılan izoterm ve kinetik modeller belli sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Elde edilen izoterm ve kinetik sabitler sadece test sıcaklığına ilişkindir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler kullanılarak biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olduğu ortayakonabilir. Böylelikle, biyosorpsiyonu gerçekleştirmek için ısı ihtiyacı olup olmadığı belirlenebilir. Bunun yanı sıra, sıcaklığın fiziksel ve kimyasal süreçler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Aksu, 2001).

Açıklama [m63]: Aksu, Z. 2001. Equilibrium And Kinetic Modelling Of Cadmium(II) Biosorption By *C. vulgaris* In Batch System: effect Of Temperature. Separation And Purification technology. 21, 285-294.

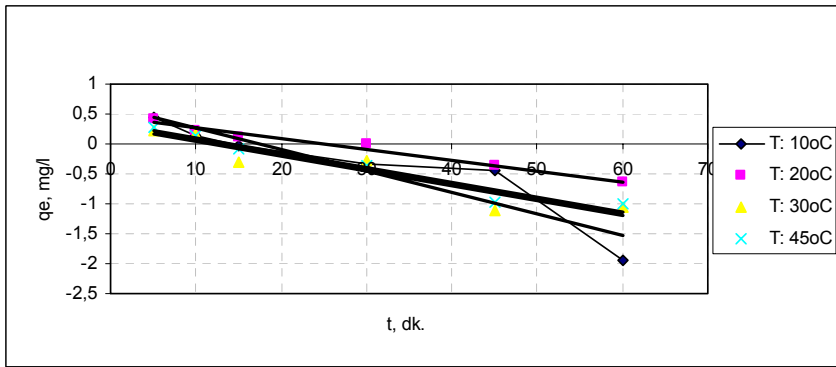
Krom(VI) biyosorpsiyon kinetiğine, sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda 50 mg/l lik krom çözeltisinin pH değeri H₂SO₄ ile 1'e ayarlanmıştır. Bu çözeltiden 25 şer ml 40 ml lik viallere alınarak herbirine 300 mg biyomas eklenmiştir. Daha sonra 10, 20, 30 ve 45°C ler için 150 d/d'da karıştırma işlemi yapılarak. metal konsantrasyonundaki azalmalar gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisi Şekil 4.7'deki grafikte sunulmuştur. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim çok fazla değildir. Yalnız 30°C sıcaklık değerinde biyosorpsiyon kapasitesinde gözle görülür bir azalma söz konusudur. Bu sıcaklık değerinde biyomasın kimyasal yapısında bir değişiklik söz konusu olmuş olabilir diyebiliriz fakat 45°C sıcaklık değerinde biyosorpsiyon kapasitesinin değeri artmıştır. Buyüzden bu tez çürümüş olur. Bu konu araştırılması gereken bir konudur. Daha sonraki çalışmalarda bu konunun üzerine gidilmelidir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen biyosorpsiyon süreçlerinin 1. derece kinetik grafikleri, Şekil 4.8'de, 2. derece kinetik model grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir. 1. ve 2. derece kinetik sabitleri ve regrasyon katsayıları Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Çizelge 4.7'deki veriler yorumlandığında biyosorpsiyon süreci 2. derece kinetik ile açıklanmaktadır. 1. derece kinetik için regrasyon katsayıları 0.85-0.97 aralığında değişirken 2. derece kinetikte 0.94-0.99 arasında değişmektedir. Ayrıca 1. derece kinetik ile bütün zaman aralığındaki biyosorpsiyon hızı belirlenemezken, 2. derece kinetik ile 0-75 dakika aralığındaki biyosorpsiyon hızı açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.6. Krom(+6) için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi (Co: 50 mg/l, pH: 1.04, karıştırma hızı 150 d/d, karışım hacmi 25 ml, karışımdaki biyomas miktarı ~ 300 mg)

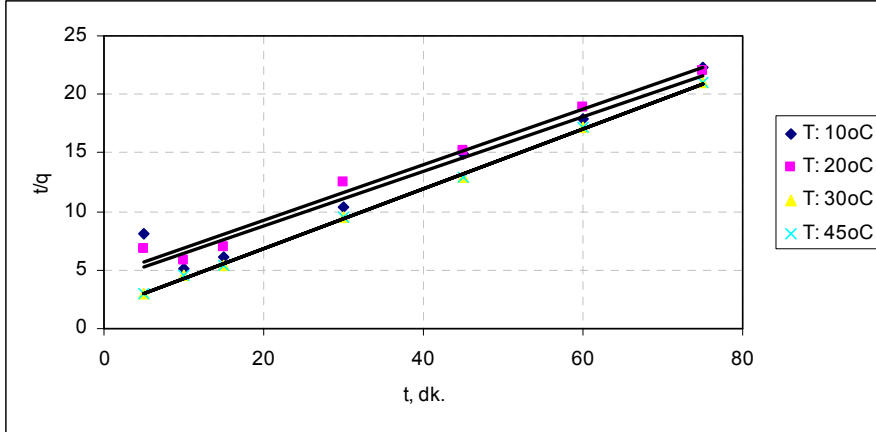
Süre,dk	C _e , mg Cr ⁶⁺ /l			
	10 °C	20 °C	30 °C	45 °C
5	42,58824	41,17647	34,11765	29,41176
10	26,35294	29,41176	31,76471	23,52941
15	20,47059	24,11765	20,58824	16,94118
30	14,94118	21,17647	20,47059	12,82353
45	13,64706	14,11765	15,29412	8,235294
60	9,411765	11,76471	15,29412	8,235294
75	9,411765	8,941176	14,47059	7,058824



Şekil 4.7. Krom(VI) kinetiğine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.8. Krom(VI) için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim



Şekil 4.9. Krom(VI) için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim

Çizelge 4.7. Krom(VI) için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim

Sıc. °C	1. Derece Reaksiyon Kinetiği				2. Derece Reaksiyon Kinetiği			
	k_1	q_e	Doğrunun eşitliği	R^2	k_2	q_e	Doğrunun eşitliği	R^2
10	0.083	1.08	$-0,036x + 0,6303$	0,8521	0.0135	4.26	$0,2344x + 4,0732$	0,9475
20	0.04	2.85	$-0,0181x + 0,4561$	0,9714	0.012	4.21	$0,2371x + 4,4559$	0,9819
30	0.0575	1.94	$-0,025x + 0,2921$	0,8863	0.037	3.9	$0,2559x + 1,7534$	0,9992
45	0.0571	2.24	$-0,0248x + 0,3511$	0,9573	0.037	3.9	$0,2559x + 1,7534$	0,9992

Sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiği üzerine etkisini belirleyebilmek için yapılan testlerde, sıcaklığın 0-45°C aralığında önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlendi. Bu yüzden bu aşamadan sonar yapılacak olan çalışmalarda sıcaklık 20°C olarak alındı.

Sıcaklık ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda ilk baştaki biyosorpsiyon hızı yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olurken 10 ve 20°C sıcaklıklarda başlangıçtaki biyosorpsiyon hızı daha yavaş gerçekleştiği görüldü. Özer ve özer (2003), *S. cerevisia* ile kurşun biyosorpsiyonunda sıcaklığın 15-25°C aralığında olması halinde biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını ve 25-40°C aralığında ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca metal bağlama bölgelerinde sıcaklık arttıkça bozulma olabileceğini belirtilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda kullandığımız biyomas ile krom(VI) iyonunun tutulmasında kemosorpsiyon mekanizmasının çok fazla etkili olmadığını söylemek mümkündür. 30°C sıcaklıkta gerçekleşen biyosorpsiyon işlemi için aynı şeyi söyleyemeyiz. Ho ve McKay (1998), turba ile yapmış oldukları boyayı biyosorbe etme çalışmalarında sıcaklık arttıkça 2. derece kinetik sabitlerinde artış olduğunu gözlemişlerdir. Sıcaklık 18 °C olduğunda en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu belirtmiştir. Krom(VI) için farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalarında 2. derece kinetik hız sabiti k_2 değerlerine baktığımızda sıcaklık arttıkça sabitlerde de bir artış olduğu görülür (Çizelge 4.7). Elde ettiğimiz sonuçlar Ho ve McKay tarafından yapılan yorumu desteklemektedir.

Açıklama [m64]: Ho, Y.S., McKay, G. 1998. Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Peat. Chemical Engineering Journal. 70, 115-124.

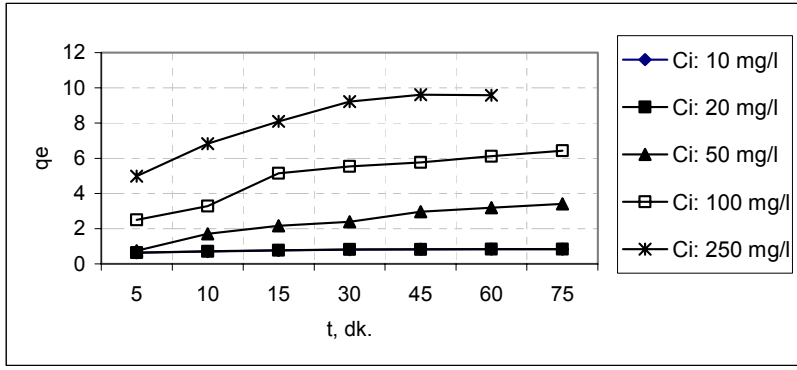
4.4.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerin biyosorpsiyon kinetiğini ve kapasitesini nasıl etkilediğini belirlemek için 5 farklı başlangıç konsantrasyonu seçilerek metal konsantrasyonundaki azalmalar 0-75 dakika aralığında gözlemlendi. Seçilen başlangıç konsantrasyonu 10, 20, 50, 100, ve 250 mg Cr⁶⁺/l'dir.

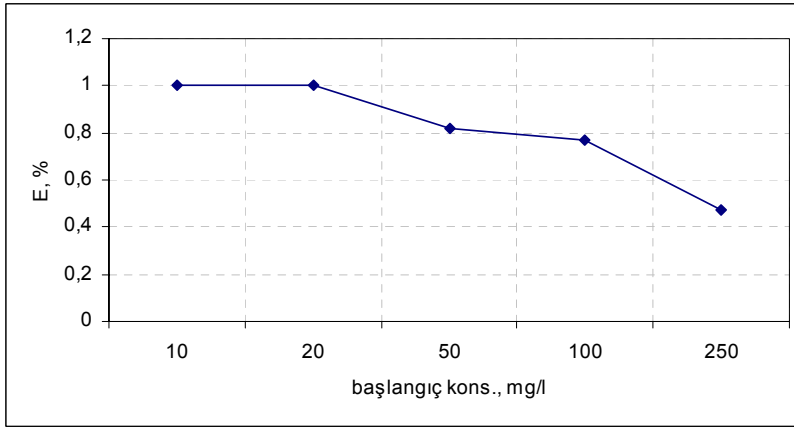
Başlangıç konsantrasyonlarının krom(VI) biyosorpsiyon kinetiği üzerine etkisini belirlemek için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Şekil 4.10'da biyosorpsiyon kinetiğinin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekil 4.10'dan da görüleceği üzere başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) birbirine yaklaşmaktadır. Prosesin verimi düşmesine rağmen (Şekil 4.11) q_e 'lerde bir artış söz konusudur. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilen 1. derece kinetikler Şekil 4.12'de, 2. derece kinetikler ise Şekil 4.13'de grafikler ile verilmiştir. Çizelge 4.9'de kinetik veriler ve regresyon katsayıları sunulmuştur. Regresyon katsayılarına bakıldığında biyosorpsiyon sürecinin 2. derece reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir. Tüm başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece kinetik modelin regresyon katsayıları 1. derece kinetik modelin regresyon katsayılarından daha büyük değere sahiptir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.8. Krom(+6) için farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan kinetik çalışmaları (karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık; 20 °C, karışım hacmi 25 ml, karışımdaki biyomas miktarı; ~300 mg, pH: 1)

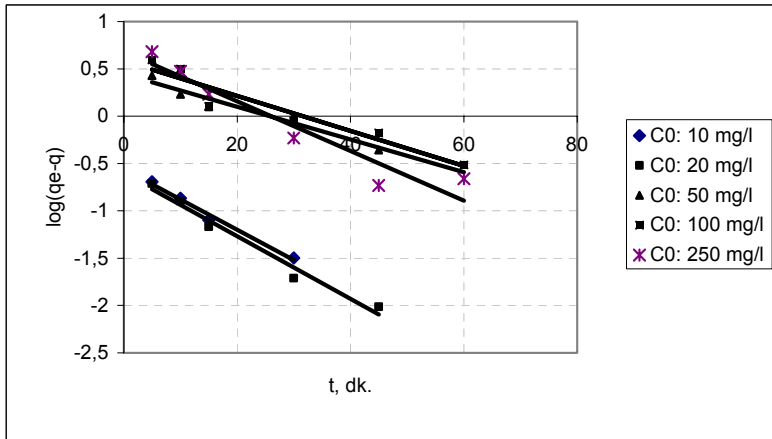
Başlangıç Kons. (mg/l)	10.00	20.00	50.00	100.00	250.00
Süre, (dk)	Çözeltide arta kalan Cr ⁶⁺ konsantrasyonu, mg/l				
5	2,4418	2,3333	41,1764	70,0228	190,2417
10	1,6279	1,5166	29,4117	60,6407	167,8603
15	0,9302	0,8166	24,1176	37,7574	152,1934
30	0,3488	0,2333	21,1764	33,1807	138,7645
45	0	0,1166	14,1176	30,8924	134,2883
60	0	0	11,7647	26,3157	134,2883
75	0	0	8,9411	22,8833	132,0501



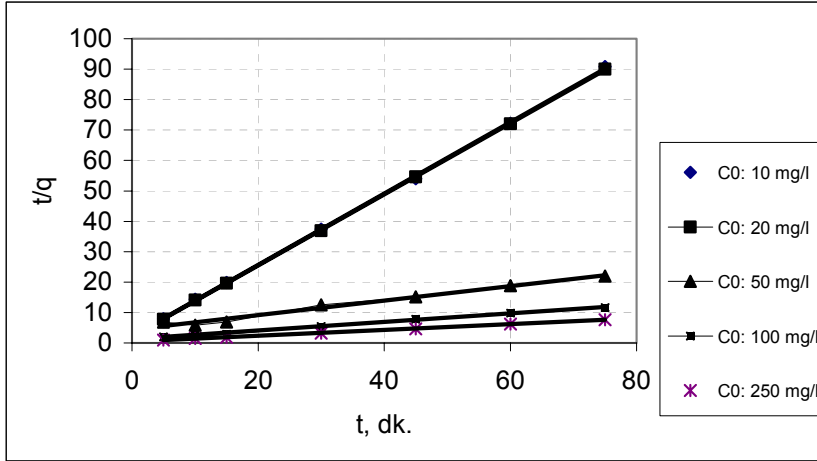
Şekil 4.10. Başlangıç konsantrasyonunun krom kinetiğine etkisi



Şekil 4.11. Başlangıç konsantrasyonu ile biyosorpsiyon veriminin değişimi



Şekil 4.12. Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece reaksiyon kinetiği



Şekil 4.13. Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği

Biyomasın maksimum biyosorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için çözeltilde metal konsantrasyonu eksikliği olmaması gerekir (Veglio ve Beolchini, 1997). Bu noktadan bakıldığında belli bir değere kadar başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde bir artış olacaktır. Aksu ve Akpınar (2001a), aktif çamur ile boya biyosorpsiyonu çalışması sonucunda başlangıç konsantrasyonundaki artışın kütle transferinden doğan direnci kırmada önemli olduğunu belirtmiştir. Bunun yanı sıra başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyomasın biyosorpsiyon kapasitesindeki artış oranı bir önceki başlangıç konsantrasyonuna göre azalmaktadır. Belli bir noktadan sonra biyomas doygunluğa ulaştığında hiçbir artış söz konusu olmayacaktır. Bu durum biyomasın ağır metali biyosorbe etme açısından gitgide doygunluğa ulaşması ve artık metal yakalayamayacak olması ile açıklanabilir. Nuhoglu vd. (2002), *Ulothrix zonata* ile çözeltilde bakır uzaklaştırmak için yapmış oldukları çalışmada başlangıç konsantrasyonundaki artış ile biyosorpsiyon kapasitesindeki artışı metal iyonları ve biyomasın birbirleri ile temasının daha fazla olabileceği şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca literatürde yer alan pek çok çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi ile başlangıç konsantrasyonunun direkt ilişkisi olduğu belirtilmiştir (Veglio ve Beolchini, 1997).

Açıklama [m65]: Aksu, Z., Akpınar, D. 2001. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Anaerobic Activated Sludge; Equilibrium and Kinetic Modelling. Chemical Engineering. 7, 79-84.

Açıklama [o66]: Nuhoglu, Y., Malkoc, A., Canpolat, N. 2002. The Removal Of Cu(II) From Aqueous Solutions By *Ulothrix zonata*. Bioresource Technology. 85, 331-333.

Çizelge 4.9. Krom(VI) için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişimi

1. dereceden kinetik					2. dereceden kinetik			
C _i	q _e	k _{1,ad}	Formül	R ²	q _e	K _{2,ad}	formül	R ²
10	0.27	0.074	-0,0321x - 0,5575	0,9873	0.85	1.56	1,1734x + 2,1619	0,9997
20	0.24	0.076	-0,0331x - 0,6046	0,976	0.855	0.65	1,1688x + 2,08	0,9999
50	2.7	0.04	0,0173x + 0,4435	0,9376	4.21	0.0126	0,2371x + 4,4559	0,9819
100	3.85	0.042	-0,0185x + 0,5858	0,9173	7.13	0.015	0,1402x + 1,2887	0,9948
250	4.8	0.06	-0,0263x + 0,683	0,9169	10.46	0.019	0,0956x + 0,4635	0,9994

Farklı başlangıç konsantrasyonları ile ilgili yapılan çalışmalar sonucu maksimum biyosorpsiyon kapasitesi krom(VI) için 9.8 mg/g biyomas olarak elde edilmiştir. Literatürde krom(VI) giderimi için yapılan çalışmaların özeti Çizelge 2.2’de görülmektedir (burada verilen çalışmalar saf mikroorganizma kültürleri ile gerçekleştirilmiştir). Bu çalışmada elde edilen maksimum krom(VI) biyosorpsiyon kapasitesi Çizelge 2.2’de verilen değerlerin bazılarında daha yüksek olmak ile birlikte bazı biyosorpsiyon kapasitesi değerlerindedir düşüktür. Fakat bu çalışmanın Çizelge 2.2’de verilen çalışmalar ile arasındaki fark kullanılan biyomasın karışık kültür olmasıdır. Saf kültürleri elde etmek ve çoğaltmak aktif çamura göre oldukça güçtür. Aksu ve Akpınar, (2001b), laboratuvar ortamında ürettikleri aktif çamur ile krom(VI) biyosorpsiyonu çalışmalarında 24 mg Cr⁶⁺/g biyomas lık bir maksimum biyosorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Buradan da anlaşılacağı üzere laboratuvar ortamında üretilen aktif çamur ile elde edilen biyosorpsiyon kapasitesi arıtma tesisinden elde edilen aktif çamurdan daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşabilmektedir (bunun yanında aktif çamuru laboratuvar ortamında üretmek güç olduğu gibi ek maliyette getirir). Başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesine etkisini belirleme için yapılan çalışmalar sonucunda; elde edilen optimum şartlar altında 10 ve 20 mgCr(VI)/l başlangıç konsantrasyonlarında 75 dakikalık karışım sonrasında çıkış suyunda krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Bu elde edilen sonuç aktif çamur biyomasının krom(VI) yı atıksudan uzaklaştırmada başarılı olacağını göstergesidir.

4.5. Kesikli İzoterm Testleri

Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için bilinmesi gereken temel parametrelerden bir tanesidir. Adsorpsiyon sistemleri tasarlanmadan önce denge verileri deneysel olarak elde edilmelidir. Bu çalışmada adsorpsiyon çalışmalarında ve çevre mühendisliği alanında oldukça fazla kullanım alanına sahip Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel verilere uyum sağlamadığı araştırılmış ve belli bir pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve karışım hızı için bu izotermi katsayıları hesap edilmiştir. Bu katsayılardan yararlanılarak biyomasın ağır metalleri adsorpsiyonu hakkında bilgi sahibi olmaya çalışılmıştır.

Kesikli izoterm çalışmaları için 50 mg/l lik metal çözeltisinden 25 ml alınarak 40 ml lik viallere aktarıldı. Aynı erlenlere yaklaşık olarak 10, 50, 100, 150, 200, 300 ve 400 mg biyomas eklenerek denge süresi kadar karıştırıldı. Karışım sonrası çözeltilerdeki metal konsantrasyonları ölçüldü.

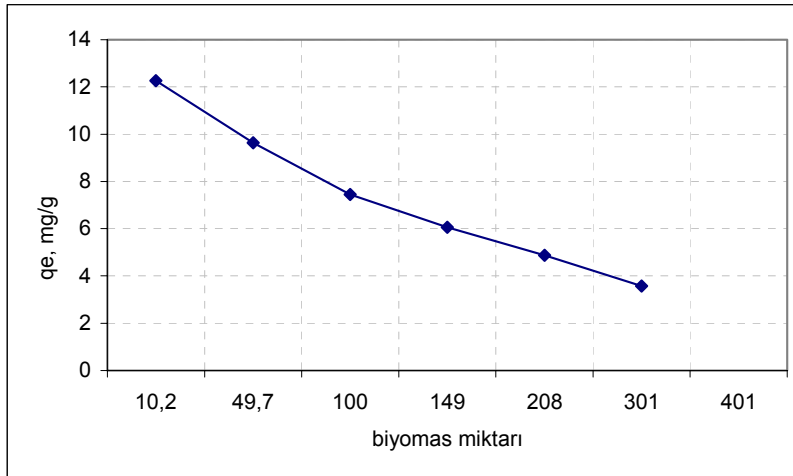
Izoterm çalışmaları için yapılan testlerden elde edilen veriler Çizelge 4.10'da sunulmuştur. Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.14'de görülmektedir. Biyomas miktarı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde azalma; sistem toplam veriminde ise artış görülmektedir (Şekil 4.15). Langmuir izotermine uygunluğunu araştırmak için çizilen grafik Şekil 4.16'da sunulmuştur. Freundlich izotermi için elde edilen grafik ise Şekil 4.17'dedir. Her iki grafiğinde regresyon kat sayısına bakıldığında biyosorpsiyon olayının her iki izoterm ile açıklanabileceği görülmektedir. Langmuir izotermi için çizilen grafiğin regresyon katsayısı 0.97 olarak elde edilirken (Çizelge 4.11). Freundlich izotermi için çizilen grafiğin regresyon katsayısı 0.99 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.11). Şekil 4.16 ve 4.17'de ki grafikler çizilirken 400 mg biyomas eklenen değer dikkate alınmamıştır. 400 mg biyomas eklendiğinde biyosorpsiyon kapasitesi azalmaya meyletmiş ve yanlış sonuçlar elde etmemize sebebiyet vermiştir. Literatürde her iki izoterm ile açıklanabilen biyosorpsiyon sürecine rastlanılmaktadır. Kılıç (2004), aktif çamur ile kurşun(II) biyosorpsiyonu çalışmasında, kurşun(II) biyosorpsiyonunun her iki izoterm ile açıklanabileceğini belirtmiştir. Özer vd. (1999), *Schizomeris leibleinii* ile

demir(II), kurşun(II) ve kadmiyum(II) biyosorpsiyonunu; Aksu (2001), *Chlorella vulgaris* ile kadmiyum(II) biyosorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanabileceğini göstermişlerdir. Yine Aksu ve Gönen (2004), canlı aktif çamur ile fenol biyosorpsiyon etme çalışması sonucunda her iki izoterm ile biyosorpsiyon olayının açıklanabileceğini belirtmiş ve fenolün biyomas yüzeyindeki heterojen bölgelerde tutulduğunu ve bu heterojen bölgelerde tek tabakalı olarak biyosorbe edildiğini belirtmiştir. Aktif çamur biyoması ile kurşun biyosorpsiyon çalışmaları sonucu Aksu ve Gönen (2004)'in yapmış olduğu yorum geçerli olabilir. Krom(VI) iyonları biyomas yüzeyinde heterojen bölgelerde tek tabakalı olarak tutulmuştur.

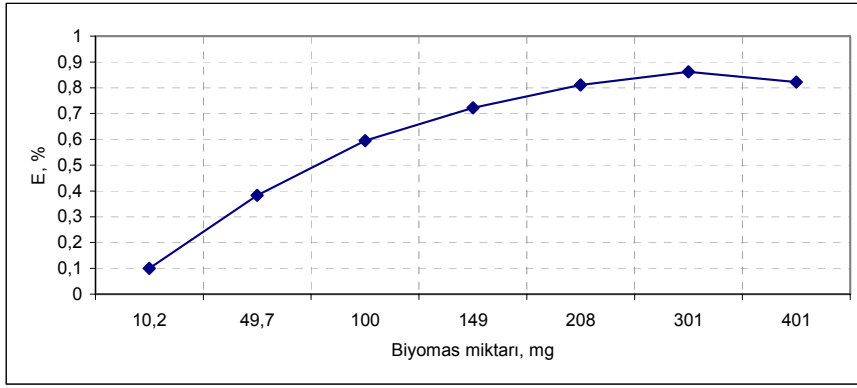
Açıklama [o67]: Aksu,Z. 2001. Equilibrium And Kinetic Modelling Of CAadmium(II) Biosorption By C. Vulgaris In A BAtch System: Effect Of Temperature. Seperation And Purification Technology. 21, 285-294.

Çizelge 4.10. Krom(+6) için yapılan izoterm testleri sonuçları [karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20 °C, karıştırma süresi 75 dk. (denge süresi) karışım hacmi 25 ml, pH; 1]

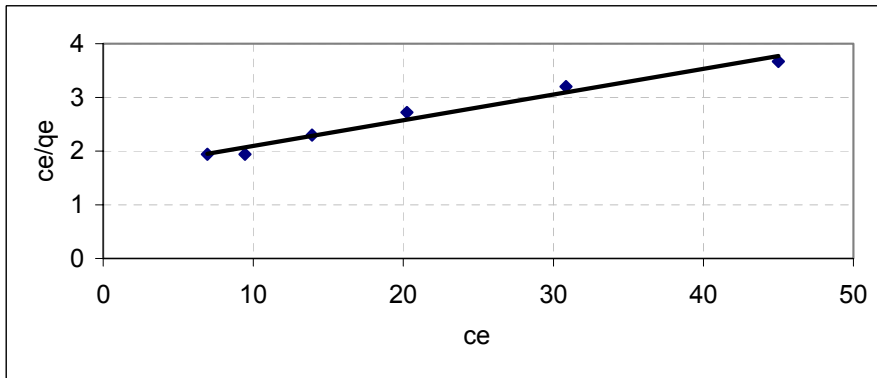
Biyomas miktarı (mg)	C_e mg Cr ⁶⁺ /l	Nihai pH	q_e mg Cr ⁶⁺ /g
10,2	34,26798	1,15	38,55887
49,7	24,63613	1,15	12,75849
100	17,12329	1,23	8,219178
149	13,91267	1,41	6,054921
208	10,05993	1,56	4,800489
301	6,421233	1,98	3,619499
401	7,063356	2,78	2,676848
biyomassız	19,96		



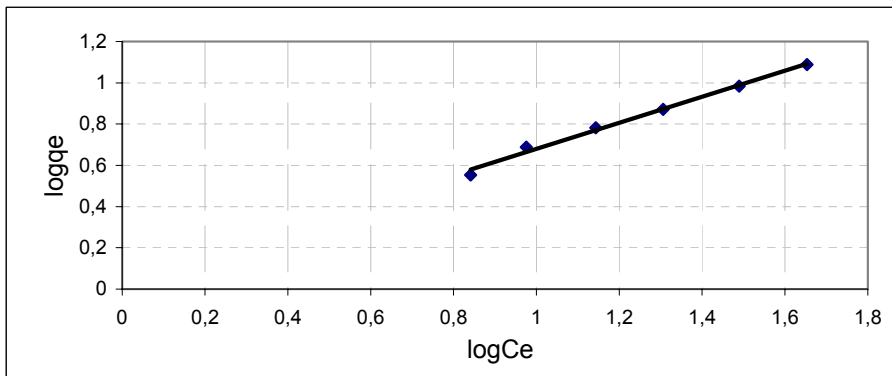
Şekil 4.14. Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim



Şekil 4.15 Biyomas miktarındaki artış ile sistem verimindeki değişim



Şekil 4.16. Krom biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanması



Şekil 4.17. Krom biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması

Çizelge 4.11. Krom için Langmuir ve Freundlich sabitleri

	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K _F	R ²	a	b	R ²
Krom	0.63	1.11	0.99	0.03	20.8	0.97

Biyosorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri Çizelge 4.11’de özetlenmiştir. Çizelge 4.11’de krom(VI) için biyosorpsiyon süreci her iki izoterm modeli ile açıklanabilmektedir. Hesaplanarak elde edilen a ve b sabitleri sonucunda biosorbent ve metal iyonları arasında yakınlığın yüksek olduğunu ve aktif çamurun krom(VI) için iyi bir biosorbent olduğunu söyleyebiliriz (Çizelge 4.11). Kratochvil ve Volesky (1998), iyi bir biosorbentin düşük a sabitine ve yüksek bir b sabitine sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Freundlich izoterminde yer alan 1/n sabiti yüzeyin heterojenliği ile ilgili bir sabittir. Bu değer 0-1 arasında değerler alır. Tutulma yüzeyi ne kadar heterojen ise 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur (aksu vd., 1999). Bu çalışmada 1/n değeri 0.63 olarak elde edilmiştir. Buradanda Yapılan çalışmalarla literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldığında elde edilen a sabitleri daha düşüktür. a sabiti 0.03 olarak elde edilmiştir. Kılıç (2004), aktif çamur ile yapmış olduğu biyosorpsiyon çalışmalarında a sabitini kurşun için 0.645, cıva için 0.469 olarak elde edilmiştir. Gülnaz vd. (2004), aktif çamur ile yapmış oldukları boya biyosorpsiyonunda Langmuir sabiti a’yı 1 den büyük elde etmiştir. Chen vd. (2002), kurutulmuş aktif çamur ile bakır(II) biyosorpsiyonu sonucunda Langmuir sabiti a’yı 0.741 olarak hesap etmiştir.

Krom(VI) için deneysel olarak en yüksek q_{eq} değeri 12.26 mg Cr⁶⁺/g biyomas olarak elde edilmiştir. q_{eq} ’nin b’den küçük olması adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunun bir göstergesidir. Yani aktif çamur üzerinde heterojen olarak dağılmış tutma bölgeleri tam olarak metal ile kaplanmamıştır.

Aktif çamur biyoması ile krom(VI) biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması, aktif çamurun tüm yüzeyinin enerji bakımından uniform olduğu ve dolayısı ile aynı biyosorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir. Aktif çamur yüzeyinde biyosorbe olan krom(VI) iyonları arasında bir etkileşim yada bir

Açıklama [MK68]: Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to Rhizopus arrhizus: application of adsorption isotherms, Process Biochem., 34:483-491, 1999.

Açıklama [m69]: Chen, J.P., Lie, D., Wang, L., Wu, S., Zhang, B. 2002. Dried Waste Activated Sludge As Biosorbents For Metal Removal: Adsorptive Characterization And Prevention Of Organic Leaching. J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 657-662.

rekabet olmadığından krom(VI) iyonları yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur.

4.6. İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

Elde edilen izoterm verileri

$$W/V=(C_o-C_e)/Q_e=(C_o-C_e)/[(abC_e)/(1+aC_e)]=(C_o-C_e)/[K_F C_e^{1/n}]....$$

Eşitliğinde yerine konulduğunda elde ettiğimiz yeni eşitlik V hacimdeki belli bir konsantrasyona sahip atıksuyun istenen konsantrasyona düşürebilmemiz için kullanmamız gereken adsorban miktarını belirlememize yardımcı olur. Bu amaçla veriler Eşitlik 2.25'de yerine konduğu zaman Eşitlik 2.26 elde edilir. İzoterm çalışmaları sonucu krom(VI) biyosorpsiyonunun her iki izotermde uyum sağladığını fakat Freundlich izotermi için daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğunu belirlemiştik. Buna göre eşitliği aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

$$W/V=(C_o-C_e)/[1.11*C_e^{1/0.63}]$$

Elde edilen bu eşitlik başlangıç pH'ı: 1, ortam sıcaklığı 20°C, 150 rpm karışım hızı için geçerlidir.

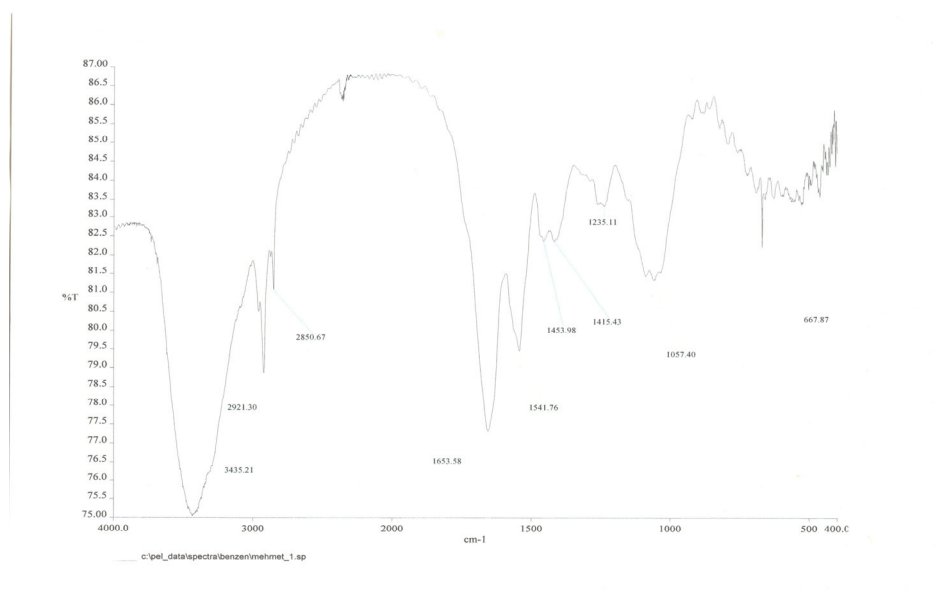
4.7. İnaktif Hale Getirilmiş Aktif Çamur Biyoması Kullanılarak Deri Atıksuyundan Krom⁶⁺ İyonunun Giderim Çalışmaları

Deri endüstrisinden temin edilen atıksu yukarıda belirlenmiş olan optimum çevre şartları altında biyosorpsiyona maruz bırakılmıştır. Kesikli çalışmalar sonucunda aktif çamur süzülerek atıksudan uzaklaştırılmış ve elde edilen süzüntüde yapılan analizlerde krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Bunun yanı sıra süzüntünün pH değeri 3.77 olarak kaydedilmiştir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (Resmi Gazete, 2004) [Tablo 12](#) de [Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları](#) krom(VI) için 0.5 mg/l olarak verilmiştir. Verilen deşarj standardına göre deri atıksuyundan krom(VI) yı inaktif hale getirilmiş aktif çamur ile uzaklaştırmak mümkündür.

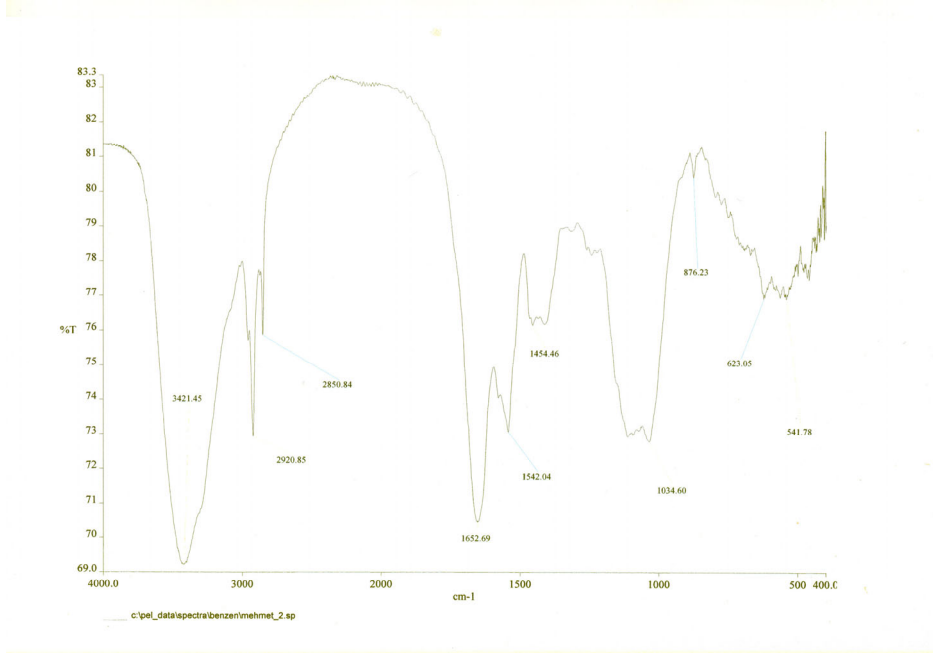
Açıklama [MK70]: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
Yayımlandığı Resmi Gazete :Tarih 31
Aralık Cuma 2004 Sayı :25687

4.8. Biyosorbsiyon Mekanizmalarını Belirleme Çalışmaları

Aktif çamur ile Cr^{6+} biyosorbsiyon çalışmasının biyosorbsiyon mekanizmasını belirlemek için ham çamurun ve Cr^{6+} biyosorbsiyonunda kullanılan çamurun IR spektrumları çekilerek karşılaştırıldı. Ham biyomasın IR spektrumu Şekil.4.18 de Cr^{6+} biyosorbsiyonunda kullanılan çamurun IR spektrumu Şekil 19'da görülmektedir. Bu iki şekle bakıldığında pek fazla bir farklılık gözlenmez iken sadece 400-425 cm^{-1} deki pikler keskinleşmektedir. Bu bölge $\text{C-Cr}_2\text{O}_7^-$ titreşimine karşılık gelmektedir (Dikman, 1985). Burudan da $\text{C-Cr}_2\text{O}_7^-$ arasında kimyasal bir bağlantı olduğu fikri varsayılabilir. Elde edilen sonuçlardan aktif çamur ile Cr^{6+} iyonunun tutulmasında kemosorbsiyon mekanizması etkin bir mekanizma değildir. Biyosorbsiyon fiziksel proseslerle gerçekleşmektedir.



Şekil 4.18. Ham çamurun IR spektrumu



Şekil 4.19. Cr⁶⁺ yüklü çamurun IR spektrumu.

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında inaktif hale getirilmiş aktif çamurun krom(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden ve deri endüstrisi atıksuyundan biyosorbe edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu kapsamda biyosorpsiyon süreci için optimum çevresel şartlar, biyosorpsiyon sürecinin mekanizması, kinetiği ve biyosorpsiyon sürecini açıklayan izoterm çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak yapılmıştır.

Biyosorpsiyon test çalışmaları sonucunda krom(VI) için denge süresi 75 dakika olarak tespit edilmiştir. Denge süresi literatürde yapılan çalışmalar ile mukayese edildiğinde düşük sayılabilir. Denge süresinin düşük olması atıksuyun reaktörde daha az beklemesini sağlar bu açıdan bakıldığında aktif çamur biyoması ile krom(VI) iyonunun biyosorpsiyonu uygundur.

Yapılan çalışmalar sonucunda biyosorpsiyonun optimum olduğu pH değeri 1 olarak belirlenmiştir. pH'nın 1 olması ilk anda çok küçük gibi görünmesine rağmen deri endüstrisi atıksuları genelde pH 1-3'e sahiptir. Bu yüzden optimum pH'nın düşük olmasının bir önemi yoktur. Bunun yanı sıra biyosorpsiyon işleminden sonra krom(VI) uzaklaştırılmış atıksuyun pH sı 3 civarına yükselmektedir.

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon sürecinin 2. derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Biyosorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirleme çalışmalarında başlangıç konsantrasyonunun artmasının biyosorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Farklı başlangıç konsantrasyonları için yapılan deneysel çalışmalar sonucu maksimum biyosorpsiyon kapasitesi krom(VI) için 9.80 mg/g biyomas olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon mekanizmasına sıcaklığın etkisini belirleme çalışmaları sonucunda, sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen kinetik sabitlerin yorumu sonucu biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda sabitliği sağlamak için kinetik, izoterm ve gerçek atıksudan krom(VI) uzaklaştırma çalışmalarında biyosorpsiyon sıcaklığı 20 °C kabul edilmiştir.

İzoterm çalışmaları sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde aktif çamur ile krom(VI) biyosorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermi ile açıklanabileceği görülmüştür. Aktif çamur biyoması ile krom(VI) biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine uyum sağlaması, aktif çamurun krom(VI)'yı heterojen bölgelerde biyosorbe ettiğinin bir göstergesidir. Ayrıca elde edilen verilerin Langmuir izotermi içinde yüksek R^2 değerlerine sahip olması bağlanma bölgelerinde krom(VI) iyonlarının birbirleri ile rekabet etmeden tek tabakada yakalandığının bir göstergesidir.

Deri endüstrisi atıksuyu ile yapılan krom giderim çalışmalarında; çıkış suyunda krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmadı. Böylelikle aktif çamurun deri endüstrisi atıksuyundan krom(VI) iyonunu uzaklaştırmada başarılı olmuştur. Bunun yanı sıra sentetik olarak hazırlanmış 20 mgCr⁶⁺/l içeren çözültiden krom(VI)'yı uzaklaştırma çalışmalarında da karışım sonrası krom(VI) ölçümlerinde krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmadı. Krom(VI) yı uzaklaştırdığımız deri atıksuyu 1.35 mgCr⁶⁺/l konsantrasyona sahip olmasına rağmen daha yüksek krom(VI) konsantrasyonuna sahip olsabile (< 20 mgCr⁶⁺/l) çıkış suyunda krom(VI) konsantrasyonuna rastlanılmaması muhtemeldir. Deri endüstrisi için su kirliliği kontrol yönetmeliğinde deşarj standartı 0.5 mgCr⁶⁺/l olarak belirtilmiştir. Buna göre aktif çamur deri endüstrisi atıksuyundan krom(VI) gidermede oldukça başarılıdır. Ayrıca 75 dakikada dengeye ulaşması diğer proseslere olan üstünlüğüdür. Diğer proseslerde arıtım süresi daha uzundur. Aktif çamur biyomasının pH 1 değerinde krom(VI) gidermede başarılı olması önemli bir avantajı da beraberinde getirmektedir. Literatürde biyosorpsiyon ile gerçekleştirilen pek çok ağır metal giderim çalışmalarında pH 3 değerinden yüksek değerde çalışılmıştır. Bu yüzden pek çok ağır metal içeren atıksudan sadece krom(VI) iyonunu uzaklaştırmak istendiğinde atıksuyun pH'sının 1 e ayarlanması yeterli olacaktır. Biyomas diğer iyonlara ilgi duymaz iken krom(VI) iyonuna yüksek ilgi duyacaktır. Böylelikle biyomasın biyosorpsiyon ömrü artacaktır. Bu da biyosorpsiyon proseslerinin diğer proseslere göre önemli bir üstünlüğüdür.

Biyosorpsiyonda kullanılan aktif çamur biyokütlelerinin çekilen IR spektrumları sonucu biyosorpsiyon mekanizmasının kimyasal olaylarla gerçekleşmediği görülmüştür. Biyosorpsiyonda baskın mekanizma fiziksel olaylardır.

Bu çalışma kapsamında krom(VI) gideriminde, çok sayıda çeşitli mikroorganizma içeren doğal olarak inaktif hale getirilmiş aktif çamurun ağır metalleri yüksek düzeyde biyosorbe etme yeteneğine sahip olduğu ve deri atıksuyundan krom(VI) gidermede verimli olabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z. 2001. Equilibrium And Kinetic Modelling Of Cadmium(II) Biosorption By *C. vulgaris* In Batch System: effect Of Temperature. Separation And Purification technology. 21, 285-294.
- Aksu, Z., Akpınar, D. 2001. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Anaerobic Activated Sludge; Equilibrium and Kinetic Modelling. Chemical Engineering. 7, 79-84.
- Aksu, Z., Akpınar, D. 2001. Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium(VI) From Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering. 7, 183-193.
- Aksu, Z., Akpınar, D., 2000. Modelling Of Simultaneous Biosorption Of Phenol And Nickel (II) Onto Dried Aerobic Activated Sludge. Separation And Purification Technology. 21, 87-99.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z. 1999. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: Application Of Adsorption Isotherms, Process Biochem., 34:483-491.
- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. 2002. Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38, 175-186.
- Aksu, Z., Kutsal, T. 1990. A Comparative Study For Biosorption Characteristics Of Heavy Metals Ions With *C. vulgaris*. Environmental Technology. 11, 979-987.
- Aksu, Z. 2001. Equilibrium And Kinetic Modelling Of Cadmium(II) Biosorption By *C. Vulgaris* In A Batch System: Effect Of Temperature. Separation And Purification Technology. 21, 285-294.
- Alcedo, J. ve Wetterhahn, K.E. 1990. Chromium Toxicity And Carcinogenesis. Int. Rev. Exp. Path. 31, 85-107.
- Arora, N.R., Pandey, G.N. 1984. Heavy Metal And Health. J. Inst. Eng. 65, 1-6.
- Atkinson, B.W., Bux, F., Kusan, H.C. (1998). Waste Activated Sludge Remediation Of Metal-Plating Effluents. Water S. A. 24, 355-359.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment. Prentice-Hall. New Jersey.

- Beszedits, S. 1983. Heavy Metals Removal From Wastewaters. Engineering Digest. March, 18-25.
- Beyhan, M. 2002. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, İstanbul.
- Brady, D., Stoll, A., Duncan, J. R., (1994). Biosorption Of Heavy Metals Cations By Non-viable Yeast Biomass. Environmental Technology. 15, 429-438.
- Bridgewater, L.C., Manning, F.C., Woo, E.S. ve Patierno, S.R. 1994. DNA polymerase arrest by trivalent chromium. Mol. Carcinog. 9, 122-133
- Brochiero, E., Bonaly, J. ve Mestre, J.C. 1984. Toxic action Of Hexavalent Chromium On *Euglena Gracilis* Strain Z Grown Under Heterotrophic Conditions. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13, 603-608
- Browning, E. 1969. Toxicity of Industrial Metals, Bölüm 2, İkinci Basım, Butterworths, London, UK.
- Bux, F., Kasan, H. C. (1994). Comparison Of Selected Methods For Relative Assessment Of Surface Charge On Waste Biomss. Water Science And Technology. 20, 73-76.
- Carlos, C., Jesus, C.G., Silvia, D., Felix, G.C., Herminia, L.T., Juan Carlos, T.G. ve Rafael, M.S. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reviews 25, 335-347
- Chen, J.P., Lie, D., Wang, L., Wu, S., Zhang, B. 2002. Dried Waste Activated Sludge As Biosorbents For Metal Removal: Adsorptive Characterization And Prevention Of Organic Leaching. J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 657-662.
- Corradi, M.G., Gorbi, G., Ricci, A., Torelli, A. ve Bassi, A.M. 1995. Chromium-induced sexual reproduction gives rise to a Cr-tolerant progeny in *Scenedesmus acutus*. Ecotoxicol. Environ. 32, 12-18
- De Filippis, L.F. ve Pallaghy, C.K. 1994. Heavy Metals: Sources And Biological Effects. Advances in Limnology Series: Algae and Water Pollution. (Rai, L.C., Gaur, J.P. ve Soeder, C. J.) 31-77 E. Scheizerbartsche Press, Stuttgart.
- Dikman, E. (1985). Enstrümental Analiz. Çağlayan Kitapevi. 271s. İstanbul
- Doğan, M., Alkan, M., Removal of Methyl Violet From Aqueous Solution By Perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267:32-41, 2003.
- Dubin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry. 550, 331-340.

- Ersoy, B., (2000). Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İstanbul.
- Fourest, E., Canal, C., Roux, J. C., (1994) Improvement Of Heavy Metal Biosorption By Mycelial dead Biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): Control And Cation Activation. FEMS Microbiology review. 14, 325-332
- Fuhrmann, R., Rothstein, A., (1968). The Transport Of Zn^{+2} , Co^{+2} And Ni^{+2} Into Yeast Cells. Biochemica Et Biophysica Acta. 163, 325-330.
- Gadd, G. M., (1988). Accumulations Of Metals By Microorganisms And Algae. In Biotechnology – A Comprehensive Treatise. 8, 401-403, Weinheim.
- Gadd, G. M., (1990). Biosorption. Journal Of Chemistry And Industry. 2nd July, 421-426.
- Galun, M., Galu, E., Siegel, B. Z., Keller, P., Lehr, H., Siegel, S. M., (1987). Removal Of Metal Ions From Aqueous Solutions By Penicillium Biomass: Kinetic And Uptake Parameters. Water, Soil, And Soil Pollution. 33, 359-371.
- Guibal, E., Roulph, C., Le Cloirec, P. (1992). Uranium Biosorption By a Filamentous Fungus *Mucor miehei* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. Water Research. 26, 1139-1145.
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. ve Jain, N. 2001. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, Water Research 35, No.17 4079-4085
- Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T. (1966). Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 5, 212-223.
- Hammami, A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J. (2002). Effect Of The Presence Of Lead On The Biosorption Of Copper, Cadmium And Zinc By Activated Sludge. Hydrometallurgy. 67, 109-116.
- Ho, Y. S., McKay, G., (1999). The Sorption Of Lead (II) İons On Peat. Water research. 33, 578-584.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. Environmental Technology. 17, 71-77
- Ho, Y.S., McKay, G. 1998. Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Peat. Chemical Engineering Journal. 70, 115-124.

- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second Order Model For Sorption Process. *Process Biochemistry*. 34, 451-465.
- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. The Sorption Of Lead(II) Ions On Peat . *Water Research* .33, 578-584.
- Huang, C. Huang, C.P., Morehart, A.L. 1990. The Removal Of Cu(II) From Dilute Aqueous Solutions By *Saccharomyces Cerevisiae*. *Water Research*. 24, 433-439.
- Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K., Huang, J. P., (1988). *Water science And Technology*. 20, 369-376.
- Huang, C., Morehart, A. L., (1990). The Removal Of Cu(II) From Dilute Aqueous Solutions By *Saccharomyces Cerevisiae*. *Water Research*. 24, 433-439.
- Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z. (2001). Bioadsorption Of Lead(II) From Aqueous Solution By Fungal Biomass Of *Aspergillus niger*. *Journal Of Biotechnology*. 87, 273-277.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. (1999). Removal Of Heavy Metals Using Fungus *Aspergillus Niger*. *Bioresource Technology*. 70, 95-104.
- Katz, S.A. ve Salem, H. 1993. The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical speciation: a review. *J. Appl. Toxicol.* 13, 217-224
- Kaufman, D.B. 1970. Acute Potassium Dichromate Poisoning in Man. *Am. J. Diseases Children* 119, 374-379
- Kawanishi, S., Inoue, S. ve Sano, S. 1986. Mechanism of DNA Cleavage Induced by sodium chromate (VI) in the presence of hydrogen peroxide. *J.Biol. Chem.* 261, 5952-5958
- Khalid, A. M., Shemsi, A. M., akhtar, K., Anwar, M. A., (1993). Uranium biosorption by *trichoderma harzianum* entrapped in polyster foam beads. *Biohydrometallurgical technologies, the minerals, metals and materials society*. 2, 309-317. New York.
- Khasim, D.I., Kumar, N.V. ve Hussain, R.C. 1989. Environmental contamination of chromium in agricultural and animal products near a chromate industry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 742-746
- Kılıç, M. 2004. Kurşun(II) ve Civa(II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi. SDÜ. FBE. Isparta.

- Kiff, R. J., Little, D. R., (1986). Biosorption of heavy metals by immobilized fungal biomass. In immobilization of ions by biosorption. Ellis Hunt Publishers. 649s. Chichester
- Letterman, R.D. 1999. Water Quality And Treatment. A Handbook Of Community Water Supplies. Fifth Edition. McGraw-Hill. New York.
- Levenspiel, O., (1972). Chemical reaction Engineering. Willey. New York.
- Levis, A.G. ve Bianchi, V. 1982. Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds. Biological and Environmental Aspects of Chromium (Langard, S.,)171-208, Elsevier, Amsterdam
- Liu, K.T., Webwr, J.Jr. 1981. Characterization Of Mass Transfer Parameters For Adsorber Modeling And Design. Journal Of Water Pollution Control Federation. 53, 1542-1550.
- Loukidou, M., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D. ve Matis, K.A. 2004. Equilibrium and kinetic modelling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242, 93-104.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Paus, A., (1999). Batch Zinc Biosorption By A Bacterial Nonliving Streptomyces Rimosus Biyomass. Water Research. 33/6, 1347-1354.
- McGrath, S.P. ve Smith, S., 1990. Chromium and nickel. Heavy metals in Soils. (Alloway, B.J.) 125-150, Wiley, New York.
- Muraleedharan, T.R. Venkobachar , L.I. 1994. Further Insight Into The Mechanism Of Biosorption Of Heavy Metals By Genoderma Lucidum. Environmental Technology. 15, 1015-1027.
- Nishio, A. ve Uyeki, E.M. 1985. Inhibition of DNA synthesis by chromium compounds. J. Toxicol. Environ. Health 15, 237-244.
- Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. 2004. Biosorption Of Zinc From Aqueous Solutions Using Biosolids. Advances In Environmental Research. 8, 629-635.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, A., Canpolat, N. 2002. The Removal Of Cu(II) From Aqueous Solutions By *Ulothrix zonata*. Bioresource Technology. 85, 331-333.
- Papp, J.F. 1985. Chromium. Mineral Facts and Problems, Knoerr, A.W., 139-155, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Paton, W. H. N., Budd, K. (1972). Zinc Uptake *Neocosmospora vasinfecta*. Journal Of General Microbiology. 72, 173-184.

- Prakasham, R.S., Merrie, J.S., Sheeela, R., Sarswathi, N., Ramakrishna, S.V. 1999. Biosorption Of Chromium VI By Free And Immobilized *Rhizopus arrhizus*. *Environmental Pollution*. 104, 421-427.
- Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). *Unit Operation And Processes In Environmental Engineering*, 2nd edition PWS, Boston.
- Ross, I. S., Townsley, C. C., (1986). The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In *immobilization of ions by biosorption*. Ellis Hunt Publishers. 542s. Chichester.
- Senthilkumar. S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., (2000). Biosorption Of Toxic Heavy Metals From Aqueous Solutions. *Bioresource Technology*. 75, 163-165.
- Shewry, P.R. ve Peterson, P.J. 1976. Distribution of chromium and nickel in plants and soil from serpentine and other sites. *J.Ecol.*64, 195-212.
- Shi, X. ve Dalal, N.S. 1990. On the hydroxyl radical formation in the reaction between hydrogen peroxide and biologically generated chromium (V) species. *Arch. Biochem. Biophys.* 277, 342-350.
- Shumate, S.E., Strandberg, G. W., (1985). Accumulation Of Metals By Microbial Cell. In *Comprehensive Biotechnology*. 4, 235-240, New York.
- Siegel, S. M., Galun, M., Siegel, B. Z., (1990). Filamentous Fungi As Biosorbent: A Review. *Water air And Soil Pollution*. 53, 335-344.
- Skeffington, R.A., Shewry, P.R. ve Petersin, P.J. 1976. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 132, 209-214.
- Smith, J. K., Vesilind, P. A., (1995). Dilatometric Measurement Of Bound Water In Wastewater Sludge. *Water Research*. 29 2621-2626.
- Smith, J.M., (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill. London.
- Snow, E.T. 1994. Effects of chromium on DNA replication in vitro. *Environ. Health Perspect*. 3, 41-44
- Stern, R.M. 1982. Chromium compounds: production and occupational exposure. *Biological and Environmental Aspects of Chromium*. (Langard, S.,) 5-47, Elsevier, Amsterdam.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Yayımlandığı Resmi Gazete :Tarih 31 Aralık Cuma 2004 Sayı :25687.
- Sudha, B.R. ve Emilia, T.A. 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79, 73-81.

- Thyagarajan, G. 1992. Leather industry-in pursuit of better image. *The Hindu Survey Environ.* 143-145.
- Tobin, J. M., Cooper, D. G. Neufeld, R. J., (1984). Uptake Of Metal Ions By *Rhizopus Arrhizus* Biyomass. *Applied Environmental Microbiology.* 47, 821-824.
- Tobin, J. M., Roux, J. C., (1998). *Mucor* Biosorption For Chromium Removal From Tanning Effluent. *Water Research.* 32, 1407-1416.
- Travieso, L., Canizarez, R.O., Borja, R., Benitez, F., Dominguez, A.R., Dupeyron, R. ve Valiente, V. 1999. Heavy metal removal by microalgae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 144-151.
- Tsezos, M. Volesky, B. 1982a. The Mechanism Of Uranium Biosorption By *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology And Bioengineering.* 24, 385-401.
- Tsezos, M., Volesky, B., (1982b). The Mechanism Of Throium Biosorption By *Rhizopus Arrhizus*. *Biotechnology And Bioengineering.* 29, 955-969.
- Vajpayee, P., Sharma, S.C., Tripathi, R.D., Rai, U.N., ve Yunus, M., 1999. Bioaccumulation of chromium and toxicity to photosynthetic pigments, nitrate reductase activity and protein content of *Nelumbo nucifera* Gaertn. *Chemosphere* 39, 2159-2169.
- Veglio, F., Beolchini, F., (1997). Removal of Metals By Biosorption: A review. *Hydrometallurgy.* 44, 301-316.
- Volesky, B., Prasetyo, I., (1994). Cadmium Removal In A Biosorption Column. *Biotechnology And Bioengineering.* 43, 1010-1015.
- Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In *Physicochemical Process For Water Quality Control.* John Willey and Sons Ins. 420s. New York.
- Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. *Journal Of The Sanitary Engineering Division.* 89, 31-59.
- Wong, P.T. ve Trevors, J.T. 1988. Chromium toxicity to algae and bacteria. *Chromium in the Natural and Human Environments.* (Nriagu, J.O. ve Nieboer, E.,) 305-315. Wiley, New York.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. T., Chen, C. Z., (1998). Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus Nigricans*. *Water research.* 32, 1437-1444.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aziz Şencan

Doğum Yeri : Erbaa\Tokat

Doğum Yılı : 1978

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Ve Akademik Durumu:

Lise 1992 – 1996 ..Tokat Anadolu Öğretmen Lisesi.

Lisans 1996.. – 2001 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.

Yabancı Dil : İngilizce.

İş Deneyimi:

2000 – ---Partem Ltd. Şti.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. *Process Biochemistry*. 38,

Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77

Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. *Journal Of The Sanitary Engineering Division*. 89, 31-59.

Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In *Physicochemical Process For Water Quality Control*. John Willey and Sons Ins. 420s. New York.

Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T. (1966). Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 5, 212-223.

Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). *Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment*. Prentice-Hall. New Jersey.

Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). *Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry*. 550, 331-340.

Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). *Unit Operation And Processes In Environmental Engineering*, 2nd edition PWS, Boston.

Volesky, B., Prasetyo, I., (1994). Cadmium Removal In A Biosorption Column. *Biotechnology And Bioengineering*. 43, 1010-1015.

Levenspiel, O., (1972). *Chemical reaction Engineering*. Willey. New York.

Liu, K.T., Webwr, J.Jr. 1981. Characterization Of Mass Transfer Parameters For Adsorber Modeling And Design. *Journal Of Water Pollution Control Federation*. 53, 1542-1550.

Weber, ve Crittenden, (1975). A Numeric Method for Design Of Adsorption Systems. *Journal Of Water Pollution Control Federation*. 47, 924-940.

Hill, C. G. J., (1977). *An Introduction To Chemical Engineering Kinetics And reactor Design*. Willey 320s. New York

Guiball, E. Roulph, C. Le Cloirec, P. 1992. Uranium Biosorption By A Filamentous Fungus *Mucor Meih* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. *Water Research*. 26, 1139-1145.

Paton, W. H. N., Budd, K. (1972). Zinc Uptake *Neocosmospora vasinfecta*. *Journal Of General Microbiology*. 72, 173-184.

Khalid, A. M., Shemsi, A. M., akhtar, K., Anwar, M. A., (1993). Uranium biosorption by *trichoderma harzianum* entrapped in polyster foam beads. *Biohydrometallurgical tecnologies, the minerals, metals and materials society*. 2, 309-317. New York.

Huang, C., Morehart, A. L., (1990). The Removal Of Cu(II) From Dilute aqueous Solutions By *Saccharomyces Cerevisiae*. *Water Research*. 24, 433-439.

Muraleedharan, T.R. Venkobachar , L.I. 1994. Further Insight Into The Mechanism Of Biosorption Of Heavy Metals By *Genoderma Lucidum*. *Environmental Technology*. 15, 1015-1027.

Kiff, R. J., Little, D. R., (1986). Biosorption of heavy metals by immobilized fungal biomass. In *immobilization of ions by biosorption*. Ellis Hunt Publishers. 649s. Chichester.

Tsezos, M. Volesky, B. 1982a. The Mechanism Of Uranium Biosorption By Rhizopus arrhizus. Biotechnology And Bioengineering. 24, 385-401.
Huang, C. Huang, C.P., Morehart, A.L. 1990. The Removal Of Cu(II) From Dilute Aqueous Solutions By Saccharomyces Cerevisiae. Water Research. 24, 433-439.
Ross, I. S., Townsley, C. C., (1986). The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In immobilization of ions by biosorption. Ellis Hunt Publishers. 542s. Chichester.

Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufeld, R.J. 1984. Uptake Of Metal Ions By Rhizopus arrhizus Biomass. Applied Environmental Microbiology. 47, 821-824.
Galun, M., Galu, E., Siegel, B. Z., Keller, P., Lehr, H., Siegel, S. M., (1987). Removal Of Metal Ions From Aqueous Solutions By Penicillium Biomass: Kinetic And Uptake Parameters. Water, Soil, And Soil Pollution. 33, 359-371.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. (1999). Removal Of Heavy Metals Using Fungus Aspergillus Niger. Bioresource Technology. 70, 95-104.

Gadd, G. M., (1990). Biosorption. Journal Of Chemistry And Industry. 2nd July, 421-426.

Bux, F., kasan, H. C. (1994). Comparison Of Selected Methods For Relative Assessment Of Surface Charge On Waste Biomass. Water Science And Technology. 20, 73-76.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38, 175-186.

Sayfa 19: [2] Açıklama [E35]

Elif

1/30/2006 13:03:00

Liu, Y., YaMemedin tezi

buraya bir literatür ekle. Nerden yazdığımı bul

buraya türkçe bir kaynak yılmaz muslu

Ho, Y. S., McKay, G., (1999). The Sorption Of Lead (II) İons On Peat. Water research. 33, 578-584.

Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. Environmental Technology. 17, 71-77

Weber, W. J. Jr., Morris, J. C., (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. Journal Of The Sanitary Engineering Division. 89, 31-59.

Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In Physicochemical Process For Water Quality Control. John Willey and Sons Ins. 420s. New York.

Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T. (1966). Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 5, 212-223.

Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment. Prentice-Hall. New Jersey.

Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry. 550, 331-340.

Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). Unit Operation And Processes In Environmental Engineering, 2nd edition PWS, Boston.

Volesky, B., Prasetyo, I., (1994). Cadmium Removal In A Biosorption Column. Biotechnology And Bioengineering. 43, 1010-1015.

Levenspiel, O., (1972). Chemical reaction Engineering. Willey. New York.

Weber, ve Crittenden, (1975). A Numeric Method for Design Of Adsorption Systems. Journal Of Water Pollution Control Federation. 47, 924-940.

Hill, C. G. J., (1977). An Introduction To Chemical Engineering Kinetics And reactor Design. Willey 320s. New York

Paton, W. H. N., Budd, K. (1972). Zinc Uptake *Neocosmospora vasinfecta*. Journal Of General Microbiology. 72, 173-184.

Bux, F., kasan, H. C. (1994). Comparison Of Selected Methods For Relative Assessment Of Surface Charge On Waste Biomss. Water Science And Technology. 20, 73-76.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38, 175-186.

Veglio, F., Beolchini, F., (1997). Removal of Metals By Biosorption: A review. Hydrometallurgy. 44, 301-316.

Brady, D., Stoll, A., Duncan, J. R., (1994). Biosorption Of Heavy Metals Cations By Non-viable Yeast Biyomass. Environmental Technology. 15, 429-438.

Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A., (1999). Batch Zinc Biosorption By A Bacterial Nonliving *Streptomyces Rimosus* Biyomass. Water Research. 33/6, 1347-1354.

Tobin, J. M., Cooper, D. G. Neufeld, R. J., (1984). Uptake Of Metal Ions By *Rhizopus Arrhizus* Biyomass. Applied Environmental Microbiology. 47, 821-824.

Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K., Huang, J. P., (1988). Water science And Technology. 20, 369-376.

Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. T., Chen, C. Z., (1998). Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus Nigricans*. Water research. 32, 1437-1444.

Senthilkumaar. S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., (2000). Biosorption Of Toxic Heavy Metals From Aqueous Solutions. Bioresource Technology. 75, 163-165.

Tobin, J. M., Roux, J. C., (1998). *Mucor* Biosorption For Chromium Removal From Tanning Effluent. Water Research. 32, 1407-1416.

Fourest, E., Canal, C., Roux, J. C., (1994) Improvement Of Heavy Metal Biosorption By Mycelial dead Biyomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): Control And Cation Activation. FEMS Microbiology rewiev. 14, 325-332.

Aksu, Z., Akpınar, D., (2000). Modelling Of Simultaneous Biosorption Of Phenol And Nickel (II) Onto Dried Aerobic Activated Sludge. Separation And Purification Technology. 21, 87-99.

Aksu, Z., Akpınar, D., (2001). Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium(VI) From Binary Mixture Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal. 7, 183-193.

L

Woon, K.H., Lin, Y.M., Tay, J.H. (2002) Biosorption Kinetics Of Cadmium(II) On Aerobic Granular Sludg

Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. (2004). B,iosorption Of Ainc Aqueous Solutions Using Biosolids. Advances In Environmental Research. 8, 629-635.

ng, S.F., Xu, H., Woon, K.H., Lin, Y.M., Tay, J.H. (2002) Biosorption Kinetics Of Cadmium(II) On Aerobic Granular Sludge. Process Biochemistry. Article in Press.

Sayfa 19: [3] Açıklama [.36]

1/30/2006 13:03:00

Arıca, M. Y., Arpa, Ç., Kaya, B., Bektaş, S., Denizli, A., Genç, Ö., (2003). Comperative Biosorption Of Mercuric Ions From Aquatic Systems By İmmobilized Live And Heat-inactivated Trametes Versicolor And Pleurotus Sajur-caju. Bioresource Technology. 89, 145-154.