

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN
KROMUN ÇEŞİTLİ ALGLERLE
BİYOSORPSİYONU**

Tuğçe NAKİBOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2005**

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN KROMUN
ÇEŞİTLİ ALGLERLE BİYOSORPSİYONU

Tuğçe NAKİBOĞLU

Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2005

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	3
2.1. Deri Sanayii.....	3
2.1.1. Hayvan Derilerinin İşlenmesi.....	3
2.1.1.1. Küçükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi.....	3
2.1.2. Deri Sanayii Atıksularının Kirlilik Karakterleri.....	7
2.1.3. Deri Sanayii Atıksularının Çevredeki Etkileri.....	8
2.1.4. Deri Sanayii Atıksularının Arıtımında Kullanılan Teknolojiler.....	8
2.2. Krom.....	9
2.2.1. Krom Toksisitesi.....	11
2.2.1.1. İnsanlarda Krom Toksisitesi.....	11
2.2.1.2. Mikroorganizmalarda Krom Toksisitesi.....	12
2.2.1.3. Bitkilerde Krom Toksisitesi.....	12
2.2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	13
2.2.2.1. Kromun Uzaklaştırılması.....	14
2.2.3. Krom Standartları.....	15
2.3. Adsorpsiyon.....	15
2.3.1. Adsorpsiyonun Su ve Atıksu Arıtımında Kullanımı.....	15
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	16
2.4. Biyosorpsiyon.....	17
2.4.1. Biyosorbentler.....	17
2.4.1.1. Biyosorbent Dış Yüzey Özellikleri.....	18
2.4.2. Biyosorpsiyon Mekanizmaları.....	19
2.4.2.1. Hücre Mekanizmasına Bağlı Biyosorpsiyon Mekanizmaları.....	20

2.4.2.2.	Çözeltilerden Uzaklaştırılan Metalin Bulunduğu Yere Göre Biyosorpsiyon Mekanizmaları.....	21
2.4.3.	Biyosorpsiyon Mekanizmasının Pratik Aplikasyonları.....	24
2.4.4.	Adsorpsiyon Dengesi.....	25
2.4.4.1.	Langmuir İzotermi.....	27
2.4.4.2.	Freundlich İzotermi.....	29
2.4.4.3.	Lineer İzoterm.....	31
2.5.	Algler.....	32
2.5.1.	Chlorophyta (Yeşil Algler).....	32
3.	MATERYAL ve METOD.....	35
3.1.	Atıksu Karakterizasyonu İçin Yapılan Deneyler ve Kullanılan Cihazlar.....	35
3.2.	Alg Üretimi.....	39
3.3.	Kinetik Testler.....	40
3.3.1.	Orijinal Atıksuda Yapılan Kinetik Testler.....	40
3.3.2.	Sentetik Atıksuda Yapılan Kinetik Testler.....	41
3.4.	İzoterm Testleri.....	41
3.4.1.	Orijinal Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri.....	41
3.4.2.	Sentetik Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri.....	42
4.	BULGULAR.....	43
4.1.	Atıksu Karakterizasyonu.....	43
4.2.	Kinetik Testler.....	43
4.2.1.	Orijinal Atıksuda Yapılan Kinetik Testler.....	43
4.2.2.	Sentetik Atıksuda Yapılan Kinetik Testler.....	46
4.3.	İzoterm Testleri.....	50
4.3.1.	Orijinal Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri.....	50
4.3.2.	Sentetik Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri.....	62
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	74
6.	KAYNAKLAR.....	80
	ÖZGEÇMİŞ.....	87

ÖZET

Bu tez çalışmasında yapılan kinetik testlerin amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) metalinin *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. yeşil algleri ile biyosorpsiyonu için optimum reaksiyon süresinin ve optimum karıştırma hızının belirlenmesidir. Kinetik testler deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonlarda Cr(VI) içeriği ile hazırlanan sentetik atıksuda tekrarlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum karıştırma süreleri sırasıyla 24 saat ve 6 saat olarak belirlenmiştir. Optimum karıştırma hızını belirlemek için orijinal atıksu ve sentetik atıksu numuneleri ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında 100, 150 ve 250 devir/dakika hızlarında çalışılmış ve optimum karıştırma hızı her iki alg biyokütlesi için orijinal atıksu ve sentetik atıksuda 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında yapılan izoterm testlerinin amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) metalinin *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. yeşil algleri ile biyosorpsiyonu için optimum pH, optimum sıcaklık ve optimum alg dozajını belirlemektir. İzoterm testleri deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonlarda Cr(VI) içeriği ile hazırlanan sentetik atıksuda tekrarlanmış ve sonuçlar atıksuda yapılan testlerle karşılaştırılmıştır. İzoterm çalışmaları her alg türü için optimum karıştırma süresi ve optimum karıştırma hızında, pH 1-5 arasında, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5 g/l alg dozajlarında yapılmıştır. *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum pH'lar sırasıyla 2 ve 1 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık deneyleri 20, 25 ve 40 °C'lerde aynı alg dozajlarında yapılmıştır. Her iki alg türü için orijinal atıksu ve sentetik atıksuda optimum biyosorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda orijinal atıksu ve sentetik atıksuda en yüksek Cr(VI) giderimi yapan alg dozajları, her iki alg türü için 0,5 g/l olarak belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksularından Cr(VI)'nın *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile biyosorpsiyonu hakkında laboratuvar veya gerçek tesis ölçeklerinde literatüre geçen bir çalışma mevcut değildir. Bu yüzden tez kapsamında, deri endüstrisi atıksularında bulunan krom(VI) ağır metal iyonlarının, yeşil alglerden *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmış ve maksimum biyosorpsiyon kapasiteyi sağlayacak reaktör işletme koşulları (optimum karıştırma süresi, optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum alg dozajı) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon izotermi, biyosorpsiyon, *Chlorella* sp., Cr(VI), deri endüstrisi atıksuyu, Freundlich, kinetik, Langmuir, *Scenedesmus obliquus*, sentetik atıksu.

ABSTRACT

The purpose of the kinetic tests of this thesis was to determine the optimum reaction time and optimum agitation speed for biosorption of Cr(VI) from tannery effluents on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. the green algae. Kinetic tests were repeated with synthetic wastewaters which was prepared at the same Cr(VI) concentration of tannery effluents and the results were compared. The results of Cr (VI) biosorption studies on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. with original wastewater and synthetic wastewater, optimum contact time were determined 24 and 6 hours, respectively. To determine the optimum agitation speed for biosorption on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. studies, original wastewater and synthetic wastewater samples were agitated on an orbital incubator at 100 ,150 and 250 rpm and the optimum agitation speed for both algae species was determined at 150 rpm.

The purpose of the isotherm tests was to determine the optimum pH, optimum temperature and optimum algae dosage for biosorption of Cr(VI) from tannery effluents on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. the green algae. Isotherm tests were repeated with synthetic wastewaters which was prepared at the same Cr(VI) concentration of tannery effluents and the results were compared. The isotherm experiments for both algae species were performed with the dosages of 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 and 7.5 g/l at pH ranging from 1-5 with optimum agitation speed and optimum contact time. The results of Cr (VI) biosorption studies on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. with original wastewater and synthetic wastewater, optimum pH were determined 2 and 1, respectively. Temperature experiments were performed at 20, 25 and 40⁰C with the same algae dosages. The optimum biosorption temperatures for both algae species in original wastewater and synthetic wastewater were found at 25⁰C. At optimum conditions, the algae dosages which made the highest removal of Cr(VI) was found 0,5 g/l for original wastewater and synthetic wastewaters with both algae species.

No laboratory- or full scale work was found in the literature that focused on Cr(VI) biosorption from tannery effluents on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. So in this thesis, the maximum biosorption capacity was investigated for Cr (VI) heavy metal ion present in tannery effluents with *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp., and the reactor operating conditions (optimum contact time, optimum agitation speed, optimum pH, optimum temperature and optimum algae dosage) which supply maximum biosorption capacity was determined.

Key Words: Adsorption isotherms, biosorption, Cr(VI), *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella* sp., Freundlich, Langmuir, kinetics, tannery effluents, synthetic wastewater

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde ve tez aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarında her türlü bilgi ve deneyimini paylaşan, yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kitiş'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında gerek teorik gerek deneysel aşamalarda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Şule KAPLAN, Arş. Gör. Emine KARAKAYA, Arş. Gör. Nevzat YİĞİT, Öğr. Gör. Gökhan CİVELEKOĞLU'na, alg üretim aşamasında *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* kültürlerini veren Arş Gör. Fatma GÜRBÜZ'e, otoklav kullanımında yardımcı olan Gülcan ÖZKAN'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, S.D.Ü. Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri, 04- YL-823 nolu "Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu" başlıklı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Tüm öğrenim hayatım boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Tuğçe NAKİBOĞLU

SİMGELER DİZİNİ

AKM: Askıda Katı Madde

APHA: Amerikan Halk Sağlığı Birliği

b.ç.: bu çalışma

b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (l/mg)

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

C.sp: *Chlorella* sp.

C_e: dengede solüsyonda adsorplanmadan kalan metal iyon konsantrasyonu (mg/l)

C₀: başlangıç metal iyon konsantrasyonu (mg/l)

D₀: Doz (g adsorbent)/ l solüsyon

DNA: Dezoksiribo nükleik asit

EPA:Çevre Koruma Örgütü

FADH₂: Flavin Adenin Dinükleotid

K.H.: Karıştırma hızı

K_F: Freundlich kapasite sabiti

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

m.d.: mevcut değil

n: adsorpsiyon yoğunluk göstergesi (Freundlich izotermi)

NAD(P)H: Nikotin Amid Adenin Dinükleotid Fosfat

q : adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan çözünmüş madde miktarı

Q: Langmuir adsorpsiyon sabiti

q_e: dengede birim alg başına adsorplanan metal iyon miktarı (µg/g)

R²: korelasyon katsayısı

r_a: adsorpsiyon hızı

r_d: desorpsiyon hızı

S. ob. : *Scenedesmus obliquus*

t: karıştırma süresi (dakika)

T: Sıcaklık (°C)

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

X: alg konsantrasyonu (g/l)

θ : herhangi bir zamanda adsorbat tarafından kaplanan yüzeyin fraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Deri işleme endüstrisi genel proses akım şeması (Şengül, 1989).....	4
Şekil 2.2.	Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) Hücre metabolizmasına bağlı olup olmadıklarına göre	19
	(b) Metalin giderileceği yere göre (Veglio ve Beochini, 1997).....	20
Şekil 2.3.	Genel Sorpsiyon İzotermi (Weber vd., 1991).....	27
Şekil 2.4.	Langmuir İzotermi Eğrisel Formu.....	28
Şekil 2.5.	Langmuir İzotermi Doğrusal Formu.....	29
Şekil 2.6.	Freundlich İzotermi Eğrisel Formu.....	30
Şekil 2.7.	Freundlich İzotermi Doğrusal Formu.....	30
Şekil 2.8.	Lineer İzotermi.....	31
Şekil 3.1.	25-100 µg/l arasında regrasyon doğrusu.....	38
Şekil 3.2.	100-600 µg/l arasında regrasyon doğrusu.....	38
Şekil 4.1.	Orijinal atıksuda 0,1, 2, 7,5 g/l <i>C. sp.</i> dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20 ⁰ C, pH=3,65(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika).....	44
Şekil 4.2.	Çeşitli karıştırma hızlarında orijinal atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2g/l <i>C.sp.</i> , T=20 ⁰ C, pH=3,65(orijinal numune), t=6 saat).....	44
Şekil 4.3.	Orijinal atıksuda 0,1, 2, 7,5 g/l <i>S. ob.</i> dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20 ⁰ C, pH=3,65(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika).....	45
Şekil 4.4.	Çeşitli karıştırma hızlarında orijinal atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2g/l <i>S. ob.</i> , T=20 ⁰ C, pH=3,65(orijinal numune), t=24 saat).....	46
Şekil 4.5.	Sentetik atıksuda 0,1 g/l, 2 g/l, 7,5 g/l <i>C. sp.</i> dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20 ⁰ C, pH=5,92(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika).....	47
Şekil 4.6.	Çeşitli karıştırma hızlarında sentetik atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2g/l <i>C.sp.</i> , T=20 ⁰ C, pH=numune pH'ı (5,92), t=6 saat).	48

Şekil 4.7.	Sentetik atıksuda 0,1, 2, 7,5 g/l <i>S. ob.</i> dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20 ⁰ C, pH=5,92(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika).....	49
Şekil 4.8.	Çeşitli karıştırma hızlarında sentetik atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2g/l <i>S. ob.</i> , T=20 ⁰ C, pH=5,92(orijinal numune), t=24 saat).....	50
Şekil 4.9.	pH'ın <i>C. sp.</i> ile biyosorpsiyon kapasitelerine etkisi.....	51
Şekil 4.10.	pH=1 ve pH=2'de orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	51
Şekil 4.11.	pH=1 ve pH=2'de orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	52
Şekil 4.12.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	53
Şekil 4.13.	Sıcaklığın <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri.....	53
Şekil 4.14.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	54
Şekil 4.15.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	54
Şekil 4.16.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	56
Şekil 4.17.	pH'ın <i>S. ob.</i> ile biyosorpsiyon kapasitelerine etkisi	56
Şekil 4.18.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	57
Şekil 4.19.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	57
Şekil 4.20.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	58
Şekil 4.21.	Sıcaklığın <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri.....	59
Şekil 4.22.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	59
Şekil 4.23.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	60

Şekil 4.24.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde orijinal atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajına bağlı Cr(VI) giderimi	61
Şekil 4.25.	pH’ın <i>C. sp.</i> ile biyosorpsiyon kapasitelerine etkisi.....	62
Şekil 4.26.	pH=1 ve pH=2’de sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	63
Şekil 4.27.	pH=1 ve pH=2’de sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	63
Şekil 4.28.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5’te sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	64
Şekil 4.29.	Sıcaklığın <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri	65
Şekil 4.30.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	65
Şekil 4.31.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	65
Şekil 4.32.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	67
Şekil 4.33.	pH’ın <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri	68
Şekil 4.34.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5’te sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	68
Şekil 4.35.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5’te sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	68
Şekil 4.36.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5’te sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	70
Şekil 4.37.	Sıcaklığın <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri.....	70
Şekil 4.38.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri	71
Şekil 4.39.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri	71
Şekil 4.40.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C’lerde sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Atıksulardan metal giderim teknolojileri (İleri, 2000).....	13
Çizelge 2.2.	Cr(VI) için bazı standartlar.....	15
Çizelge 2.3.	Adsorpsiyona moleküler yapının etkisi ve diğer faktörler.....	16
Çizelge 3.1.	Belli Cr(VI) konsantrasyonlarına karşılık gelen absorban değerleri.....	37
Çizelge 4.1.	Deri atıksuyu karakteristik özellikleri.....	43
Çizelge 4.2.	<i>Chlorella</i> sp. ile orijinal atıksuda yapılan kinetik test sonuçları....	45
Çizelge 4.3.	<i>Scenedesmus obliquus</i> ile orijinal atıksuda yapılan kinetik test sonuçları.....	46
Çizelge 4.4.	<i>Chlorella</i> sp. ile sentetik atıksuda yapılan kinetik test sonuçları....	48
Çizelge 4.5.	<i>Scenedesmus obliquus</i> ile sentetik atıksuda yapılan kinetik test sonuçları.....	50
Çizelge 4.6.	pH=1 ve pH=2'de orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	52
Çizelge 4.7.	T=20, 25 ve 40°C'lerde orijinal atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	55
Çizelge 4.8.	<i>Chlorella</i> sp. ile atıksuda yapılan izoterm test sonuçları.....	56
Çizelge 4.9.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksuda <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	58
Çizelge 4.10.	T=20, 25 ve 40°C'lerde orijinal atıksuda <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	60
Çizelge 4.11.	<i>Scenedesmus obliquus</i> ile atıksuda yapılan izoterm test sonuçları..	61
Çizelge 4.12.	pH=1 ve pH=2'de sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	63
Çizelge 4.13.	T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksudan <i>C. sp.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	66
Çizelge 4.14.	<i>Chlorella</i> sp. ile sentetik atıksuda yapılan izoterm test sonuçları...	67
Çizelge 4.15.	pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	69

Çizelge 4.16.	T=20, 25 ve 40 ⁰ C'lerde sentetik atıksudan <i>S. ob.</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri..	72
Çizelge 4.17.	<i>Scenedesmus obliquus</i> ile sentetik atıksuda yapılan izoterm test sonuçları.....	73
Çizelge 5.1.	Literatürdeki optimum karıştırma süresi ve optimum karıştırma hızlarının bu çalışma ile karşılaştırılması.....	75
Çizelge 5.2.	Krom (VI) biyosorpsiyonuna işletim koşulları ve biyosorbent materyalinin etkisi.....	77

1. GİRİŞ

Endüstriyel aktivitelerin artması, ekosistemlerde ağır metal kirliliğine sebep olmuştur. Ağır metallere biri olan krom, trivalent(+3) krom ve hezavalent(+6) krom halinde bulunur. Krom(VI), krom(III)'den daha toksiktir (Smith ve Lec, 1972). Atıklardaki krom bileşikleri balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr (VI), mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Sudha ve Emilia, 2001). Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere (Kaufman, 1970), mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir (Browning, 1969; Gupta vd., 2001). Bu yüzden krom(VI)'nın atıksu deşarjından önce arıtılması gereklidir.

Cr(VI)'nın ana kaynakları; deri, boya, mürekkep, kumaş boyası, alüminyum vb. endüstrilerdir (Gupta vd., 2001). Kireç veya kostik soda ile kimyasal çöktürme, Cr(VI) giderimi için uygulanan ana arıtma yöntemlerindedir fakat bu yöntemde metal ve suyun geri kazanılmasına önem verilmez. Bununla birlikte, kimyasal çöktürme metalleri istenilen seviyelere indirebilmek için aşırı kimyasal kullanımı gereklidir ki bu da hacimce çok miktarda toksik çamur oluşumu demektir. Ayrıca bu çamurların arıtılması için de ek proseslere ihtiyaç vardır (Spearot ve Peck, 1984). Uygulanabilen diğer arıtma yöntemlerinden, iyon değişimi, elektroliz ve ters osmoz, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti gerektirir (Gupta vd., 2001).

Aktif karbonla adsorpsiyon, ağır metal iyonlarını gidermede geniş bir uygulama alanına sahiptir (Fornwalt ve Hutchins, 1966), ancak aktif karbon pahalı bir adsorbenttir. Son yıllarda, aktif karbondan daha ucuz alternatif adsorbentler araştırılmaktadır (Gupta vd., 2001). Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için alg, bakteri, mantar ve mayaların biyosorbent (biyolojik kökenli adsorbent) olarak kullanılabilecekleri kanıtlanmıştır (Veglio ve Beochini, 1997). Biyokütlelerin adsorbent olarak kullanıldığı prosese biyosorpsiyon denir. Biyosorpsiyon, biyolojik maddeler kullanılarak sıvı solüsyonlardan ağır metallere biyokütleye birikimi ve konsantrasyonlara hale getirilmeleridir (Dönmez vd., 1999). Bu yöntemle, çok düşük konsantrasyonlarda bile ağır metal içeren endüstriyel atıksuların biyolojik maddelerle arıtılmaları, diğer yöntemlerden avantajlı olmasını sağlar. Biyosorpsiyon ile sadece

solüsyondan metal giderimi değil, aynı zamanda metal geri kazanımı da yapılabilmektedir (Veglio ve Beochini, 1997). Bu yolla da ekonomiklik sağlanmış olur.

Literatürde yer alan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmalarının büyük bir çoğunluğu sentetik atıksu ile yapılmıştır. Doğal deri atıksuyundan Cr(VI) biyosorpsiyonu şu ana kadar araştırma veya gerçek tesis boyutlarında henüz test edilip kullanılmamış ve literatürde yer almamıştır. Literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla tez çalışmasında doğal deri endüstrisi atıksuyu kullanılmış ve *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. algleri ile Cr(VI) ağır metal iyonunun giderimi araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında, deri endüstrisi atıksularında bulunan krom(VI) ağır metal iyonlarının, yeşil algler *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiş ve bu kapasiteyi sağlayacak reaktör işletme koşulları (optimum karıştırma süresi, optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum alg dozajı) test edilmiştir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Deri Sanayii

Deri endüstrisi gerek dünyada gerekse Türkiye’de ekonomik açıdan önem taşıyan ancak önemli kirlenme sorunları olan bir endüstri dalıdır.

2.1.1. Hayvan Derilerinin İşlenmesi

Ham derilerin mamul deri haline gelene kadar uygulanan işlemler dört ana gruba ayrılır:

- kireçlik proses ve işlemleri,
- sepileme,
- ikinci sepi-boyama-yağlama,
- son işlemler.

Hayvan derilerinin işlenmesinde kullanılan proses ve işlemleri gösteren akım şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Şengül, 1989).

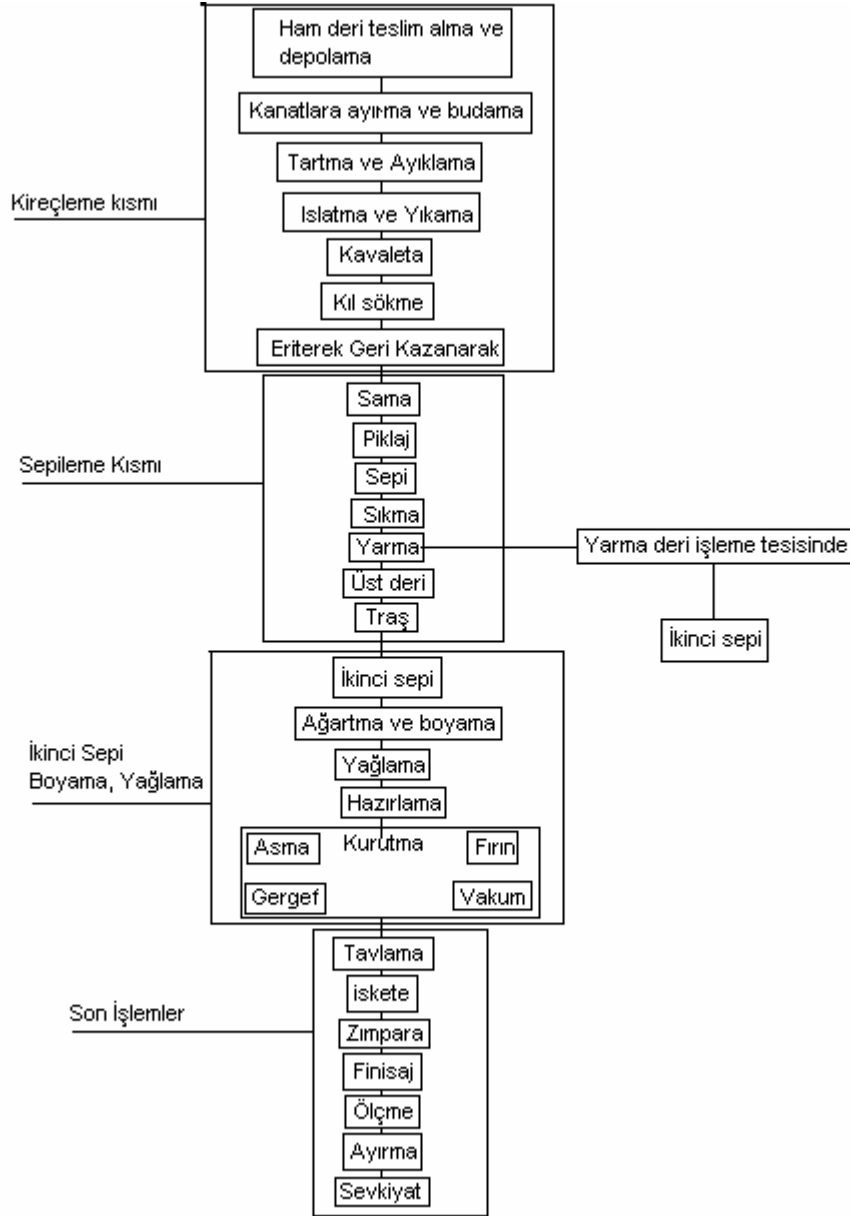
2.1.1.1. Küçükbaş Hayvan Derilerinin İşlenmesi

Islatma ve Yıkama: Tesise kurutulmuş olarak gelen ham deriler havuzlarda bekletilerek yumuşatılır ve yıkayıp temizlenir.

Kavalata: Derinin iç kısmındaki et ve leşler kavalata makineleri ile ya da elde özel bıçaklarla giderilir.

Badanalama: Kıl köklerini tahrip etmek ve yapağının yolunabilmesini sağlamak amacı ile derinin iç yüzeyine bir kireç-zırnık-emülgatör-kaolin karışımının sürülmesinden ibarettir.

Yapağı Yolma: Badanalama sonucu gevşemiş olan yapağı mekanik olarak yolunur.



Sekil 2.1. Deri işleme endüstrisi genel proses akım şeması (Şengül, 1989)

Kireçleme-Kıl Dökme: Yapağı yolunmuş olmakla birlikte hala derinin üzerinde bulunan dermal katmanının gevşetilmesi amacı ile deriler pervanelerde kireç ve zırnık ile muamele edilirler. Gevşeyen deri, kavalata makinesine benzeyen makinelerde kazınarak akan suyla kıl uzaklaştırılır ve deriler yıkanır.

Kireç Giderme: Kıl gidermede kullanılan alkali kimyasal maddelerin sepilemeden önce deriden uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla amonyum sülfat, amonyum klorür gibi tuzlar kullanılır. Bunlar kalıntı kireci çözünür tuzlara çevirip daha sonraki

yıkama ile uzaklaştırılabilmesini sağlamakla kalmazlar, aynı zamanda derinin pH'ını sama prosesi için uygun duruma getirirler ve derideki alkali şişmeyi azaltırlar.

Sama: Sama prosesinde tripsin gibi proteolitik enzimler kullanılır. Bu doğal katalizörler, amino asit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarını hidrolize uğratarak kolajen protein elyafının ayrılmasını kolaylaştırırlar. Sama prosesi ile ayrıca kıl kökleri ve pigment gibi istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilir. Sama prosesi işlenen deriye ve diğer etkenlere bağlı olarak birkaç saatten bir güne kadar sürebilir. Süre tamamlandığında gevşemiş veya çözülmüş maddelerin giderilmesi için deriler iyice yıkanır. Bu adımda derinin kayganlığı, pürüzsüzlüğü ve gözenekliliği artırılmış, kırıışıkları giderilmiş olur.

Piklaj (Salamura): Piklaj, asit bir ortam yaratarak deriyi sepiye hazırlama işlemidir. Kromlu sepilme maddelerinin alkali koşullarda çözünürlükleri azdır, piklaj ile kromun deri üzerinde çökmesi önlenmiş olur. Piklajda genellikle sülfürik asit ve sülfürik asidin deriyi aşırı şişirmesini önlemek için de sodyum klorür kullanılır. Genellikle dolaplarda yürütülen bu proses sırasında derinin hafif şişmesi kolajen protein elyafının ayrılmasını sağlayarak sepinin deriye daha iyi işlemesine zemin hazırlar. Piklaj çoğu zaman birkaç saat içinde tamamlanır.

Yağ Çıkarma: Derideki fazla yağlar gazyağı ve emülgatör kullanılarak giderilir ve deriler tuzlu su ile yıkanır.

Sepilme: Sepilme maddeleri derideki ham kolajen elyafını ayrışmaya, çürümeye uğramayan, kararlı bir ürüne dönüştürür. Ayrıca malzemenin boyut stabilitesi, sürtünmeye, aşınmaya direnci, kimyasal direnci, ısı direnci, esnekliği, ıslanıp kurumaya dayanıklılığı gibi mekanik özellikleri de iyileşir. Kullanılan başlıca sepilme maddeleri krom (III) tuzları, bitkisel tanenler ve sentetik sepileyicilerdir.

Bitkisel tanen olarak genellikle mimoza veya meşe palamudundan üretilen valeks gibi tannik asit glukozidleri kullanılmaktadır. Sentetik sepileyiciler olarak da çoğunlukla akrilik esaslı maddeler kullanılmaktadır. Kromla sepilemeye vidala, vb. üretiminde yer verilir. Dolaplarda yürütülen ve 4-12 saat süren proseste ayrılmış kolajen elyafın kromla reaksiyonunu kolaylaştırmak için sodyum bikarbonat ve formik asit kullanılır.

Sıkma, Yarma ve Tıraşlama: Krom sepisinden çıkan deri önce merdaneler arasından geçirilerek sıkılır ve fazla nemi alınır. Deri daha sonra üniform bir kalınlığa getirilmek üzere yarma makinesine verilir. Deri yeterince kalınsa bu işlem sonucunda ayrılan ve yarma deri olarak adlandırılan iç kısmı süet, vb. türde işlenmiş deri yapımında kullanılır. Yarma, sonrasında asıl deride kalan, yarma bıçağının almadığı etli kısımlar tıraşlama işlemiyle giderilir. Tıraşlama ile deriyi istenen kalınlığa getirmek mümkündür.

Ağartma: Kösele yapımında, tanen sepisinden çıkan deriler sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle bir ağartma prosesine tabi tutulabilirler.

Nötralizasyon: Kromla sepilenen derilerdeki asiditeyi kontrol etmek amacı ile deriler sodyum bikarbonat, sodyum formiyat, tiyosülfat ve polifosfatlar gibi maddelerle muamele edilirler.

İkinci Sepi (Retanaj): İşlenmiş derinin özelliğine bağlı olarak, derilere ikinci bir sepilme uygulanır. Dolaplarda birkaç saat süre ile yürütülen bu proseste deriler ilkinden farklı sepilme maddeleri ile muamele edilebilirler.

Boyama: Dolaptaki ikinci sepi şerbeti dökülür, yerine boya çözeltisi doldurularak deriler boyanır. Kullanılan boyalar genellikle asidik ve direkt boyalardır.

Yağlama: Yağlama işlemi boya çözeltisini boşaltıp yerine sülfolanmış, sülfatlanmış, sülfetlenmiş veya oksitlenmiş bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonları ve diğer maddeler konarak aynı dolaplarda yapılabilir. Sözü edilen maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve yırtılmaya dayanıklılık verir.

Son İşlemler: Yağlama sonrasında deri, normal olarak atık oluşumuna yol açmayan bir dizi işleme tabi tutularak mamul işlenmiş deri haline getirilir. Bunlar işlenen derinin cinsine ve bitmiş üründe istenen kalite özelliklerine göre değişmekle birlikte genellikle kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj işlemlerine yer verilir.

Kurutma açık havada veya fırında yapılır. Fırında kurumada vakum da uygulanabilir. Tavlama deriye belli bir oranda nem vermek için yapılır. İskefe işleminde deriler bir makinede mekanik olarak yumuşatılır. Yumuşatılmış deriler gergeflerde dört tarafından gerilir. Derinin kenarlarındaki işe yaramayacak küçük parçalar budanır. Finisajda birkaç kat halinde su ve çözücü bazlı maddeler uygulanarak derinin aşınma direnci ve görünüş özellikleri iyileştirilir (Şengül, 1989).

2.1.2. Deri Sanayii Atıksularının Kirlilik Karakterleri

Deri imalatı sonucu büyük hacimlerde kullanılmış su meydana gelmektedir. Bu kullanılmış sular küçük deri parçaları, çözülmüş proteinler, kıllar, kan, çok miktarda kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit, krom bileşikleri, şeker, nişasta, çeşitli glisitler, fenollü maddeler ve bütün bu maddelerin ayrışma ürünleri, alifatik asitler, gliserinler, boya maddeleri, pigmentler gibi maddeleri ihtiva ederler. Bu maddeler suda çözülmüş, kolloidal veya süspansiyon halde bulunurlar.

Deri sanayii kullanılmış sularının BOİ₅ değeri 500-2000 mg/l'den başlayıp, 45000 mg/l'ye kadar çıkabilmektedir. Kireçleme ve zırnıklama BOİ₅'in esas kaynağı olmaktadır. Şayet kireçlik çıkış suları ile debagat yerlerinin çıkış suları karıştırılıp 24 saat bekletilirse BOİ₅ değeri 1000 mg/l'ye kadar düşebilmektedir.

Toplam katı madde miktarı 7000 mg/L kadar olup, bunun yarısı organik olabilmektedir. Toplam süspansiyon madde 2000-3000 mg/L olup bunun %7-12'si çökebilir maddelerdir. pH değeri kireçleme işleminde 13'e kadar çıkabilmektedir ve piklaj işleminde 2'ye kadar düşebilmektedir. Krom debagat çözeltilisinde 3-5, nebati debagat çözeltilisinde 3-6 nötralizasyon işleminde ise 8-11 olmaktadır. Bütün bu imalat işlemlerinde çıkan çok değişik pH değerlikli kullanılmış sular bir yerde toplanıp üniform yapılırsa pH değeri dengelenerek 8-10 arasında kalabilmektedir.

Kireçlik çıkış suları koyu kirli bej, krom debagat çıkış suları ise koyu kırmızı kahve rengindedir. Bütün bu çıkış suları ana kanalda karışmış olarak akarken çok değişik renkler almakla birlikte genellikle hakim renk sütlü kahve, haki yeşil ve kirli bej olmaktadır.

Deri sanayi kullanılmış suları H₂S kokusuna benzeyen bir koku yayar. Bu sular mikrobiyolojik bakımdan çeşitli patojenik mikroorganizmaları ihtiva etmektedir.

2.1.3. Deri Sanayii Atıksularının Çevredeki Etkileri

Arıtılmamış deri atıksularının alıcı sulara boşaltılması çamurun dipte birikmesine neden olur. Bu olay deşarj yapılan yerin hemen yakınlarında meydana gelir. Akarsuyun ikincil kirlenmesi çamur birikintilerinin ayrışması sonucu olur ve bu proses süresince kötü kokulu gazlar açığa çıkar. Bu kokular kirlenme kaynağından çok uzaklarda bile duyulabilirler.

Organik maddeler ve sülfür bileşikleri, çözeltide ve çamurda kimyasal ve biyokimyasal oksidasyon prosesleri sonucu büyük bir oksijen tüketimine neden olurlar, alıcı suyun çözülmüş oksijen konsantrasyonunu azaltırlar. Sudaki ve çamurdaki kirleticilerin ayrışması sonucu tad ve koku oluşur, su kalitesi kötüleşir. Atıklardaki toksik krom bileşikleri balıkların ve diğere akuatik canlıların yaşamına ters etkiler yaparlar. Cr^{6+} bileşiklerinin yüksek konsantrasyonları canlılarda toksik etki yaparak onları öldürebilir. Deri atıksuları ile gelen anthrax bakterilerinin varlığı alıcı suda enfeksiyona, hayvanlarda ve insanlarda bulaşıcı hastalıkların oluşmasına neden olur. Patojenik bakteriler içeren, yüksek $BOİ_5$ 'li yüksek AKM'li ve toksik madde içeren deri atıksuları alıcı sular için özellikle tehlikelidirler.

Deri atıksularından gelen tehlikeli patolojik bakterileri uzaklaştırmak üzere en çok kullanılan metot klorlamadır. Sıvı klor ve sodyum hipoklorit de dezenfeksiyon amacı ile deri atıksularına ilave edilebilirler (Şengül, 1989).

2.1.4. Deri Sanayii Atıksularının Arıtımında Kullanılan Teknolojiler

Mekanik Arıtma: Izgara ve elekler yardımı ile iri süspanse kat maddeler ayrılır. Deri, et, yağ ve kıl parçacıklarının yaklaşık %40-60'ı ızgaradan geçirme ve eleme sırasında tutulur. Bir sonraki tesiste olabilecek tıkanmaları önlemek için mutlaka yapılması gereken bir işlemdir.

Ön Çökeltme: Büyük tabakhane tesislerinde; sürekli çalışan çökeltim havuzları tercih edilir. Bu çökeltim havuzları dairesel veya dikdörtgen şekilde yapılabilir ve mekanik sıyrıcı ile techiz edilir.

Atıkların Dengelenmesi: Eğer atıksu, evsel atıksu ile arıtma tesisinde birlikte arıtılacak ise; dengeleme işlemi gereklidir. Böylece 24 saat süresince, debinin düzenli bir şekilde arıtma tesisine verilmesi sağlanır. Tankta çökelmeyi ve anaerobik koşulların oluşmasını önlemek üzere havalandırma gereklidir.

Kimyasal Arıtma: Eğer ön arıtma ile sülfür uzaklaştırılmazsa; kimyasal arıtma sırasında uzaklaştırılabilir. Alüminyum sülfat veya demir (2) sülfat en çok kullanılan kimyasal koagülantlardır.

Biyolojik Arıtma Yöntemleri: Deri endüstrisi atıkları damlatmalı filtre veya aktif çamurla arıtılabilir. Bunun için ön arıtmadan geçmiş deri atıksuları, evsel atıksuları ile 1:2 veya 1:1 oranında seyreltilmelidir. Biyolojik sistemlerin çalışmasında kireç ve diğer alkali bileşikler, sülfürler, Cr(III) tuzları ters etkiler oluşturabilirler. Bu nedenle atıksuyun biyolojik filtrelere verilmesinden önce, alkalite ve krom bileşiklerinin sudan uzaklaştırılması gerekir.

Dezenfeksiyon: Deri atıklarından tehlikeli patojenik bakterileri uzaklaştırmada çoğunlukla kullanılan yöntem klorlamadır. Kalsiyum hipoklorit çözeltisi veya gaz klor dezenfeksiyon maddesi olarak kullanılır.

Sülfür Arıtımı: Deri atıksularındaki sülfür konsantrasyonunu 25 mg/l'ye indirmek üzere kimyasal oksidasyon yöntemleri ve adsorpsiyon yöntemi kullanılabilir (Şengül, 1989).

2.2. Krom

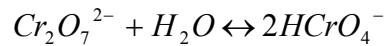
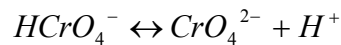
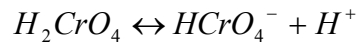
Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Dünya rezervleri bakımından yedinci, yer kabuğunda ise 21. sıradadır (McGrath ve Smith, 1990; Carlos vd., 2001). Yer kabuğundaki miktarı 100 – 300 µg/g arasındadır. Toprakta ise 5-3000 µg/g arasında bulunur (Shewry ve Peterson, 1976; Carlos vd., 2001). Dünyada krom üretimi yılda yaklaşık 10⁷ tondur; bunun %60-70'i metal alaşımlarında (paslanmaz çelik), %15'i kimyasal endüstriyel proseslerde (dericilik, elektro kaplama) kullanılmaktadır (Stern, 1982; Papp, 1985; McGrath ve Smith, 1990; Carlos vd., 2001). Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşmektedir (Khasim vd., 1989; Armienta-Hernandez vd., 1995; Carlos vd., 2001).

Kirlenmemiş tatlı sularda krom konsantrasyonu 0,1 – 0,5 ppm arasında, okyanuslarda 0,0016 – 0,05 ppm arasında (De Filippis ve Pallaghy, 1994; Carlos vd., 2001), kağıt endüstrisi çıkış sularında ise 80 ppm civarındadır (Carlos vd., 2001).

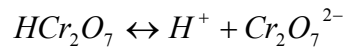
Kromun yaygın olarak kullanıldığı; metal kaplama, deri, tekstil kumaş boyası vb. sanayilerinde krom içeren atıksular oluşur. Metal kaplama sanayiinde arıtılmamış atıksular yaklaşık 100 mg/l Cr(VI) içerirler ki bu da izin verilen limit olan 0,05-1 mg/l'den oldukça fazladır (Arora ve Pandey, 1984; Thyagarajan, 1992; Sudha ve Emilia, 2001).

Kromun pek çok oksidasyon basamağı bulunmasına rağmen en stabil ve en bilinen formu Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(III) ve Cr(VI) çok değişik kimyasal özellik gösterirler. Cr (VI) kromat (CrO_4^{2-}) veya dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) halinde bulunur (McGrath ve Smith, 1990; Carlos vd., 2001). Cr(III), oksit, hidroksit veya sülfat halindeyken daha az kararlıdır ve toprak ve akuatik çevrede organik maddeye bağlı olarak bulunur. Cr(VI) kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde muhteviyatında Cr(III)'e indirgenir; bu dönüşüm asidik çevrede, örneğin asidik toprakta çok daha hızlı olmaktadır (McGrath ve Smith, 1990; Carlos vd., 2001). Cr(III) ayrıca fazla oksijen olması durumunda daha toksik form olan Cr(VI)'ya dönüşebilir (Vajpayee vd., 1999; Carlos vd., 2001).

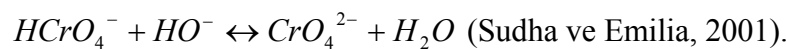
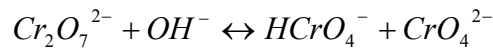
Farklı pH değerlerinde krom dengesi değişmektedir;



Asidik solüsyonlarda denge;



Alkali pH'larda denge;



2.2.1. Krom Toksisitesi

Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişir; Cr(VI) çoğu organizmalar için oldukça toksikken Cr(III) hemen hemen zararsızdır (Wong ve Trevors, 1988; Katz ve Salem, 1993; Carlos vd., 2001). Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, pek çok biyolojik sistemde açıklanmıştır; Cr(V)'in geçici oluşumu, krom toksisitesinde en muhtemel mekanizmadır (Kawanishi vd., 1986; Carlos vd., 2001). Cr(VI)'dan Cr(V) komplekslerinin oluşumu NAD(P)H, FADH₂, çeşitli pentozlar gibi biyolojik indirgenme araçları ile gerçekleşir (Shi ve Dalal, 1990a,b; Carlos vd., 2001). Bu kompleksler H₂O₂ ile reaksiyona girerek önemli miktarda ·OH (hidroksil radikalleri) 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; Carlos vd., 2001). Hücre içindeki Cr(III), DNA fosfat grupları tarafından alındığında mutojenik değişikliklere neden olabilir (Nishio ve Uyeki, 1985; Bridgewater vd., 1994; Carlos vd., 2001). Kromun DNA üzerindeki hasarı özellikle gen üzerindedir. Cr(III) enzimlerin karboksil ve sülfidril grupları ile reaksiyona girerek yapı ve aktivitelerinde değişikliklere neden olabilir (Levis ve Bianchi, 1982; Carlos vd., 2001). Cr(III) magnezyum iyonları ile yer değiştirerek DNA polimeraz ve diğer enzimlerin aktivitelerinin değişmesine neden olurlar (Snow, 1994; Carlos vd., 2001).

2.2.1.1. İnsanlarda Krom Toksisitesi

Cr (VI), mutojenik ve kanserejenik özelliklerinden dolayı A grubu kanserojen maddedir (Sudha ve Emilia, 2001). Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere (Kaufman, 1970), mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir (Browning, 1969; Gupta vd., 2001).

2.2.1.2. Mikroorganizmalarda Krom Toksisitesi

Chlorella vulgaris gelişmesi 45-100 ppm Cr(III) veya Cr(VI)'dan etkilenmezken, 15 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda *Scenedesmus acutus* hiçbir gelişme göstermez. (Traviesco vd., 1999; Carlos vd., 2001). Bununla birlikte Brady ve arkadaşları (1994) *Scenedesmus* ve *Selenastrum* alg kolonisi büyümesinin, 100 ppm Cr(III)'den etkilenmediğini ancak 100 ppm Cr(VI)'da büyümenin gerçekleşmediğini kaydetmişlerdir. Bu mekanizma alglerin kroma karşı farklı hassasiyetleri olduğunu açığa çıkarmaktadır.

Euglena gracilis'te Cr(VI) 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).

2.2.1.3. Bitkilerde Krom Toksisitesi

Cr(VI) 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 Cr(VI)'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 Cr(VI)'da filizlerde %75, kökte %90 oranında büyüme engellenmiştir (Skeffington vd., 1976; Carlos vd., 2001).

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

2.2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Çizelge 2.1. 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 saftır. (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

Bu arıtma proseslerinin uygulanması, teknik veya ekonomik zorluklar nedeniyle zaman zaman sınırlandırılır. Yeni teknolojilerin araştırılması biyolojik iyileştirmenin uygulanmasına yöneltmiştir ki bu yöntemle fiziko-kimyasal iyileştirmeden çok daha etkili arıtım sağlanmaktadır (Zourboulis vd., 1999; 2004). Toksik metallerin atıksulardan giderimini içeren yeni teknolojilerin araştırılmasıyla, farklı biyolojik materyaller ile metal bağlama kapasitesine dayanan “biyosorpsiyon” a verilen önem artmıştır (Volesky, 1986; Veglio ve Beochini, 1997).

2.2.2.1. Kromun Uzaklaştırılması

Dikromattaki +6 değerlikli krom, düşük konsantrasyonlarda bile biyolojik proseslere toksik etki yapar. Kroma tanınan tolerans, +3 değerlikli olması durumunda çok daha büyüktür, fakat onun varlığı da istenmemektedir. Kromun fazlası artık çamur içinde bulunacak ve bu da çamurun zirai amaçlarla kullanımını kısıtlayacaktır. Bu nedenle atık sulardaki kromun uzaklaştırılması gereklidir.

+3 değerlikli krom; çözeltilinin pH'ını 8-10'a kireç ilavesi ile yükseltmek ve oluşan krom hidroksiti çöktürmek sureti ile uzaklaştırılabilir. +6 değerlikli krom çöktürülemez. Bu nedenle dikromattaki +6 değerlikli krom önce +3 değerlikli kroma indirgenmelidir. Bu indirgenme sodyum sülfid, bisülfat ve metabisülfat veya kükürt dioksit ve sülfürik asit ilavesi ile yapılabilir.

Dikromat, kromik sülfata dönüştürüldükten sonra, kireçle reaksiyona girecektir. Ferrosülfat da bu amaçla kullanılabilir, fakat organik kalıntılar ile demirin reaksiyonundan dolayı bir renk koyulaşması meydana gelir.

Çökeltme sürekli şekilde yapılabilir, ancak miktarı yeterli olmadığında ekonomik bir yöntem değildir. Bu nedenle kesikli proses uygulanır. Eğer tank içeriğinde dikromat mevcutsa; sülfürik asit kullanılarak pH 2'ye düşürülür. Sonra %10'luk sodyum sülfid çözeltisi, 1.5 kg Na₂S₂O₃/kg Na₂Cr₂O₇ miktarında ilave edilir (Şengül, 1989).

%10'luk kireç kaymağı ayrı bir tank içinde hazırlanmalı ve pH'ı 8-10'a yükseltmek üzere, çökeltme tankına ilave edilmelidir. Kireç miktarı dikromat indirgenmesinin gerekli olup olmamasına ve atıksudaki diğer bileşenlere bağlı bir husustur. Bazı hallerde hacmin %1'i oranında kireç ilavesi yeterlidir. 20 dakika civarında süren karıştırmadan sonra tankın içindeki karışım saatlerce çökelmeye bırakılmalıdır. Daha sonra üst sıvı üstten alınır, boşaltılır, tekrar kullanımı mümkündür, çamur ise uzaklaştırılır (Şengül, 1989).

2.2.3. Krom Standartları

WHO, EPA ve Avrupa standartları doğal sularda maksimum 50 µg/l Cr(VI)'ya izin vermişlerdir (Zouboulis vd., 2004).

Çizelge 2.2. 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:19919)	
			Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
0,01		0,1	0,5	0,3

2.3. Adsorpsiyon

Adsorbsiyon, sorbatın bir yüzeye birikimi ve konsantre olmasını içeren bir süreçtir veya iki faz arasındaki etkileşimdir (sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı). Arayüzeyde birikim yapan veya adsorblanan moleküle **adsorbat** denir. Üzerinde adsorbsiyonun meydana geldiği katıya da **adsorbent** denir.

2.3.1. Adsorpsiyonun Su ve Atıksu Arıtımında Kullanımı

- Su ve atıksularda tat, koku, renk ve toksisiteye sebep olan organik moleküllerin aktif karbonla adsorpsiyonu.
- Koagülasyon sırasında alüminyum hidroksit ve ferrik hidroksit tarafından renk oluşumuna neden olan moleküllerin adsorpsiyonu.
- İyon değiştirici reçinelerle organik moleküllerin adsorpsiyonu.
- Kil partikülleri ile pestisitlerin adsorbsiyonu ve koagülasyon ve filtrasyon ile giderimleri.

2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Çoğu atıksu oldukça komplekstir ve adsorplanabilme özelliği değişkendir. Moleküler yapı, çözünürlük vs. adsorplanabilme kapasitesine etki eder.

Çizelge 2.3. Adsorpsiyona moleküler yapının etkisi ve diğer faktörler

Grup	Etki
Hidroksil	Genellikle adsorplamayı azaltır; azalma miktarı molekülün yapısına bağlıdır.
Amino	Hidroksil grubunun etkisine benzer. Pekçok amino asit kayda değer miktarda adsorplanamaz.
Karbonil	Ana moleküle göre farklı etkiler gösterir; glyoxylicare, asetiğe göre daha fazla adsorplanabilir fakat yüksek yağ asit bulunduğu zaman benzer artış gözlenmez.
Çift bağlar	Karbonil grubuna benzer etkiler gösterir.
Halojenler	Değişken etki gösterir.
Sülfonik	Adsorplamayı genellikle azaltır.
Nitro	Adsorplamayı sıklıkla artırır.

1. Eriyebilir maddenin çözünürlüğünün artması adsorplanmasını azaltır.
2. Dal şeklinde zincirli maddelerin adsorplanması düz zincirli maddelere göre daha fazladır. Zincir uzunluğunun artması çözünürlüğü azaltır.
3. Genellikle çok iyonize olabilen maddeler az iyonize olabilen maddelere göre daha az adsorplanırlar.
4. Karbon boşlukları, aynı kimyasal yapıya sahip büyük molekülleri küçük moleküllerden daha fazla sorblar.
5. Polaritesi düşük moleküller, polaritesi yüksek moleküllerden daha çok sorblanırlar (Eckenfelder, 1980).

2.4. Biyosorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi, ağır metal iyonlarını gidermek için geniş bir uygulamaya sahiptir. Aktif karbon 30 yıl boyunca endüstriyel atıksuların arıtılmasında standart sorbent olarak kullanılmıştır (Fornwalt ve Hutchins, 1966; Gupta vd., 2001).

Atıksuların arıtılmasında çok uzun süre kullanılmış olmasına rağmen aktif karbon pahalı bir materyal olmuştur. Son yıllarda, aktif karbondan daha ucuz alternatif biyosorbentler aranmaktadır (Gupta vd., 2001).

Biyosorpsiyon, biyolojik maddeler kullanarak sıvı solüsyonlardan kirleticilerin birikimi ve konsantre hale getirilmeleridir (Holan ve Volesky, 1994; Aksu, 1998; Dönmez vd., 1999). Bunun yanında son yıllarda biyosorpsiyon kavramının daha özel manada; metal iyonlarının sulu ortamdan, yaşamayan (ölü) biyokütle ile uzaklaştırılması olayı olarak kullanılması da yaygınlaşmaktadır (İleri, 2000).

2.4.1. Biyosorbentler

Yaşayan (Canlı) veya yaşamayan (Ölü) mikroorganizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması, ayrıca metal derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe (ve az miktarda absorbe) edildiği zaman, mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu, canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeplerle ölü mikroorganizmaların metal adsorpsiyonunda kullanımı düşünülmüş, yaşamayan biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda metali adsorpladığı gözlenmiştir. Hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ vs.) adsorbe etme yeteneğine sahiptirler.

Metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır (İleri, 2000). Biyolojik giderim çalışmaları tipik olarak

mikrobiyal biyokütle ile yapılır (Holan ve Volesky, 1994; Aksu, 1998; Dönmez vd., 1999).

Biyosorpsiyonda çok geniş canlı olmayan biyokütle örneğinin; ağaç kabuğu, lignin ve fıstık kabuğu, yaşayan biyokütle örneğinin; mantar, bakteri, maya, yosun, su bitkileri ve alg kullanılmaktadır.

Metal biyosorpsiyon deneyleri için biyokütle seçerken, biyokütlenin kaynağı en büyük faktör olarak göz önüne alınmalıdır. Biyokütle kaynakları; i) endüstriyel atıklar ii) doğada çok miktarda bulunan organizmalar iii) hızlı büyüyen, yetiştirilebilen veya biyosorpsiyon amaçlı üretilebilen organizmalar olmalıdır (Vieira ve Volesky, 2000).

Mikroalg biyokütlesi, sorblama maddesi olarak başarıyla kullanılır. Mikroalg kültürleri açık havuzlarda veya büyük ölçekli laboratuvar kültürlerinde ekilir, bu ise benzer çalışmalar için güvenilir ve sürekli biyokütle sağlar (Wilde ve Benemann, 1993; Aksu, 1998; Dönmez vd., 1999).

2.4.1.1. Biyosorbent Dış Yüzey Özellikleri

Bakteri hücre duvarı, kimyasal bileşikler içerir ve bu bileşikler metalleri pasif olarak tutabilir (Remacle, 1990; Vieira ve Volesky, 2000). Alg (Crist vd., 1981, Greene vd., 1987; Vieira ve Volesky, 2000) ve bakteri (Brierley, 1990; Mann, 1990; Vieira ve Volesky, 2000) gibi organizmalar veya biyopolimerler (Hunt, 1986; Macaskie ve Dean, 1990; Vieira ve Volesky, 2000) gibi moleküller tarafından metal bağlama ile biyosorpsiyona çok sayıda kimyasal grubun katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Bu gruplar; hidroksil, karbonil, karboksil, sülfidril, thioeter, sülfonat, amin, imin, amid, imidazol, fosfonat ve fosfodiester'dir (Vieira ve Volesky, 2000).

Belli biyokütle ile belli bir metalin biyosorpsiyonu için herhangi bir grubun önemi şu faktörlere bağlıdır; biyosorbentteki bölge sayısı, bölgelerin ulaşılabilirliği, bölgenin

kimyasal yapısı, bölge ve metal arasındaki çekim (bağlanma kuvveti) (Vieira ve Volesky, 2000).

Kovalent metal bağlama için, teorik olarak bölge mevcuttur. Verilen metalin hangi bölgeyi kullanacağı metalin bağ yapma kuvvetine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer metal iyon halindeyse elektrostatik metal bağlama bölgesi mevcuttur (Vieira ve Volesky, 2000).

2.4.2. Biyosorpsiyon Mekanizmaları

Mikroorganizmaların kompleksliği, hücre tarafından tutulan metaller için pek çok yolun olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon mekanizmaları bu yüzden farklıdır ve bazı durumlarda hala çok iyi anlaşılmamıştır. Bu mekanizmalar aşağıdaki gibi farklı kriterlere ayrılabilir;

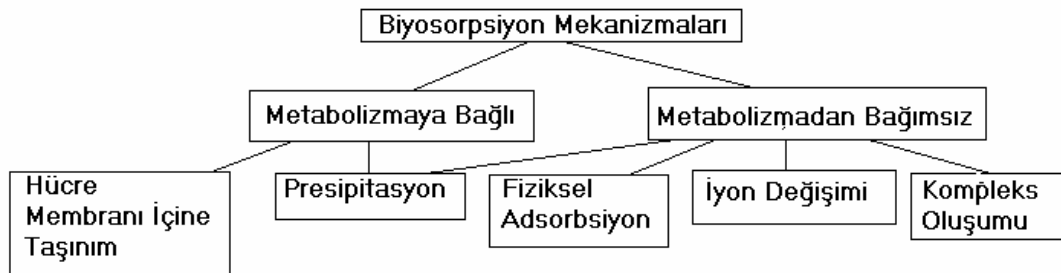
Hücre mekanizmasına bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizması 2'ye ayrılır;

1. metabolizmaya bağlı
2. metabolizmadan bağımsız

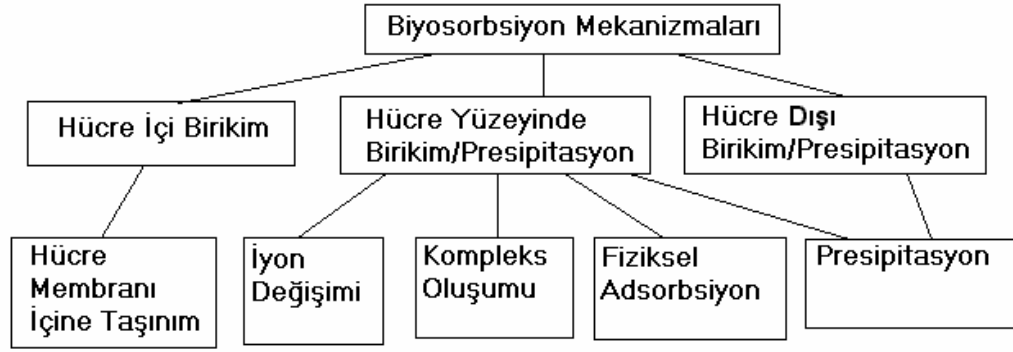
Çözeltiden uzaklaştırılan metalin bulunduğu yere göre biyosorpsiyon 3'e ayrılır;

1. hücre dışı birikim/presipitasyon
2. hücre yüzeyinde sorpsiyon/presipitasyon
3. hücre içi birikim

(a)



(b)



Şekil 2.2. Biyosorpsiyon Mekanizmaları (a) Hücre Metabolizmasına Bağlı Olup Olmadıklarına Göre (b) Metalin Giderileceği Yere Göre (Veglio ve Beochini, 1997)

2.4.2.1. Hücre Mekanizmasına Bağlı Biyosorpsiyon Mekanizmaları

i. Metabolizmadan Bağımsız Biyosorpsiyon

Metal ve hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşim sırasında fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi ve kompleks oluşumu gerçekleşir ve buna hücre yüzeyinde sorpsiyon denir ve metabolizmadan bağımsızdır. (Şekil 2.2) Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarı büyük oranda polisakkarit, protein ve yağlar içerir, çok sayıda metal bağlama fonksiyonel grubuna sahiptir. Bu gruplar; karboksilik, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gruplarıdır. Bu fizikokimyasal metal biyosorpsiyonu, metabolizmadan bağımsızdır ve nispeten hızlıdır; algile 5-10 dakika içerisinde gerçekleşir (Gadd ve Rome, 1988; Zhang ve Majidi, 1994; Stevenson vd., 1996) ve metaller geri kazanılabilir (Kuyucak ve Volesky, 1988, Veglio ve Beochini, 1997). En yaygın olan bu mekanizmada, biyokütle iyon değiştirici reçine veya aktif karbonla aynı kimyasal özellikleri gösterir ve böylece biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalarında kullanılması avantajlı olur (Veglio ve Beochini, 1997).

Metallerin algile biyosorpsiyonları 2 aşamada gerçekleşir: (Roy vd., 1993; Stevenson vd., 1996)

1. Kimyasalın sıvı filminden hücre yüzeyine ve iç bölgelere difüzyonu
2. Spesifik bağlanma bölgelerine adsorpsiyon kapasitesi ile bağlanma.

Elektrostatik çekimle negatif yüklü bölgelere bağlanma prensibine göre, iyon değişimiyle metaller alg yüzeyine adsorbe olur (Gadd ve Rome, 1988; Crist ve arkadaşları, 1988,1990, 1992; Stevenson vd., 1996).

Alg türleri arasında biyosorpsiyonla metal alımı farklılık gösterir, çünkü hücre duvarı ve hücre dışı maddelerde bağlanma bölgeleri karakteristikleri farklılık gösterir (Gadd ve Rome, 1988).

ii. Metabolizmaya Bağlı Biyosorpsiyon

Metabolizmaya bağlı faz genelde daha yavaştır (saatler veya günler alır) ve düşük sıcaklık, enerji kaynağı (ışık) yetersizliği, metabolik inhibitörler tarafından engellenebilir ve hücrelerin yaşamına ve büyüme ortamının karakteristiğine etki edebilir (Gadd ve Rome,1988; Garnham vd., 1992; Stevenson vd., 1996). Hücre içi alımda önemli bir yol olan, pasif difüzyonu (stresten hücre membranlarının permeabilitelerinin artması sebebiyle olur) açıklamak için çok daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır (Gadd ve Rome, 1988; Stevenson vd., 1996).

2.4.2.2. Çözeltilerden Uzaklaştırılan Metalin Bulunduğu Yere Göre Biyosorpsiyon Mekanizmaları

i. Hücre Membranı İçine Taşınım

Bu biyosorpsiyon çeşidi sadece yaşayan hücrelerle gerçekleştirilir. Hızlı değildir çünkü mikroorganizma reaksiyon için zamana ihtiyaç duyar (Veglio ve Beochini, 1997). Bu olay hücre metabolizması ile ilgilidir. Ne yazık ki, biyosorpsiyon araştırmaları, yüksek metal konsantrasyonları bulunması durumunda, bazı elementlerin toksik olmaları nedeniyle yapılamamaktadır. Bu yüzden bu mekanizma ile ilgili çok az bilgi mevcuttur. Mikrobiyal hücre membranı içine ağır metal taşınımı, metabolik olarak gerekli iyonların (potasyum, magnezyum, ve sodyum gibi) hücre içine taşınımı ile aynı mekanizmadır. Metal taşıma sistemi, aynı yük ve iyonik

apa sahip ağır metal iyonlarının varlığı tarafından karıştırılabilir (Brierley, 1990; Veglio ve Beochini, 1997).

Yaşayan mikroorganizmalarla biyosorpsiyon 2 ana aşamadan oluşur. İlki hücre duvarına metabolizmadan bağımsız bağlanma; ikincisi, hücre membranından hücre içine metal iyonlarının taşındığı metabolizmaya bağlı hücre içine alımdır (Gadd ve Rome, 1988; Costa ve Leite, 1990; Gourdon vd., 1990; Huang vd., 1990; Peng ve Koon, 1993; Nourbakhsh vd., 1994; Veglio ve Beochini, 1997).

ii. Fiziksel Adsorpsiyon

Bu kategorideki olay Van der Waals kuvvetleri (Crowell, 1966; Veglio ve Beochini, 1997) ile ilişkilidir. Polikarpov, 1966'da deniz mikroorganizmalarının sudan adsorpladığı maddelere dikkat çekmiştir (Tsezos ve Volesky, 1981; Veglio ve Beochini, 1997). Tsezos ve Volesky (1982) toryum ve uranyumun, mantar biyokütlesi *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunun hücre duvarı kitin yapısında fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Kuyucak ve Volesky (1988) uranyum, kadmiyum, çinko, bakır ve kobaltın ölü alg, mantar ve maya biyokütleleriyle biyosorpsiyonunda, hücre duvarı ve solüsyondaki iyonların arasında elektrostatik etkileşmeler olduğu hipotezini savunmuşlardır. Bakırın bir bakteri olan *Zoogloea ramigera* ve alg *Chlorella vulgaris* (Aksu vd., 1992; Veglio ve Beochini, 1997) ile biyosorpsiyonunda, kromun mantar *Ganoderma lucidum* ve *Aspergillus niger* (Venkobachar, 1990, Veglio ve Beochini, 1997) ile biyosorpsiyonunda ve kadmiyumun deniz algi ile (Holan vd., 1993; Veglio ve Beochini, 1997) biyosorpsiyonunda elektrostatik etkileşimler etkili olmaktadır. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon bakır (Zhou ve Kiff, 1991; Veglio ve Beochini, 1997) nikel, çinko, kadmiyum ve kurşunun (Fourest ve Roux, 1992; Veglio ve Beochini, 1997) *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonunda etkilidir.

iii. İyon Değişimi

Mikroorganizmaların hücre duvarının ana yapı taşları, polisakkarit içerir. Doğal polisakkaritlerin iyon değiştirme özelliklerinin detayları araştırılmış ve 2 değerlikli metal iyonları ile polisakkaritlerin bu iyonlara karşılık gelen iyonlarının yer değiştirdiği gözlenmiştir (Tsezos ve Volesky, 1981, Veglio ve Beochini, 1997). Deniz alglerinde genellikle doğal tuzlardan K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve/veya Mg^{2+} bulunmaktadır. Bu metalik iyonlar, bunlara karşılık gelen Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , ve Zn^{2+} gibi iyonlarla değişir ve sonuçta metallerin biyosorpsiyonu gerçekleşir (Kuyucak ve Volesky, 1988; Veglio ve Beochini, 1997).

Friis ve Myers-Keith (1986) uranyum ve kurşunun, *Streptomyces longwoodensis* ile biyosorpsiyonunun iyon değişimi ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Buradaki iyon değişimi, metal iyonlarıyla, hem hücre duvarı hem de sitoplazmada bulunan fosfor kalıntıları arasında gerçekleşir. İyon değişimi ayrıca mantar *Ganoderma lucidum* (Muraleedharan ve Venkobachar, 1990; Veglio ve Beochini, 1997) ve *Aspergillus niger* (Venkobachar, 1990; Veglio ve Beochini, 1997) ile bakır biyosorpsiyonunda etkili bir mekanizmadır.

iv. Kompleks Oluşumu

Solüsyondan metal giderimi, metal ve aktif gruplarla etkileşim sonucunda hücre yüzeyinde kompleks oluşumu ile de gerçekleşebilir. Metal iyonları şelat oluşumuyla bağlanabilir (Cabral, 1992; Veglio ve Beochini, 1997). Toryum ve uranyumun *Rhizopus arrhizus* (Tsezos ve Volesky, 1981; Veglio ve Beochini, 1997) ile biyosorpsiyonu sadece fiziksel adsorpsiyonla değil, kompleks oluşumuyla (metaller hücre duvarı yapısının azotuyla birleşir) gerçekleşmektedir. Aksu ve arkadaşları (1992) *C. vulgaris* ve *Z. ramigera* ile bakır biyosorpsiyonunda, hem adsorpsiyon hem de metal ve hücre duvarı polisakkaritlerinin karboksil ve amino grupları arasında bağ oluşumu mekanizmalarının etkili olduğunu belirtmişlerdir. *Pseudomonas syringae* (Cabral, 1992, Veglio ve Beochini, 1997) ile kalsiyum,

magnezyum, kadmiyum, çinko, bakır ve civa birikimlerinde, kompleks oluşumu tek mekanizmadır.

v. Presipitasyon

Presipitasyon, hem hücre metabolizmasına bağlı hem de hücre metabolizmasından bağımsız olabilir. Önceki anlatılan presipitasyon durumlarında, solüsyondan metal giderimi, genelde mikroorganizmaların aktif savunma sistemleriyle birleşmiştir. Toksik metal bulunması durumunda tepkime vererek çökebilen bileşikler üretilir. Scott ve Palmer (1990) *Arthrobacter* ve *Pseudomonas* türleriyle solüsyondan kadmiyum gideriminin detoksifikasyon sistemiyle (hücre yüzeyinde kadmiyum çökeltir) olduğunu belirtmişlerdir. Presipitasyonun hücre metabolizmaya bağlı olmadığı durumlarda, metal ve hücre yüzeyi arasında kimyasal etkileşimler olur. *Rhizopus arrhizus* (Tsezos ve Volesky, 1982; Veglio ve Beochini, 1997) ile uranyum biyosorpsiyonunda, anlatılan bu durum son basamakta gerçekleşir; uranyum-kitin kompleksi oluşur, ardından kompleks hidroliz olur ve hücre duvarında hidroliz ürünü (uranilhidroksit) çökeltir. Holan ve arkadaşları (1993) deniz alg biyokütlesiyle, kadmiyum biyosorpsiyonuna büyük ölçüde katkı sağlayan ek bir mekanizma varlığını iddia etmişlerdir. Bu mekanizmada, çözünmeyen mikro parçacıklarla metaller tutulmaktadır.

Literatürden anlaşılacağı üzere, biyosorpsiyon mekanizmaları çok farklı olmakla kalmakta, aynı zamanda bu mekanizmalar birlikte gerçekleşmektedir.

2.4.3. Biyosorpsiyon Mekanizmasının Pratik Aplikasyonları

Birçok biyosorpsiyon prosesi gelişme sürecindedir, geliştirilenlerin ise patenti alınmıştır ve yüzeysel, yeraltı sularından metal kirlenmelerinin giderim uygulamaları için araştırmalar yapılmaktadır. Brierley (1990) bu spesifik teknolojileri açıklamıştır.

En önemlileri aşağıda gösterilmiştir;

1. **BIOCLAIM Prosesi** : Mikroorganizmalarla özellikle *Bacillus* bakterisiyle çalışılarak; i) güçlü kostik solüsyonuyla artırılarak, metal birikimi sağlanır. ii) kalıntı kostiğin giderilmesi için suyla yıkanır ve iii) polietilenimin (PEI) ve glutaraldehit kullanılarak immobilize damlalar oluşturulur.
2. **AlgaSORB™ Prosesi** : Pek çok tipte ölü alg ve immobilizasyon matrisleri kullanılır.
3. **BIO-FIX Prosesi** : Alg, bakteri, akuatik flora, maya içeren biyokütle polisulfonun içinde immobilize edilir.
4. **Rhizopus arrhizus Biyokütle İmmobilizasyonu** : Mantar *Rhizopus arrhizus* immobilizasyonu ile maden atıksularından uranyum geri kazanımı sağlanmaktadır (Veglio ve Beochini, 1997).

Biyosorbentin bir sonraki adsorpsiyon-desorpsiyon zincirinde kullanılabilir olması, biyokütlenin teknik uygulamalarını ekonomik hale getirmektedir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beochini, 1997). Prosesin ekonomikliği ayrıca yeni üretilen biyokütle yerine atık biyokütlenin kullanılmasıyla artmıştır. Adsorplanan metalin geri kazanılması, biyokütleden metali etkili şekilde sıyrarak bir solüsyon kullanılarak başılır. Bu solüsyon ile metal, solüsyona tekrar verilir ve konsantre metal solüsyonu oluşur. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli olay, biyokütlenin adsorpsiyon özelliğinin hasar görmemesine dikkat etmektir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beochini, 1997).

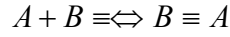
Genel olarak, biyosorpsiyon prosesleri ilk yatırım maliyetlerini %20, işletme maliyetlerini %36 ve toplam arıtma maliyetini %28 oranında azaltır (Volesky, 2001; Loukidou vd., 2004).

2.4.4. Adsorpsiyon Dengesi

Katı-sıvı sistemlerinde pozitif adsorpsiyon neticesinde solüsyondan adsorplanacak madde giderimi ve katı yüzeyinde birikim meydana gelir.

Moleküllerin adsorpsiyonu aşağıdaki gibi kimyasal reaksiyon ile gösterilir;

adsorpsiyon



desorpsiyon

Bu eşitlikte A adsorbatı, B adsorbenti ve $B \equiv A$ adsorblanan bileşiği gösterir. Eğer reaksiyon geri dönüşümlü ise, moleküller, adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı eşitleninceye kadar yüzeyde birikmeye devam ederler. Sonuç olarak solüsyondaki ve yüzeydeki maddeler arasında dinamik denge olunca dengeye ulaşılır (yüzeyde daha fazla birikim gerçekleşmediğinde veya sıvı fazdan giderim gerçekleşmediği zaman dengeye ulaşılmıştır). Dengeye sıvı ve katı fazlar arasında adsorbatın yayılması; adsorbatın konsantrasyonu, adsorplanacak madde yapısı, konsantrasyonu, ve kimyasal karakteri, pH ve diğer çevresel faktörlerin fonksiyonu olabilir.

Adsorbentin en önemli karakterlerinden biri, birikim yapacağı adsorbatın miktarıdır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent üzerinde biriken adsorbatın miktarı ile sabit sıcaklıkta sıvı fazda kalan adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkilerini açıklar. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun arıtma prosesi olarak kullanılabilirliği hakkında bilgi verir.

Pratikte, adsorpsiyon izoterm sonuçları, adsorbentin ve adsorbatın rölatif konsantrasyonlarına, diğer adsorplanabilir maddelerin miktarına, solvent karakteristiğine sıcaklığa ve uygulanan metoda bağlıdır. Bu sebeplerden, arıtmada adsorpsiyon prosesi dizayn edilmeden önce gerçek suyu kullanarak ve gerçek tesisteki şartları simule eden deneysel şartlarda adsorpsiyon izotermi yapılması şarttır. İzoterm verilerini bulmak için en çok kullanılan metot noktasal şişe tekniğidir. Konsantrasyonu (C_o - mg metal/l solüsyon) tam olarak bilinen adsorbat, farklı miktarlarda (D_o - mg adsorbent/ l solüsyon) adsorbent içeren birçok şişeye (V - hacim) ilave edilir. Şişeler sabit sıvı faz konsantrasyonuna (C_e - mg metal/l) ulaşmaya kadar karıştırılır.

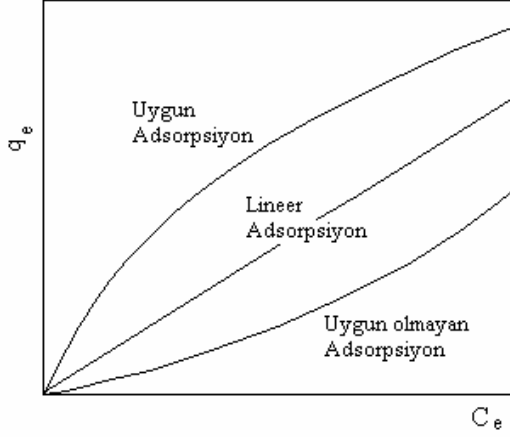
Her bir şişe için kütle dengesi;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{D_o} \dots\dots\dots(1)$$

q_e ; birim adsorbent ağırlığı başına adsorblanan kirletici miktarını gösterir. q_e - C_e grafiği çizilir. D_0 arttıkça q_e artar.

Üç tip adsorpsiyon izotermini Şekil 2.3'de gösterilmiştir;

Bu adsorpsiyon durumlarını açıklamak için pek çok kavramsal veya ampirik model geliştirilmiştir. Bu modellerden en çok kullanılanlar Langmuir, Freundlich ve lineer izotermeleridir.



Şekil 2.3. Genel Sorpsiyon İzotermi (Weber vd., 1991)

2.4.4.1. Langmuir İzotermi

Bu izoterm teorik tabanlıdır ve bazı varsayımlar üzerine kurulmuştur;

- adsorbent yüzeyindeki her bölge için adsorpsiyon enerjisi aynıdır ve bu adsorpsiyon enerjileri yüzey kaplamasından bağımsızdır.
- Adsorpsiyon sonucunda tek tabaka kaplanması olduğu varsayılmıştır.
- Adsorplanan her molekül bölgeye sabitlenir ve sonradan yüzeyde hareket edemez.
- Dengede, yüzeye tutulan ve yüzeyden kaçan moleküllerin hızları sabittir. (dinamik denge)

Kinetik gösterim;

θ : herhangi bir zamanda adsorbat tarafından kaplanan yüzeyin fraksiyonu

$1-\theta$: herhangi bir zamanda adsorpsiyon için uygun toplam yüzey alan

adsorpsiyon hızı: $r_a : k_1 C_e (1 - \theta)$

desorpsiyon hızı : $r_d : k_2 \theta$

dinamik dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olur;

$$k_1 C_e (1 - \theta) = k_2 \theta$$

veya;

$$\theta_{eq} = \frac{k_1 C_e}{(k_2 + k_1 C_e)} \dots \dots \dots (2)$$

Bu eşitlik, adsorpsiyon için uygun toplam yüzey alanın fraksiyonunu gösterir.

Q, adsorblanan kirletici miktarına eşit olarak alındığında;

$$q = Q \theta_{eq} = \left[\frac{k_1 C_e}{k_2 + k_1 C_e} \right] Q \dots \dots \dots (3)$$

Q= q'nun en büyük değeri (bütün yüzeyin kaplandığı ve dolduğu durum)

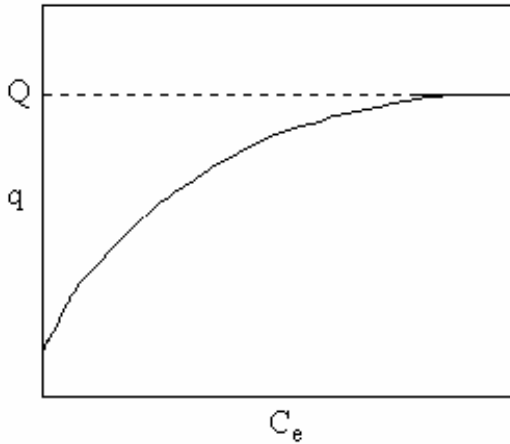
Bu eşitliği k_2 'ye bölersek ve $b=k_1/k_2$ dersek;

$$q = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \dots \dots \dots (4)$$

b= adsorbent enerjisi ile ilgili bir faktör

q= adsorblanan kirletici ağırlığı/ adsorbent ağırlığı

C_e = dengede solüsyondaki kirletici konsantrasyonu

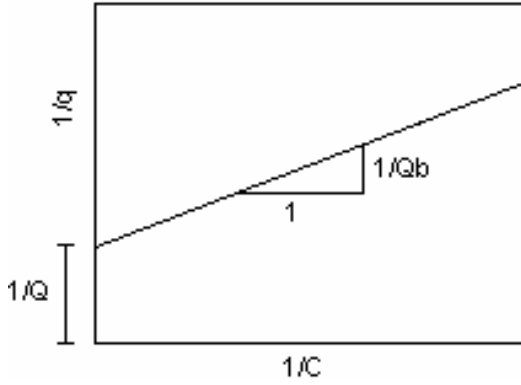


Şekil 2.4. Langmuir İzotermi Eğrisel Formu

Denklemin tersi alındığında;

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{QbC} + \frac{1}{Q} \dots \dots \dots (5)$$

Bu eşitlik lineer bir ilişkidir. Deneysel veriler $1/q-1/C_e$ grafiğine geçirildiğinde Q ve b sabitleri elde edilir.



Şekil 2.5. Langmuir İzotermi Doğrusal Formu

Basitleştirme

a. düşük adsorbat denge konsantrasyonunda $bC_e \ll 1$ iken

$$q = QbC_e \quad (\text{lineer eğim})$$

b. yüksek adsorbat denge konsantrasyonunda $bC_e \gg 1$ iken

$$q = Q \quad (\text{adsorbent doygun})$$

Langmuir izotermi, tüm bölgeler için adsorpsiyon enerjisini sabit kabul eder. Gerçekte, adsorpsiyon enerjisi heterojen yüzeylerde değişir ve böylece adsorbatın yüzey konsantrasyonu C_e artsa da doygunluk değerine ulaşamaz. Böyle durumlarda Freundlich izotermi izoterm verilerine daha çok uyar.

2.4.4.2. Freundlich İzotermi

Bu izoterm denklemi temel bir prensibe bağlı değildir, tamamen ampirik bir bağıntıdır. Bununla beraber, Freundlich izotermi, özellikle heterojen yüzeyler için pek çok adsorpsiyon verisini açıkladığından, sık olarak kullanılan nonlineer sorpsiyon denge modellerindendir. Bu ampirik bağıntı;

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

$$\text{veya } q_e = K_F C_e^n \dots\dots\dots(6)$$

q = adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan çözünmüş madde miktarı

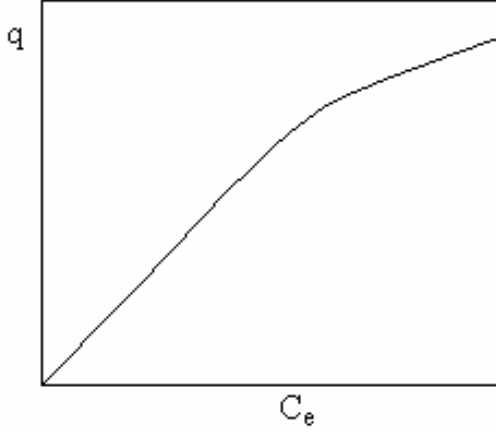
C = dengede solüsyonda kalan çözünmüş madde konsantrasyonu

K_F = adsorpsiyon kapasitesi göstergesi

n = adsorpsiyon yoğunluk göstergesi

K_F , adsorblama katsayısıdır. $C_e=1$ iken $q_e=K_F$ 'tir.

$1/n$, adsorpsiyon şiddetine bağlıdır ve adsorpsiyon enerjilerinin eşitliğine bağlıdır. $1/n$ değeri ne kadar küçük olursa o kadar çok adsorpsiyon bağları oluşur ve adsorbent yüzeyi o kadar çok heterojendir.

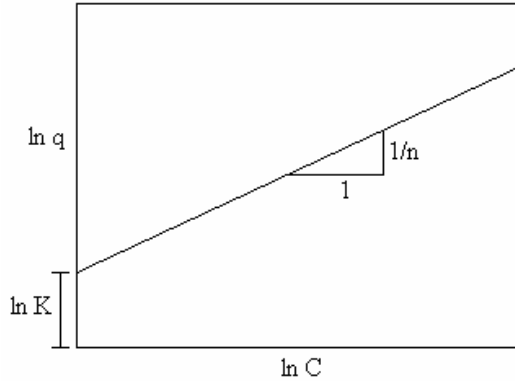


Şekil 2.6. Freundlich İzotermi Eğrisel Formu

K_F ve $1/n$ değerlerini elde etmek için izoterm eşitliği aşağıdaki gibi gösterilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

K_F ve $1/n$ değerleri $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğinden bulunur.



Şekil 2.7. Freundlich İzotermi Doğrusal Formu

Freundlich eşitliği, tüm C_e değerlerine uygulanamaz. Bununla birlikte Freundlich modeli C_e 'nin artmasıyla q_e 'nin de arttığını gösterir. Gerçekte q_e sadece adsorbent doygunluğa ulaşıncaya kadar artar. Doygunluğa ulaşıldığında q_e , C_e artsa da sabit kalır. Bu yüzden, Freundlich dengesi yüksek C_e değerlerinde uygulanamaz (kitiş hoca kitap).

Freundlich izotermi daha fazla kullanılmasına rağmen Langmuir modelinin tersine, tek katman adsorpsiyon kapasitesi hakkında hiçbir bilgi vermez (Aksu ve Kutsal, 1990; Wilde ve Benemann, 1993; Aksu vd., 1996; Aksu, 1998; Dönmez vd., 1999).

K ve n sabitleri adsorbat ve adsorbente bağlıdır. Genel olarak, atıksuyun kompleksliği arttıkça K ve n azalır. Yüksek K ve n değerleri, yoğun konsantrasyon içeren solüsyon testlerinde fazla adsorpsiyon olduğunu gösterirken, konsantrasyon düşük olduğunda, düşük K ve n adsorpsiyonun az olduğunu gösterir. Düşük n değeri (eğim dik) yoğun çözülmüş madde konsantrasyonunda yüksek adsorpsiyonu, seyreltilmiş konsantrasyonlarda ise düşük adsorpsiyonu gösterir (Eckenfelder, 1980).

2.4.4.3. Lineer İzoterm

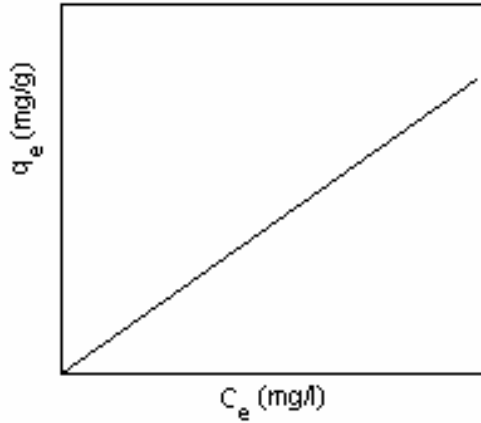
Freundlich denklemindeki üslü ifade 1 olursa eşitlik;

$$q_e = K_F C_e \dots\dots\dots(7)$$

bu model literatürde şu şekilde gösterilir;

$$q_e = K_D C_e \dots\dots\dots(8)$$

Model, kirleticinin sorbent tarafından birikiminin, solüsyondaki konsantrasyonuyla doğrudan orantılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.8. Lineer İzotermi

Tüm izoterm eşitliklerinin uygulanabilmesi için genel kural; tüm izoterm denklemleri, belli konsantrasyon aralıklarında geçerlidir. Tüm konsantrasyonlar için, izoterm eşitliğinin, adsorpsiyon verilerine uyacağına dair bir garanti yoktur. Bu

yüzden çalışılmayan konsantrasyon değerlerine izoterm denklemini uygularken dikkat edilmelidir (Noll vd., 1992).

2.5. Algler

Algler, birkaç mikrometreden metre ile ölçülen büyüklükte olan organizmalardır. Fotosentez için gerekli klorofil ve diğer pigmentlere sahiptir. Tatlı ve tuzlu sularda, ıslak topraklarda, kaya ve ağaçlar üzerinde gelişirler. Maden ocakları ve mağaraların ışık alan yerlerinde algler gelişir. Alglerin çoğu mikroskopik büyüklüktedir (Özçelik, 1998).

2.5.1. Chlorophyta (Yeşil Algler)

Şekil ve büyüklük bakımından farklı yeşil bitkileri içeren bir bölümdür.

Hücrelerinde kloroplast, çekirdek ve klorofil a ve b, karotin, lutein, ksantofil vardır. Pirenoidler görülür. Çeperleri pektin ve selülozdur.

Asimilasyon ürünleri nişasta ve yağlardır. Çoğu ototrof yaşar.

Çok geniş bir alg grubu içeren bu bölüm 3 sınıfa ayrılır.

- Sınıf 1. Chlorophyceae
 2. Conjugatophyceae
 3. Charophyceae

Sınıf 1. Chlorophyceae

Yeşil Alg'lerin en büyük sınıfını oluşturan bu grup genel olarak 7 takıma ayrılır.

- Ordo 1. Tetrasporales
 2. Volvocales
 3. Chlorococcales
 4. Ulotrichales
 5. Chaetophorales
 6. Cladophorales
 7. Siphonales

2. Ordo. Chlorococcales

Bu takımın hücrelerinde tek nukleus ve bir kromatofor vardır, tek tek olduğu gibi koloni de meydana getirebilirler. Vejetatif safhada kamçıları olmayan, hareketsiz alglerdir. Gerek eşeysiz gerek eşeyli olmak üzere her ikisine de rastlanır.

Çoğunlukla tatlı sularda, ağaç kabukları ve taşlar üzerinde yeşil örtüler oluştururlar. Mantarlarla birleşerek likenleri meydana getirirler. Çeşitli familyaları bulunmaktadır. Önemlileri;

- | | |
|---------|--------------------|
| Familia | 1. Chlorococcaceae |
| | 2. Chlorellaceae |
| | 3. Scenedesmaceae |
| | 4. Selenastraceae |
| | 5. Hydrodictyaceae |

Familia 2. Chlorellaceae

Tatlı sularda yaşarlar, tek hücreli organizmalardır. Çok az cinsi bulunmaktadır.

1. Genus . *Chlorella Beijerinck*

İlkel hayvanların özellikle Hydraların plazmalarında “Zooklorel” adı ile simbiyot yaşarlar. Ayrıca çeşitli likenlerin yapısına da katılırlar. Bazı türlerin sahip oldukları protein ve yağ maddelerinin çokluğu nedeniyle besin olarak kullanılmak üzere kültürleri yapılmaktadır. *Chlorella vulgaris* Beijerinck, *C. Pyrenoidosa* bu amaçlarla kültürü yapılan ve klorofilin antibiyotiği üreten önemli türlerdir.

Üremeleri sırasında kamçılı zoosporlar oluşmaz. Doğrudan doğruya anaya benzer çeperli yavrular meydana gelir.

Bu tez çalışmasında kullanılan *Chlorella* sp. bu gruba girmektedir.

Familia 3. Scenedemaceae.

Hücreler 4,8 ve 16 lı gruplar halinde bir kılıf içinde koloni oluştururlar.

1. Genus. *Scenedesmus* Meyen

Fertlerin genel görünüşü mekik biçimindedir. Bazıları tek ve bazıları da 2 sıralı 4,8 ya da 16lı koloniler oluşturur. Türlerine göre sayısı, yeri ve şekli değişen boynuza benzer çıkıntıları vardır. Tatlı sularda yaşarlar. Her hücrede bir kromatofor, 1 pirenoid ve 1 çekirdek bulunur. Göz ve kamçı yoktur. Protein maddesine zenginliği nedeniyle son zamanlarda kültürü yapılarak gıda olarak kullanılmaktadır.

Üremelerinde koloni içerisinde her hücre, koloni hücre sayısı kadar bölünerek kendine benzer sayıda koloniler oluşturur. Çeperin patlaması ile bunlar serbest hale geçerler (Güner ve Aysel, 1989).

Bu tez çalışmasında kullanılan *Scenedesmus obliquus* bu gruba girmektedir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Atıksu Karakterizasyonu İçin Yapılan Deneyler ve Kullanılan Cihazlar

Atıksu numuneleri, Isparta deri işletmeleri atıksularının dereye bırakıldığı yerden alınmıştır. Atıksu numuneleri deneyler süresince, $8 \pm 1^{\circ} \text{C}$ 'de saklanmıştır. Atıksu ile yapılan deneyler hızlı bir şekilde yürütülmüş ve numuneler laboratuvarında 10 günden daha az sürede bekletilmiştir.

pH: pH değerleri Jenway 3010 masa üstü pH metre ile ölçülmüştür. Cihazın ölçüm aralığı -2 ve $+16$ arasında ve hassasiyeti $\pm 0,01$ değerindedir.

KOI: Numuneler KOİ ünitesinde (P Selecta marka) ısıtılmıştır. KOİ ünitesinde 6 adet ısıtıcı ünite bulunmaktadır. Sıcaklık $50-500^{\circ}\text{C}$ arasına ayarlanabilmektedir.

Fosfat: Fosfat analizi HachDR2000 spektrofotometresi ile amino asit metoduyla yapılmıştır. Spektrofotometre $400-900$ nm dalga boyları arasında ölçüm yapmaktadır. Cihazın, $400-700$ nm arasında ± 2 nm, $700-900$ nm arasında ± 3 nm hassasiyeti vardır. Analizler için standart reaktif ve solüsyonları mevcuttur (HACH, 1989).

Nitrat: Nitrat analizi HachDR2000 spektrofotometresi ile kadmiyum indirgeme metoduyla yapılmıştır (HACH, 1989).

Nitrit: Nitrit analizi HachDR2000 spektrofotometresi diazotizasyon metoduyla yapılmıştır (HACH, 1989).

Sülfat: Sülfat analizi HachDR2000 spektrofotometresi sülfatVer4 metoduyla yapılmıştır (HACH, 1989).

Toplam Katı Madde: Toplam katı madde analizi APHA 2540B metodu ile yapılmıştır. Darası alınan krozeye belli hacimde atıksu numunesi konulmuş ve su banyosunda (SBD-320, Şimşek) buharlaştırılmıştır. Ardından kroze 103⁰C'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 asetat filtre kağıdından süzölmüş ve filtre kağıdı 103⁰C'de etüvde 1 saat süre ile 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 fırınında (MF 140, Nüve) 550±500⁰C'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 103⁰C'de etüvde 1 saat bekletilerek desikatöre alınmıştır. Krozenin tartımı yapılmış ve daradan çıkarılarak toplam çözünmüş katı madde miktarı hesaplanmıştır.

Toplam Krom: Toplam krom konsantrasyonları HachDR2000 spektrofotometresi, Alkaline Hypobromite Oksidasyon Metodu ile yapılmıştır (HACH, 1989).

Krom (VI): Krom (VI) analizi APHA 3500 metoduna göre yapılmıştır. Bu metot, Cr(VI)'nın, asit solüsyonda difenilkarbazid ile reaksiyona girerek kırmızı-menekşe renkli bir bileşik oluşturması ve bu rengin kolorimetrik olarak spektrofotometrede 540 nm'de ölçülmesi prensibine dayanır (APHA, 1995). Bu analizde Pharmacia Biotech marka Novaspek II Spektrofotometresi kullanılmıştır. Spektrofotometre, 2,5

cm ışık yolludur ve ışığın absorbanı ve geçirimliliği görünür bölgededir (325-900 nm dalga boyundadır).

Cr(VI) Kalibrasyon Doğrusunun Hazırlanması: 141,4 mg $K_2Cr_2O_7$ (4181457, Merck) 100 ml saf suda çözülerek stok krom çözeltisi hazırlanmıştır (bu çözeltinin 1 ml'si 500 μ g Cr'a eşdeğerdir). Hazırlanan stok krom çözeltisinden 1 ml alınarak 100 ml'ye saf su ile seyreltilerek standart krom çözeltisi hazırlanmıştır (bu çözeltinin 1 ml'si 5 μ g Cr'a eşdeğerdir). Standart ve stok krom çözeltileri kullanılarak 0-600 μ g/l Cr(VI) konsantrasyonu aralığında 10 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı H_2SO_4 (1.00731.2500, Merck) yardımı ile 1.0 ± 0.3 'e ayarlanmıştır. Çözeltiler 100 ml'lik erlenlere alınarak 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Erlenlere 2 ml diphenylcarbazide solüsyonu (250 mg 1,5-diphenylcarbazide (1.03091.0025, Merck) 50 ml asetonda (1.00013.2500, Merck) çözülerek hazırlanmıştır) ilave edilerek çalkalanmıştır. 5-10 dakika renk oluşumu için bekletilmiştir. Çözeltiler 1 cm'lik adsorbsiyon hücrelerine alınarak spektrofotometrede 540 nm'de ölçüm yapılmıştır (APHA, 1995). Hazırlanan Cr(VI) konsantrasyonlarına karşılık gelen absorban değerleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Belli Cr(VI) konsantrasyonlarına karşılık gelen absorban değerleri

Konsantrasyon (μ g/l)	Absorbans
0	0
25	0,001
50	0,003
75	0,006
100	0,008
200	0,016
300	0,023
400	0,030
500	0,038
600	0,044

Bu çizelgede verilen değerler grafiğe aktarılmış (Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir) ve 25-100 μ g/l ve 100-600 μ g/l aralıklarında 2 adet kalibrasyon eğrisi çizilmesine karar verilmiştir. Elde edilen regrasyon doğrularının denklemleri aşağıda verilmiştir.

25-100 μ g/l aralığı için regrasyon doğrusu denklemi;

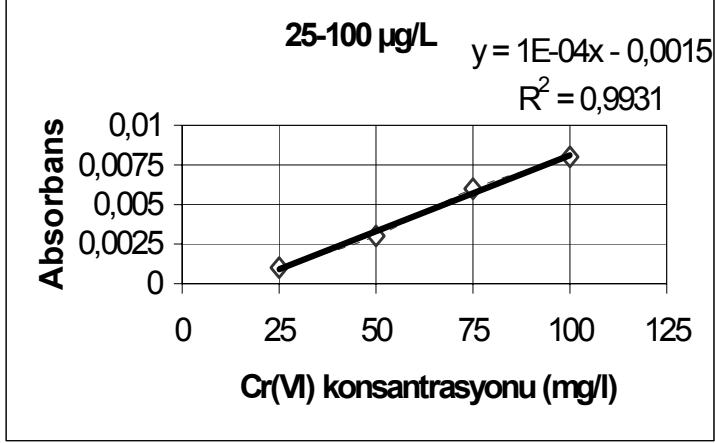
$$A = 10^{-4} C - 0,0015 \quad R^2 = \%99,31$$

100-600 µg/l aralığı için regrasyon doğrusu denklemi;

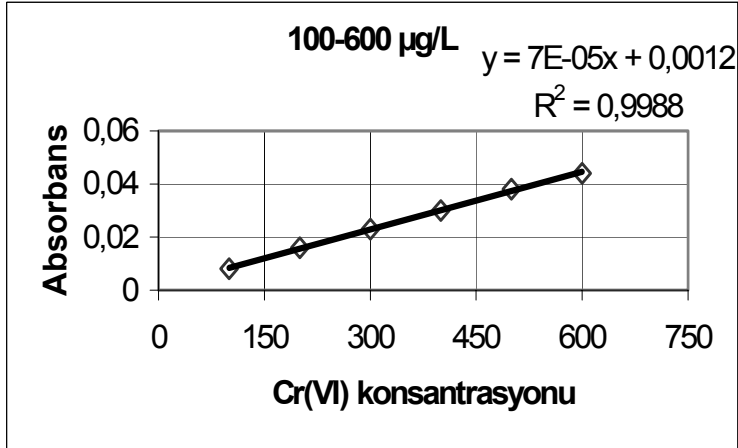
$$A = 7 \cdot 10^{-5} C + 0,0012 \quad R^2 = \%99,88$$

A = Absorbans değeri

C = Cr(VI) konsantrasyonu



Şekil 3.1. 25-100 µg/l arasında regrasyon doğrusu



Şekil 3.2. 100-600 µg/l arasında regrasyon doğrusu

Analizlerdeki tüm tartım işlemleri hassas terazi (220 A, Precisa XB) ile yapılmıştır. Cihazın hassasiyeti virgülden sonra 4 basamaktır.

3.2. Alg Üretimi

Chlorella sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg numuneleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde Doktora öğrencisi Fatma GÜRBÜZ tarafından izole edilmiş ve Çevre Mühendisliği laboratuvarında uygun besi ortamında çoğaltılmıştır.

Chlorella sp. gelişme ortamı

Gelişme ortamına %5 oranında toprak ekstraktı, %90,25 oranında deniz suyu ve %4,75 oranında saf su koyularak içerisine; 0,2 g/l NaNO₃ (3004252, Merck), 0,02 g/l Na₂HPO₄.12 H₂O (0058447, Merck) ilave edilerek, pH 7,1 olacak şekilde H₂SO₄ (1.00731.2500, Merck) veya NaOH (480507, Carlo Erba) ile ayarlanmıştır. Gelişme ortamı 121⁰C'de 15 dakika otoklavlanmıştır (ALP CL-4 10 model).

Scenedesmus obliquus gelişme ortamı

Gelişme ortamına %5 oranında toprak ekstraktı, %95 oranında saf su koyularak içerisine; 0,1 g/l KNO₃ (7516745, Merck), 0,00136 g/l MgSO₄.7H₂O (1.05882.2500, Merck), 0,01 g/l K₂HPO₄ (9625461, Merck) ve 0,001 g/l FeCl₃.6H₂O (8543469, Merck) ilave edilerek, pH 7,18 olacak şekilde H₂SO₄ veya NaOH ile ayarlanmıştır. Medium 121⁰C'de 15 dakika otoklavlanmıştır.

Alg türleri 2,5 litrelik erlenlerde, 8 saat karanlık-16 saat aydınlık olacak şekilde ayarlanmış florasan lambaları ile, oda sıcaklığında 2 hafta inkübe edilmiştir. 2 hafta sonunda ekim yapılırken, gelişme medium hacminin 1/9-2/9'u alg olacak şekilde ayarlanmıştır.

Toprak Ekstraktının Hazırlanması

1 kg iyi bahçe toprağı alınmıştır. Kaba taş ve büyük parça partikülleri temizlenmiştir. 1 lt damıtık su ilave edilmiştir. 60 dakika kaynatılmıştır. 48-72 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Üst kısım alınarak kullanılmıştır (Aysel ve Güner, 1989).

Scenedesmus obliquus ve *Chlorella* sp. 2 haftalık inkübasyondan sonra 5000 devir/dakika'da 5 dakika süre ile santrifüjden (Hettich Rotofix 32 model) geçirilmiştir. Santrifüjlenen algler saf su ile yıkanarak inkübatörde (Elektro-mag marka) 60⁰C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Mikroalg biyokütellerini deneylerde kullanılacak çapa indirebilmek için elekten geçirildi (0,5-1 mm). Deney süresince algler desikatörde bekletilmiştir.

3.3. Kinetik Testler

3.3.1. Orijinal Atıksuda Yapılan Kinetik Testler

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin bulunması için yapılan deneyler: Atıksu numunesi 14 ml'lik deney tüplerine alınmıştır. Tüpler içerisine seçilen en düşük alg dozajı (0,1g/l), en yüksek alg dozajı (7,5g/l) ve ortalama alg dozajı (2g/l) ilave edilmiştir. Atıksu numuneleri, orjinal atıksu pH'ında, 20⁰C ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde (A080192, Gallenkamp) çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakika'da 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir alg dozajı için sonuçlar, konsantrasyon-zaman grafiğine geçirilmiş ve giderim verimlerine göre biyosorpsiyon denge süresi tayin edilmiştir.

Optimum karıştırma hızı bulunması için yapılan deneyler: 14 ml'lik deney tüplerine alınan atıksu numunesi içerisine ortalama alg dozajı (2g/l) ilave edilmiştir. Atıksu numuneleri, atıksu pH'ında, 20⁰C ve bir önceki aşamada elde edilen biyosorpsiyon denge süresince 100, 150 ve 250 devir/dakika'da orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Deney tüpleri biyosorpsiyon denge süresi sonunda orbital inkübatörden alınmış ve her birinin Cr(VI) analizi yapılarak giderim verimlerine göre optimum karıştırma hızına karar verilmiştir.

- Atıksu ile yapılan kinetik testler *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg biyokütelleri ile yapılmıştır.

3.3.2. Sentetik Atıksuda Yapılan Kinetik Testler

Atıksu ile aynı Cr(VI) konsantrasyonu (850 µg/l) içeren sentetik atıksu hazırlanmıştır. Atıksu numunesi ile yapılan kinetik testler aynı koşullarda ve aynı alg dozajlarında, sentetik atıksu numunelerine de uygulanmış ve sentetik atıksu için biyosorpsiyon denge süresi ve optimum karıştırma hızı belirlenmiştir.

- Sentetik atıksu ile yapılan kinetik testler *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg biyokütelleri ile yapılmıştır.

3.4. İzoterm Testleri

3.4.1. Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri

pH deneyleri: Atıksu numunelerinin pH'ları H₂SO₄ yardımı ile pH 1, 2, 3, 4 ve 5'e ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5 g/l alg dozajları ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon denge süresi ve optimum karıştırma hızında, 20⁰C'de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Biyosorpsiyon denge süresi sonrası numuneler 5000 devir/dakika'da 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir pH değeri için C_e(dengede solüsyonda kalan Cr(VI) iyonu konsantrasyonu) – q_e(adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan Cr(VI) iyonu konsantrasyonu) grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum pH belirlenmiştir.

Sıcaklık deneyleri: Atıksuyun pH'ı bir önceki aşamada elde edilen optimum pH'a ayarlanmıştır. Atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l alg dozajları ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon denge süresi ve optimum karıştırma hızında, 20⁰C, 25⁰C ve 40⁰C'de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Biyosorpsiyon denge süresi bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum sıcaklık belirlenmiştir.

- İzoterm testleri *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg biyokütleleri ile yapılmıştır.

3.4.2. Sentetik Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri

Atıksu ile aynı Cr(VI) konsantrasyonu içeren sentetik atıksu hazırlanmıştır. Atıksu ile yapılan izoterm testleri aynı koşullarda sentetik atıksu ile yapılmıştır. Sonuçlardan optimum pH ve optimum sıcaklık belirlenmiştir.

- İzoterm testleri *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg biyokütleleri ile yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Atıksu Karakterizasyonu

Deri atıksuyunun özelliklerini belirlemek için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deri atıksuyu karakteristik özellikleri

pH	3,65
Sülfat (SO ₄ ²⁻) (mg/l)	1000
Fosfat (PO ₄ ²⁻) (mg/l)	468
KOİ (mg/l)	1400
Toplam Katı Madde (mg/l)	6750
Askıda Katı Madde (mg/l)	3300
Çözünmüş Katı Madde (mg/l)	3450
Toplam Uçucu Katı Madde (mg/l)	3400
Toplam Uçucu Olmayan Katı Madde (mg/l)	3350
Cr (VI) (mg/l)	0,85
Toplam Krom (mg/l)	10,4
Toplam Azot (mg/l)	145

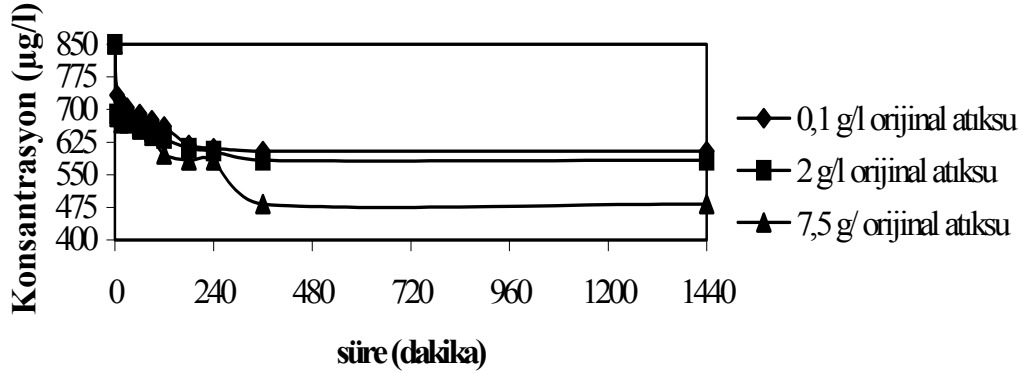
4.2. Kinetik Testler

4.2.1. Orijinal Atıksuda Yapılan Kinetik Testler

i. *Chlorella* sp.

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler:

Atıksu, 14 ml’lik deney tüplerine alınmış ve içerisine 0.1, 2, 7.5 g/l *Chlorella* sp. ilave edilmiştir. Atıksuyun orijinal pH’ında (3,65), 20⁰C’de ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

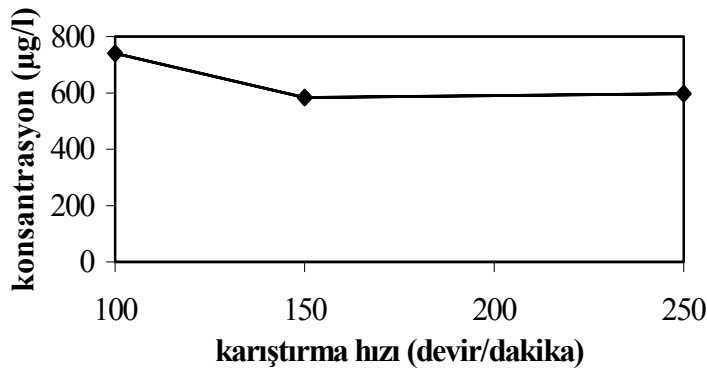


Şekil 4.1. Orijinal atıksuda 0.1, 2, 7.5 g/l *C. sp.* dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20°C, pH=3,65(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika)

Şekil 4.1'den 0.1, 2, 7.5 g/l *Chlorella sp.* dozajlarının her biri için biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

Tüm *Chlorella sp.* dozajları için **biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi 6 saat** olmasına karar verilmiştir.

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için yapılan deneyler: 14 ml'lik deney tüplerine alınan atıksu numunelerine 2 g/l *Chlorella sp.* ilave edilmiştir. Atıksu, orbital inkübatörde 20°C'de 100, 150 ve 250 devir/dakika'da, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (6 saat) çalkalanmıştır. 6 saat sonunda numuneler orbital inkübatörden alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlenmiştir. Üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Çeşitli karıştırma hızlarında orijinal atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2 g/l *C.sp.*, T=20°C, pH=3,65(orijinal numune), t=6 saat)

Tüm *Chlorella* sp. dozajları için **optimum karıştırma hızının 150 devir/dakika** olmasına karar verilmiştir.

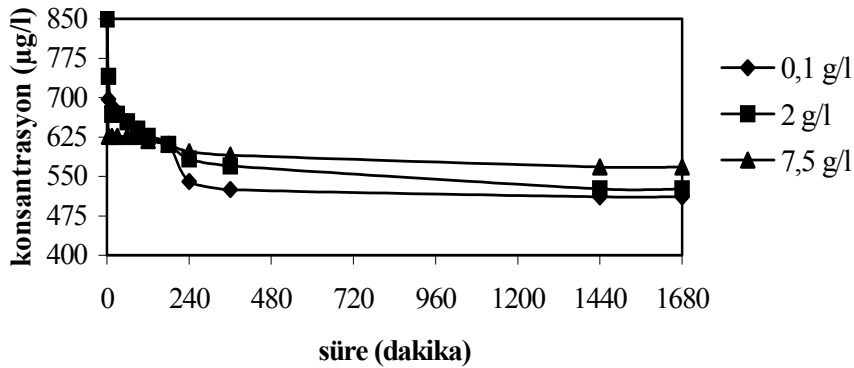
Çizelge 4.2. *Chlorella* sp. ile atıksuda yapılan kinetik test sonuçları

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi	Optimum karıştırma hızı
6 saat	150 rpm

ii. *Scenedesmus obliquus*

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler:

Atıksu, 14 ml'lik deney tüplerine alınmış ve içerisine 0.1, 2, 7.5 g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiştir. Atıksu orijinal pH'ında (3,65), 20⁰C'de ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjledikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

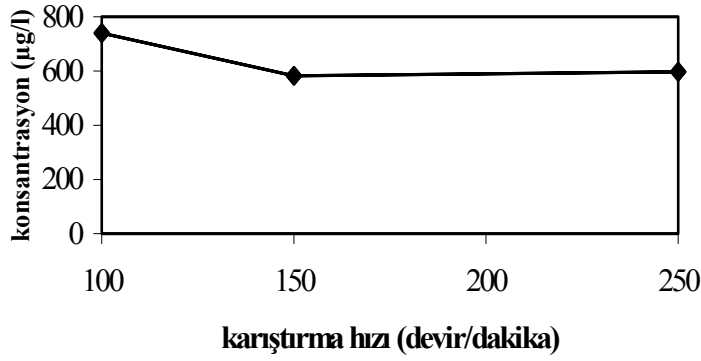


Şekil 4.3. Orijinal atıksuda 0.1, 2, 7.5 g/l *S. ob.* dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20⁰C, pH= 3,65(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika)

Şekil 4.3'den 0.1, 2 ve 7.5 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajlarının her biri için biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

Tüm *Scenedesmus obliquus* dozajları için **biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi 24 saat** olmasına karar verilmiştir.

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için yapılan deneyler: 14 ml'lik deney tüplerine alınan atıksu numunelerine 2g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiştir. Atıksu, orbital inkübatörde 20⁰C'de 100, 150 ve 250 devir/dakika'da, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (24 saat) çalkalanmıştır. 24 saat sonunda numuneler orbital inkübatörden alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlenmiştir. Üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Çeşitli karıştırma hızlarında orijinal atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi (X=2 g/l *S. ob.*, T=20⁰C, pH= 3,65(orijinal numune), t=24 saat)

Tüm *Scenedesmus obliquus* dozajları için **optimum karıştırma hızının 150 devir/dakika** olmasına karar verilmiştir.

Orijinal atıksuda *Chlorella. sp.* algi kullanılarak yapılan kinetik teste de optimum karıştırma hızı 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. *Scenedesmus obliquus* ile atıksuda yapılan kinetik test sonuçları

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi	Optimum karıştırma hızı
24 saat	150 rpm

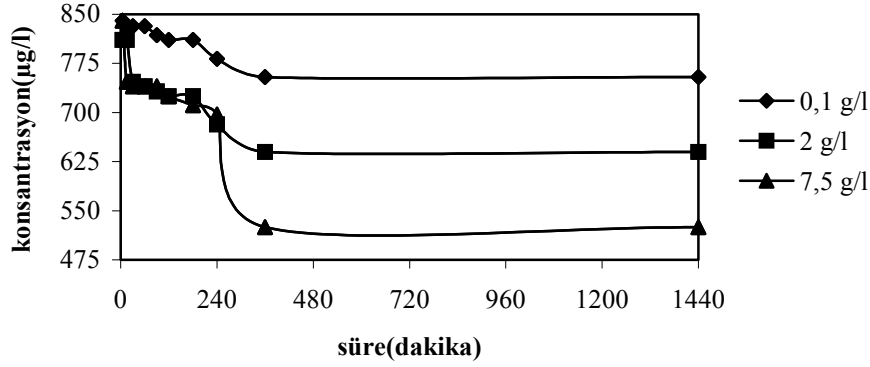
4.2.2. Sentetik Atıksu ile Yapılan Kinetik Testler

i. *Chlorella sp.*

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler:

Atıksu ile aynı Cr(VI) konsantrasyonunda (0,85 mg/l) hazırlanan sentetik atıksu, 14 ml'lik deney tüplerine alınmış ve içerisine 0.1, 2, 7.5 g/l *Chlorella sp.* ilave

edilmiştir. Sentetik atıksuyun pH'ı 5,92'dir. Sentetik atıksu, 20⁰C'de ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

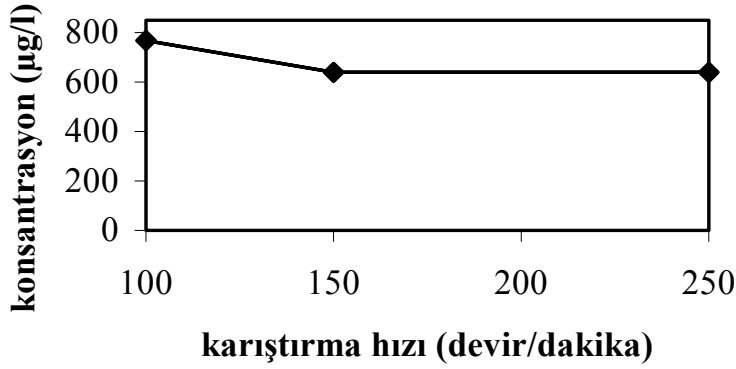


Şekil 4.5. Sentetik atıksuda 0.1, 2, 7.5 g/l *C. sp.* dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20⁰C, pH= 5,92(oriijinal numune), K.H.=150 devir/dakika)

Şekil 4.5.'den 0.1, 2, 7.5 g/l *Chlorella sp.* dozajlarının her biri için biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

Tüm *Chlorella sp.* dozajları için **biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin 6 saat** olmasına karar verilmiştir.

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için yapılan deneyler: 14 ml'lik deney tüplerine alınan sentetik atıksu numunelerine 2g/l *Chlorella sp.* ilave edilmiştir. Sentetik atıksu, orbital inkübatörde 20⁰C'de 100, 150 ve 250 devir/dakika'da, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (6 saat) çalkalanmıştır. 6 saat sonunda numuneler orbital inkübatörden alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlenmiştir. Üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Çeşitli karıştırma hızlarında, sentetik atıksu numunelerinden Cr(VI) giderimi ($X=2$ g/l *C.sp.*, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,92$ (orijinal numune), $t=6$ saat)

Tüm *Chlorella sp.* dozajları için **optimum karıştırma hızının 150 devir/dakika** olmasına karar verilmiştir.

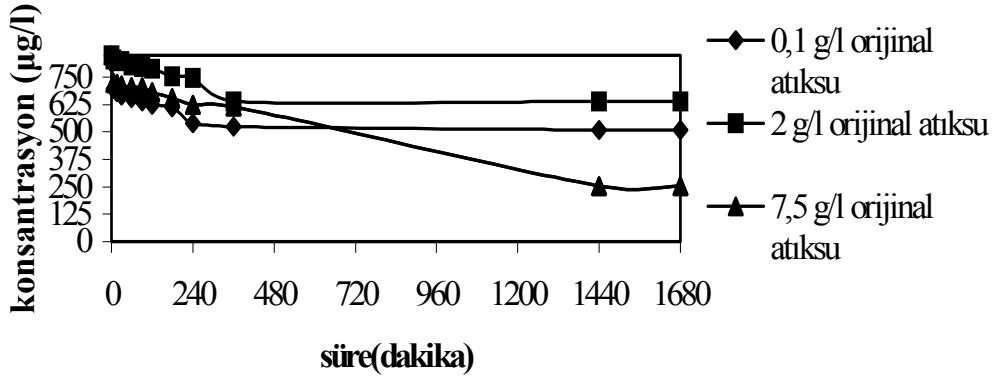
Çizelge 4.4. *Chlorella sp.* ile sentetik atıksuda yapılan kinetik test sonuçları

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi	Optimum karıştırma hızı
6 saat	150 rpm

ii. *Scenedesmus obliquus*

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler:

Atıksu ile aynı Cr(VI) konsantrasyonu (0,85 mg/l) içeriği ile hazırlanan sentetik atıksu, 14 ml'lik deney tüplerine alınmış ve içerisine 0.1, 2 ve 7.5 g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiştir. Sentetik atıksuyun pH'ı 5,92'dir. Sentetik atıksu, 20°C 'de ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjledikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

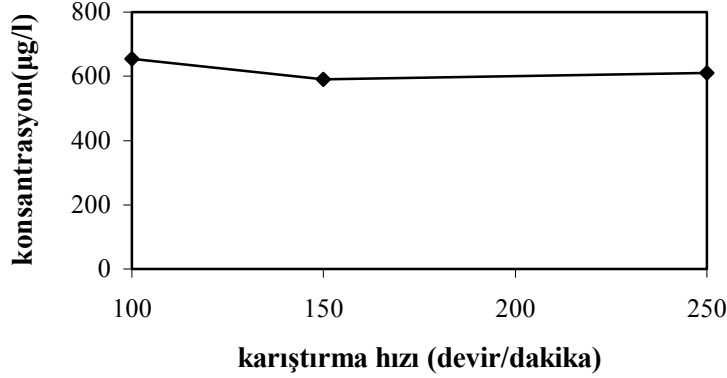


Şekil 4.7. Sentetik atıksuda 0.1, 2, 7.5 g/l *S. ob.* dozajlarında Cr(VI) giderimi (T=20°C, pH= 5,92(orijinal numune), K.H.=150 devir/dakika)

Şekil 4.7.'den 0,1 ve 2 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajlarının her biri için biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin 6 saat, 7.5 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajı için 24 saat olarak belirlenmiştir.

Tüm *Scenedesmus obliquus* dozajları için **biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresinin 24 saat** olmasına karar verilmiştir.

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için yapılan deneyler: 14 ml'lik deney tüplerine alınan sentetik atıksu numunelerine 2g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiştir. Sentetik atıksu, orbital inkübatörde 20°C'de 100, 150 ve 250 devir/dakika'da, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (24 saat) çalkalanmıştır. 24 saat sonunda numuneler orbital inkübatörden alınmış ve 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlenmiştir. Üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Çeşitli karıştırma hızlarında sentetik atıksı numunelerinden Cr(VI) giderimi ($X=2$ g/l *S. ob.*, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 5,92$ (orijinal numune), $t=24$ saat)

Tüm *Scenedesmus obliquus* dozajları için **optimum karıştırma hızının 150 devir/dakika** olmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.5. *Scenedesmus obliquus* ile sentetik atıksuda yapılan kinetik test sonuçları

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi	Optimum karıştırma hızı
24 saat	150 rpm

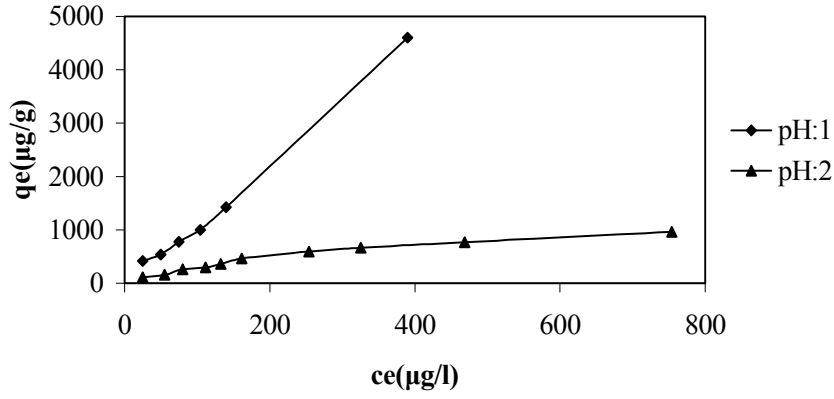
4.3. İzoterm Testleri

4.3.1. Orijinal Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri

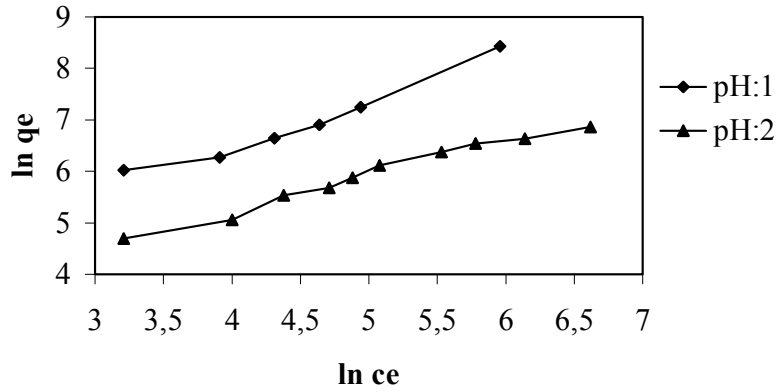
i. *Chlorella* sp.

pH deneyleri: Atıksı numunelerinin pH'ları H_2SO_4 ve NaOH yardımı ile 1, 2, 3, 4 ve 5'e ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5 g/l *Chlorella* sp. ilave edilmiş ve 20°C 'de, 150 devir/dakikada biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (6 saat) orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir pH değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum pH belirlenmiştir.

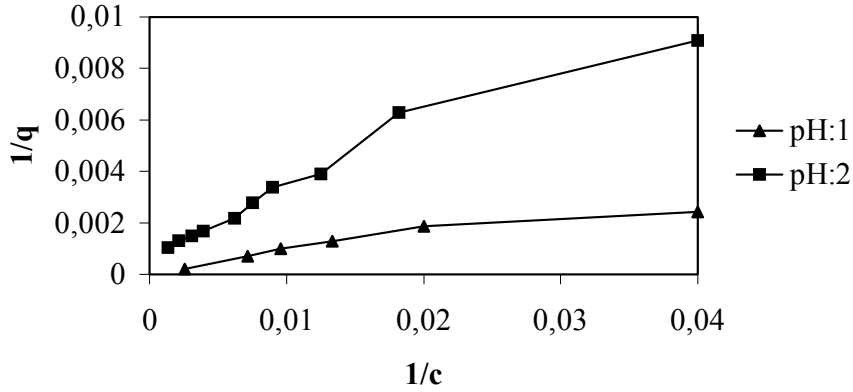
Atıksuda *Chlorella* sp. ile yapılan çalışmalarda, pH=3, 4 ve 5'te biyosorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermi ile ifade edilemeyeceği görülmüştür. Bu sebepten, bu pH'larda izoterm grafikleri çizilmemiş ve izoterm sabitleri verilmemiştir.



Şekil 4.9. pH'ın *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.10. pH:1 ve pH:2'de orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.11. pH:1 ve pH:2’de orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermi

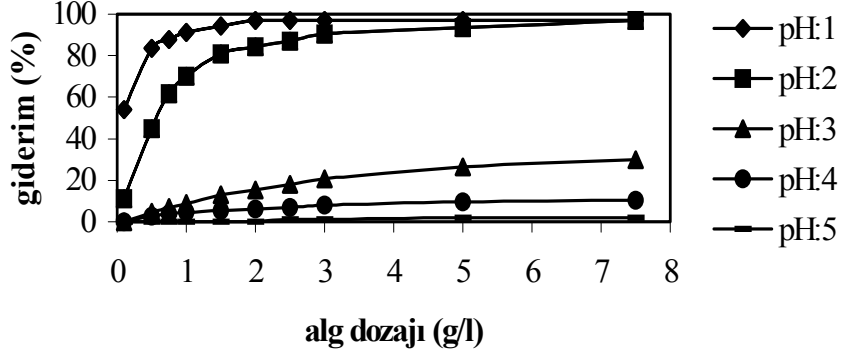
pH 1’de 2 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında, solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düşmüştür. 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1’den büyük olmaktadır. Şekil 4.12’de 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.6. pH:1 ve pH:2’de orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

pH	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
1	17,91	1,114	0,9578	2500	0,00705	0,9023
2	12,61	1,478	0,976	909,09	0,00509	0,9573

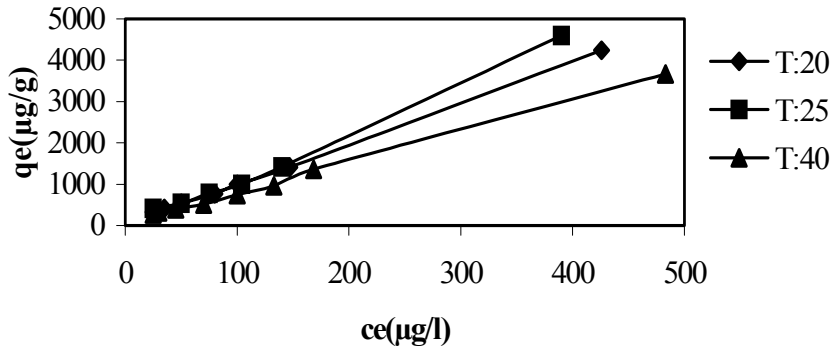
Grafikler çizilerek Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Çizelgeden Freundlich adsorpsiyon sabitlerine dikkat edilirse, adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n > 1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , pH 1’de daha yüksek olduğu için *Chlorella sp.* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum pH’ın 1** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim

oranları grafiğine (Şekil 4.12) bakıldığında da pH=1'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

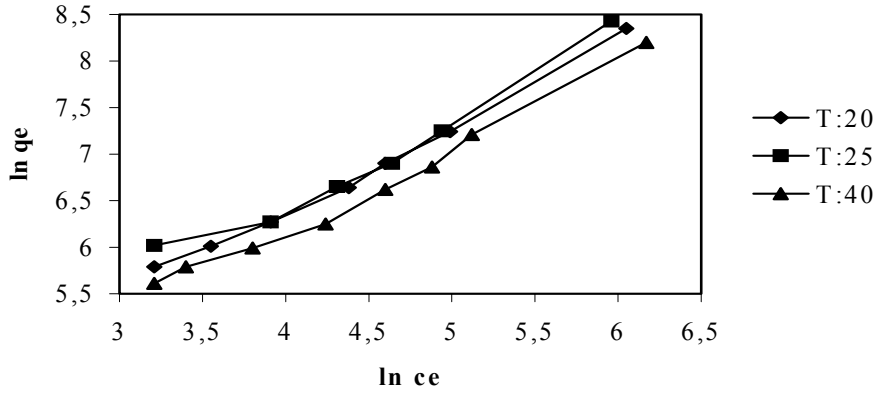


Şekil 4.12. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) iyonu giderim değerleri

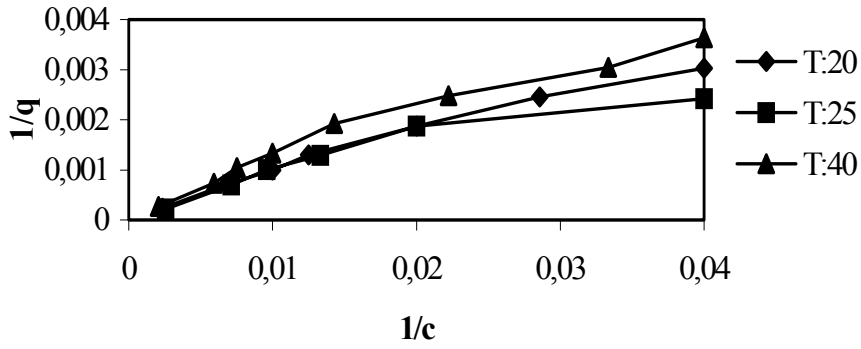
Sıcaklık deneyleri: Sentetik atıksuyun pH'ı *Chlorella sp.* için optimum pH olan 1'ye ayarlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Chlorella sp.* ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi (6 saat) ve optimum karıştırma hızında (150 devir/dakika), 20⁰C, 25⁰C ve 40⁰C'de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum sıcaklık belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Sıcaklığın *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.14. T:20, 25 ve 40°C'lerde orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.15. T:20, 25 ve 40°C'lerde orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermi

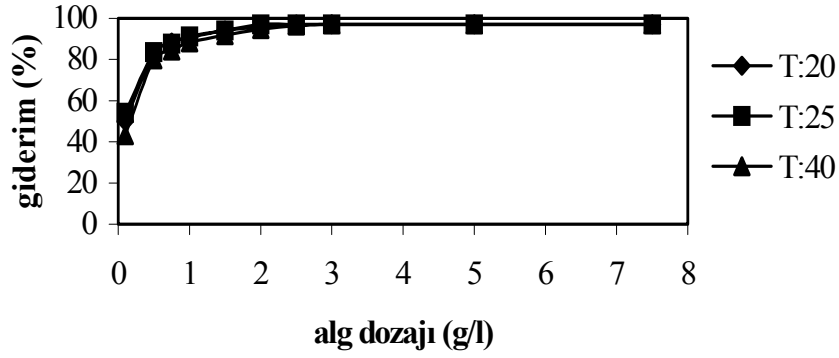
20°C'de 3 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında, 25°C'de 2 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında ve 40°C'de 3 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 µg/l'nin altına düşmüştür. 25 µg/l'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 µg/l'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.16'da 25 µg/l'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.7. T=20, 25 ve 40⁰C'lerde orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

T	Freundlich			Langmuir		
	K _F	n	R ²	Q(mg/g)	b(l/mg)	R ²
20	16,03	1,104	0,9916	5000	0,0027	0,9807
25	17,91	1,114	0,9578	2500	0,00705	0,9023
40	15,36	1,154	0,9837	2500	0,00474	0,9674

Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması (n>1) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F, T=25⁰C'de daha yüksek olduğu için *Chlorella sp.* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum sıcaklığın 25⁰C** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.16) bakıldığında da T=25⁰C'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı 40⁰C'de ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

0,1 g/l *Chlorella sp.* dozajında C_e=390 µg/l, 0,5 g/l *Chlorella sp.* dozajında C_e=140 µg/l, 0,75 g/l *Chlorella sp.* dozajında C_e=104,28 µg/l, 1 g/l *Chlorella sp.* dozajında C_e=75 µg/l, 1,5 g/l *Chlorella sp.* dozajında C_e=50 µg/l, 2 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında C_e 25 µg/l'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı seçilirken, deri endüstrisi için direk deşarj standartlarını (0,3 mg/l) sağlayan en düşük alg dozajlarına dikkat edilmiştir. Böylece ekonomi sağlanmış olur. Bu koşul **0,5 g/l *Chlorella sp.*** dozajında gerçekleşmiştir (C_e=140 µg/l). Optimum koşullarda *Chlorella sp.* ile atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda **q_e=1420µg/g** olarak bulunmuştur.



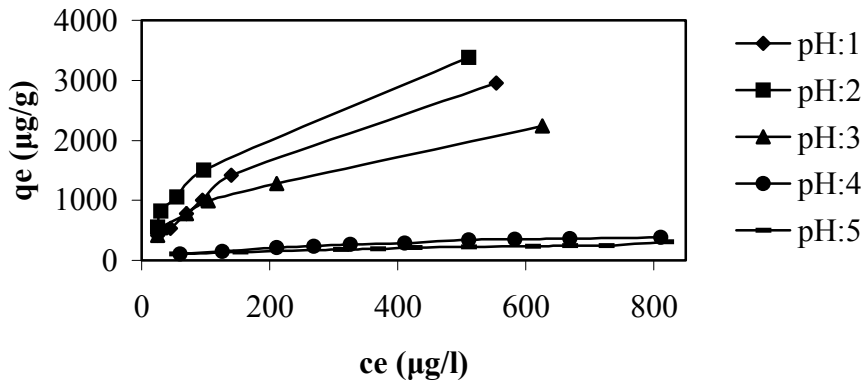
Şekil 4.16. T=20, 25 ve 40°C’lerde orijinal atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi

Çizelge 4.8. *Chlorella sp.* ile orijinal atıksuda yapılan izoterm test sonuçları

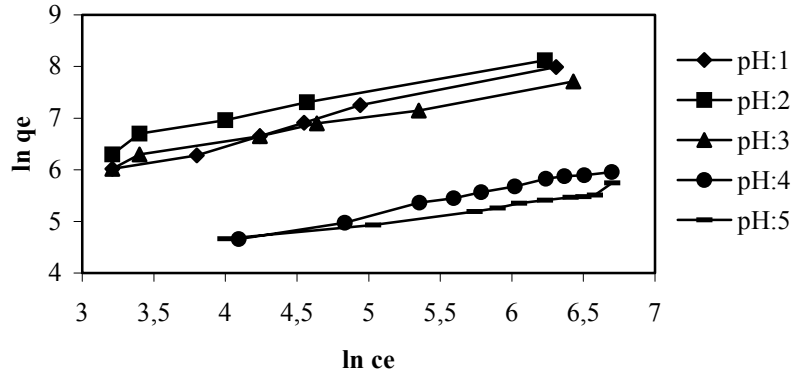
Optimum pH	Optimum sıcaklık	Optimum alg dozajı (g/l)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
1	25°C	0,5 g/l	1420

ii. *Scenedesmus obliquus*

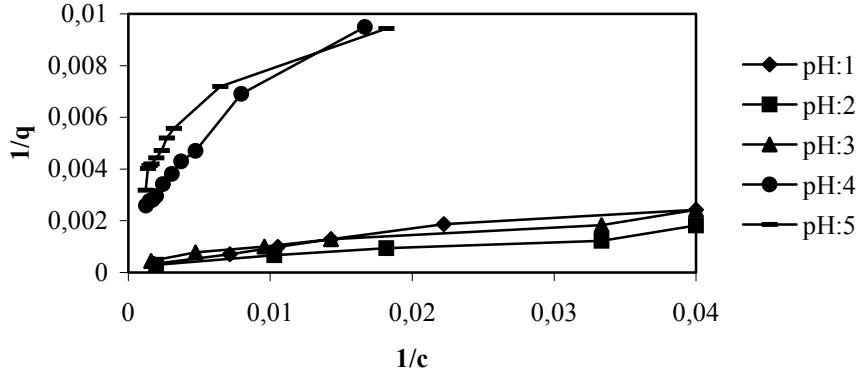
pH deneyleri: Atıksu numunelerinin pH’ları H_2SO_4 ve NaOH yardımı ile 1, 2, 3, 4 ve 5’e ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5 g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiş ve 20°C’de, optimum karıştırma hızı olan 150 devir/dakikada ve biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (24 saat) orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir pH değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum pH belirlenmiştir.



Şekil 4.17. pH’ın *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.18. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermeleri



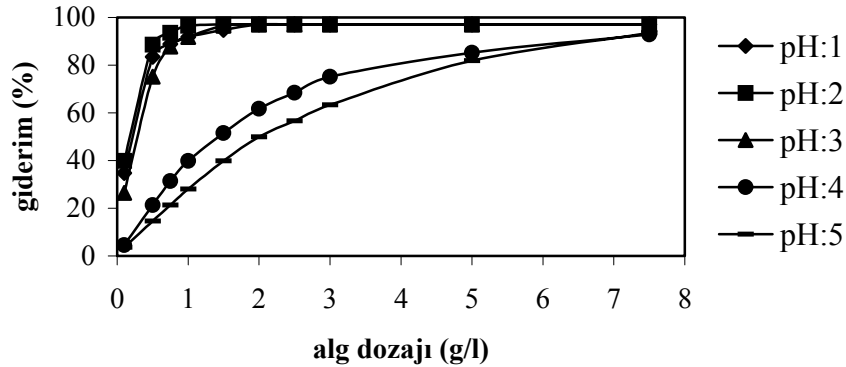
Şekil 4.19. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermeleri

pH 1'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında, pH 2'de 1,5 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında ve pH 3'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşmüştür. 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.20'de 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.9. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan, *S. ob.* İle Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

pH	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
1	47,91	1,5126	0,9887	2500	0,00725	0,9554
2	107,608	1,784	0,9716	3333,33	0,00845	0,9452
3	93,279	2,017	0,9872	2000	0,01106	0,9664
4	15,31	1,977	0,9779	400	0,0085	0,9138
5	12,26	1,905	0,9907	434,78	0,0049	0,9655

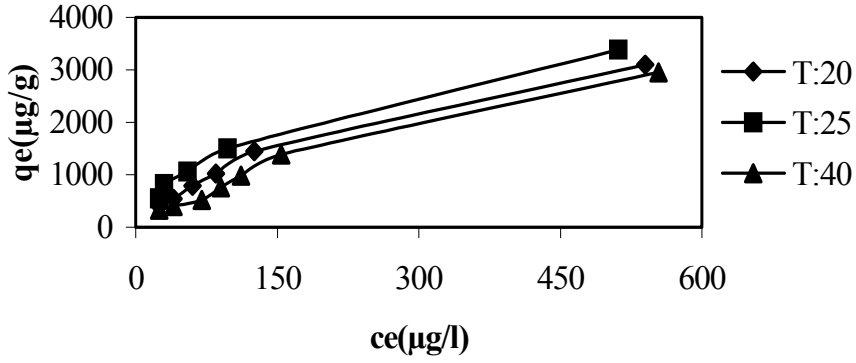
Grafikler çizilerek Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n > 1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , pH 2'de daha yüksek olduğu için *Scenedesmus obliquus* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum pH'ın 2** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.20) bakıldığında da pH=2'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir.



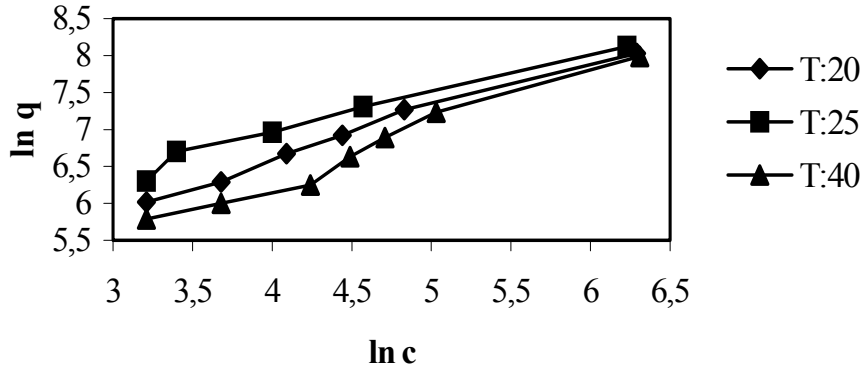
Şekil 4.20. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te orijinal atıksudan *S. ob.* İle Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderim değerleri

Sıcaklık deneyleri: Atıksuyun pH'ı *Scenedesmus obliquus* için optimum pH olan 2'ye ayarlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi (24 saat) ve optimum karıştırma hızında (150 devir/dakika),

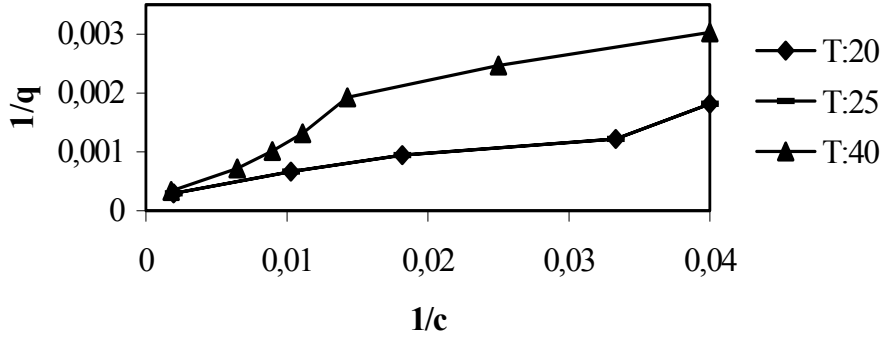
20⁰C, 25⁰C ve 40⁰C’de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum sıcaklık belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Sıcaklığın *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.22. T=20, 25 ve 40⁰C’lerde orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.23. T=20, 25 ve 40°C'lerde orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri

20°C'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında, 25°C'de 1,5 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında ve 40°C'de 2,5 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 µg/l'nin altına düşmüştür. 25 µg/l'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 µg/l'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.24'de 25 µg/l'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

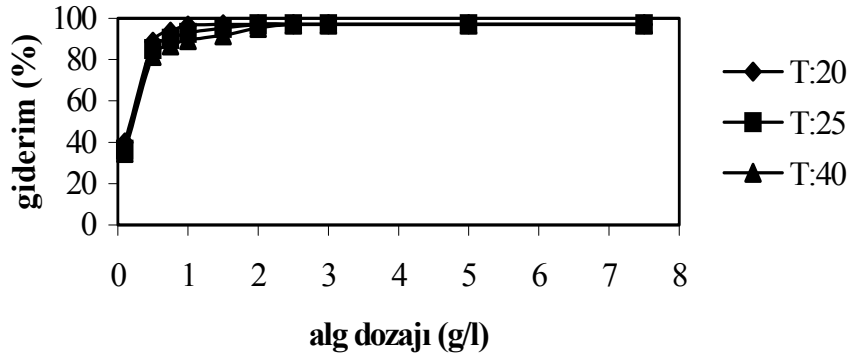
Çizelge 4.10. T=20, 25 ve 40°C'lerde, orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

T	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
20	50,264	1,499	0,9868	3333,3	0,00533	0,9842
25	107,60	1,784	0,9716	3333,3	0,00845	0,9452
40	26,366	1,326	0,9732	2500	0,00559	0,922

Grafikler çizilerek Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n > 1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , T=25°C'de daha yüksek olduğu için *Scenedesmus obliquus* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde

optimum sıcaklığın 25⁰C olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.24) bakıldığında da T=25⁰C'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı 40⁰C'de ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

0,1 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında $C_e=511,42 \mu\text{g/l}$, 0,5 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında $C_e=97,14 \mu\text{g/l}$, 0,75 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında $C_e=55 \mu\text{g/l}$, 1 g/l *Scenedesmus obliquus*. dozajında $C_e=30 \mu\text{g/l}$, 1,5 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında C_e 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı seçilirken, deri endüstrisi için direk deşarj standartlarını (0,3 mg/l) sağlayan en düşük alg dozajlarına dikkat edilmiştir. Böylece ekonomi sağlanmış olur. Bu koşul **0,5 g/l *Scenedesmus obliquus*** dozajında gerçekleşmiştir ($C_e=97,14 \mu\text{g/l}$). Optimum koşullarda *Scenedesmus obliquus* ile atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda **$q_e=1506 \mu\text{g/g}$** olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24. T=20, 25 ve 40⁰C'lerde orijinal atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajına bağlı Cr(VI) giderimi

Çizelge 4.11. *Scenedesmus obliquus* ile orijinal atıksuda yapılan izoterm test sonuçları

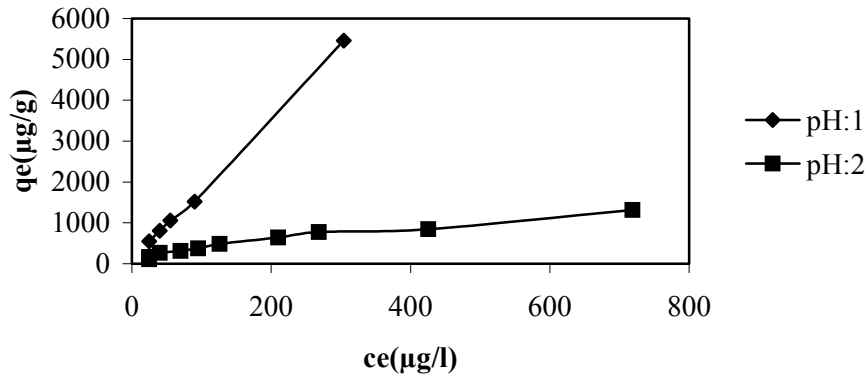
Optimum pH	Optimum sıcaklık	Optimum alg dozajı (g/l)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
2	25 ⁰ C	0,5 g/l	1506

4.3.2. Sentetik Atıksuda Yapılan İzoterm Testleri

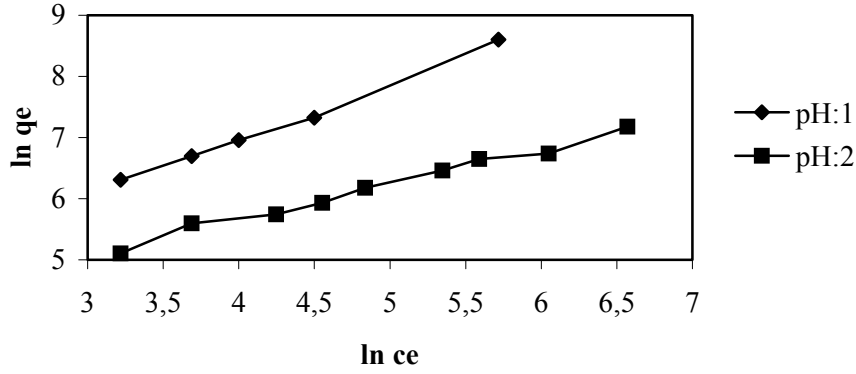
i. *Chlorella* sp.

pH deneyleri: Sentetik atıksu numunelerinin pH'ları H_2SO_4 ve NaOH yardımı ile pH 1, 2, 3, 4 ve 5'e ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Chlorella* sp. ilave edilmiş ve 20°C'de, 150 devir/dakikada, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (6 saat) orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir pH değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum pH belirlenmiştir.

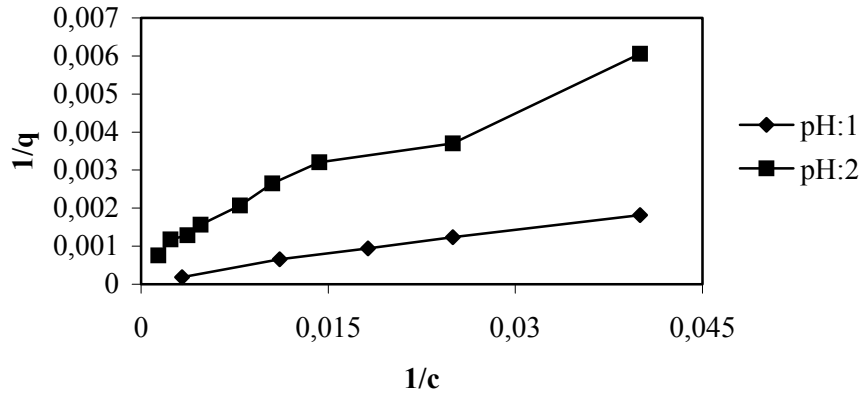
Sentetik atıksuda *Chlorella* sp. ile yapılan çalışmalarda, pH=3, 4 ve 5'te biyosorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermi ile ifade edilemeyeceği görülmüştür. Bu sebepten, bu pH'larda izoterm grafikleri çizilmemiş ve izoterm sabitleri verilmemiştir.



Şekil 4.25. pH'ın *C.sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.26. pH:1, 2’de sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermleri



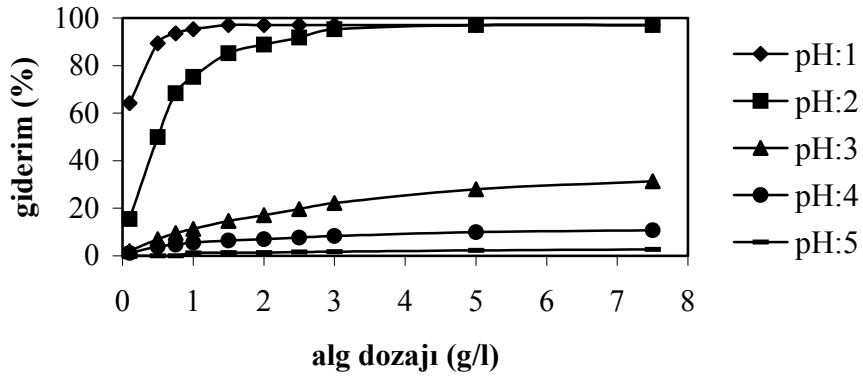
Şekil 4.27. pH:1, 2’de sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermleri

pH 1’de 1,5 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında, solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düşmüştür. 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1’den büyük olmaktadır. Şekil 4.28’de 25 $\mu\text{g/l}$ ’nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.12. pH:1 ve pH:2’de sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

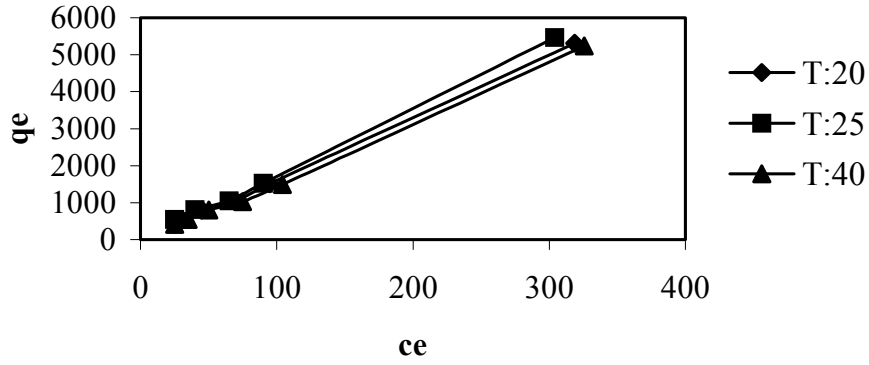
pH	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
1	27,43	1,092	0,9946	10000	0,00229	0,9915
2	27,22	1,706	0,9855	1111,11	0,00704	0,9694

Grafikler çizilerek Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n > 1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , pH 1’de daha yüksek olduğu için *Chlorella* sp. ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum pH’ın 1** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.28) bakıldığında da pH=1’de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

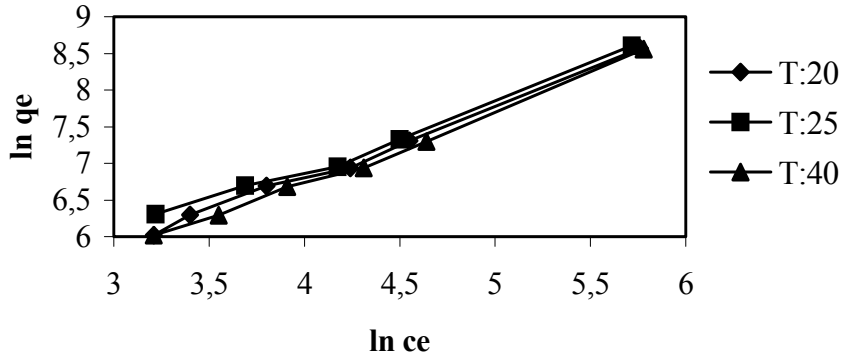


Şekil 4.28. pH:1, 2, 3, 4 ve 5’te, sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi

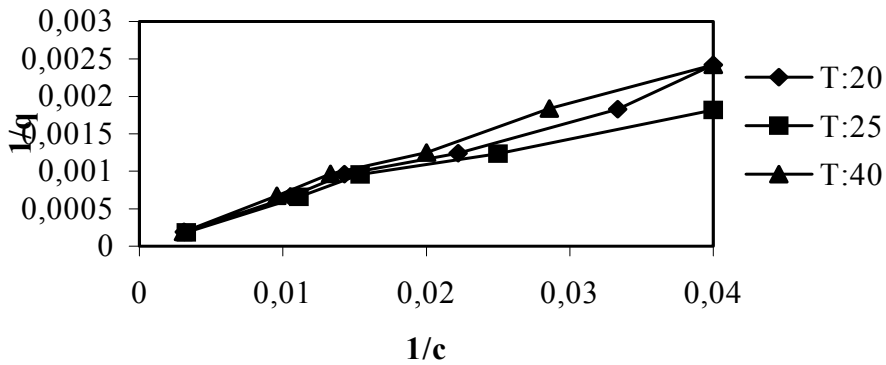
Sıcaklık deneyleri: Sentetik atıksuyun pH’ı *Chlorella* sp. için optimum pH olan 1’ye ayarlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Chlorella* sp. ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi (6 saat) ve optimum karıştırma hızında (150 devir/dakika), 20°C, 25°C ve 40°C’de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için biyosorpsiyon grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum sıcaklık belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Sıcaklığın *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.30. T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.31. T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksudan, *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermi

20°C'de 2 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında, 25°C'de 1,5 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında ve 40°C'de 2 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.*

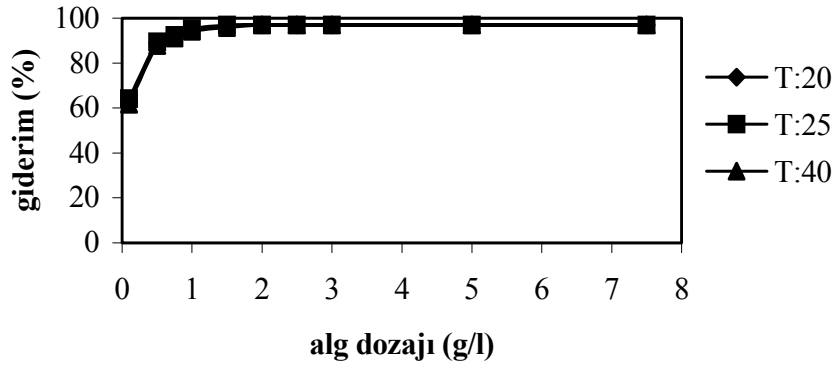
dozajlarında solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşmüştür. 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.32'de 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.13. T=20, 25 ve 40°C'lerde, sentetik atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

T	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
20	18,77	1,029	0,9938	25000	0,0007	0,9877
25	25,96	1,086	0,9858	5000	0,00466	0,9761
40	16,32	1,0147	0,994	12500	0,00134	0,9941

Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n>1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , T=25°C'de daha yüksek olduğu için *Scenedesmus obliquus* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum sıcaklığın 25°C** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.32) bakıldığında da T=25°C'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı, 40°C'de ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

0,1 g/l *Chlorella sp.* dozajında $C_e=304$ $\mu\text{g/l}$, 0,5 g/l *Chlorella sp.* dozajında $C_e=90$ $\mu\text{g/l}$, 0,75 g/l *Chlorella sp.* dozajında $C_e=65$ $\mu\text{g/l}$, 1 g/l *Chlorella sp.* dozajında $C_e=40$ $\mu\text{g/l}$, 1,5 g/l ve daha yüksek *Chlorella sp.* dozajlarında C_e 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı seçilirken, deri endüstrisi için direk deşarj standartlarını (0,3 mg/l) sağlayan en düşük alg dozajlarına dikkat edilmiştir. Böylece ekonomi sağlanmış olur. Bu koşul **0,5 g/l *Chlorella sp.*** dozajında gerçekleşmiştir ($C_e=90$ $\mu\text{g/l}$). Optimum koşullarda *Chlorella sp.* ile sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda **$q_e=1520$ $\mu\text{g/g}$** olarak bulunmuştur.



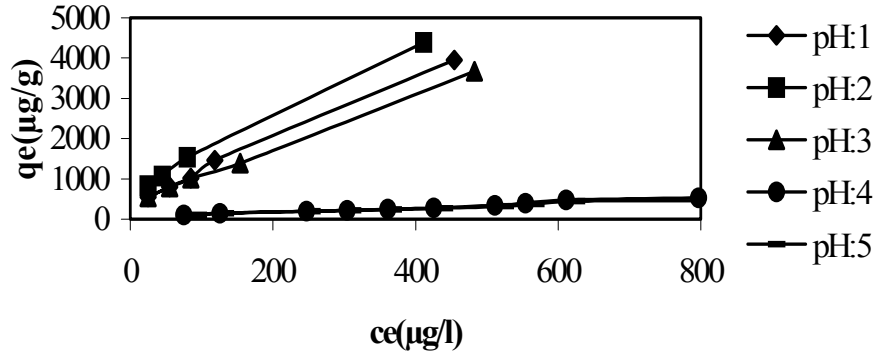
Şekil 4.32. T=20, 25 ve 40°C’lerde sentetik atıksudan *C. sp.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi

Çizelge 4.14. *Chlorella sp.* ile sentetik atıksuda yapılan izoterm test sonuçları

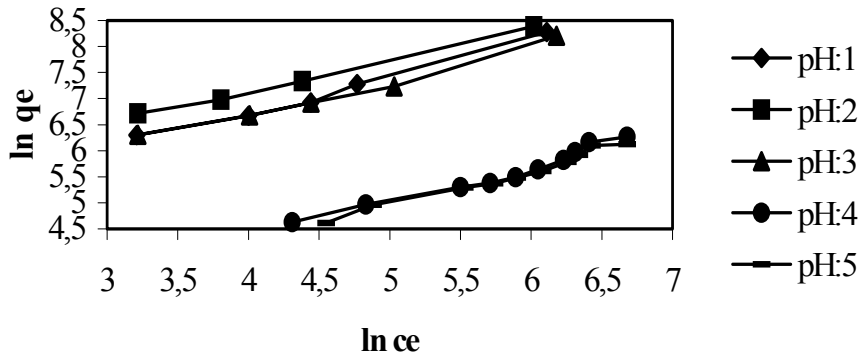
Optimum pH	Optimum sıcaklık	Optimum alg dozajı (g/l)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
1	25°C	0,5 g/l	1520

ii. *Scenedesmus obliquus*

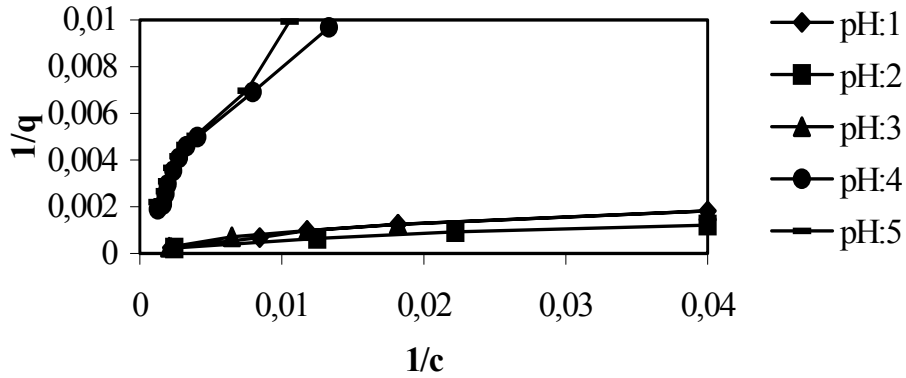
pH deneyleri: Sentetik atıksu numunelerinin pH’ları H_2SO_4 ve NaOH yardımı ile 1, 2, 3, 4 ve 5’e ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiş ve 20°C’de, 150 devir/dakikada, biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresince (24 saat) orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su ile Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir pH değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum pH belirlenmiştir.



Şekil 4.33. pH'nin *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.34. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksudan, *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermi



Şekil 4.35. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksudan, *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermi

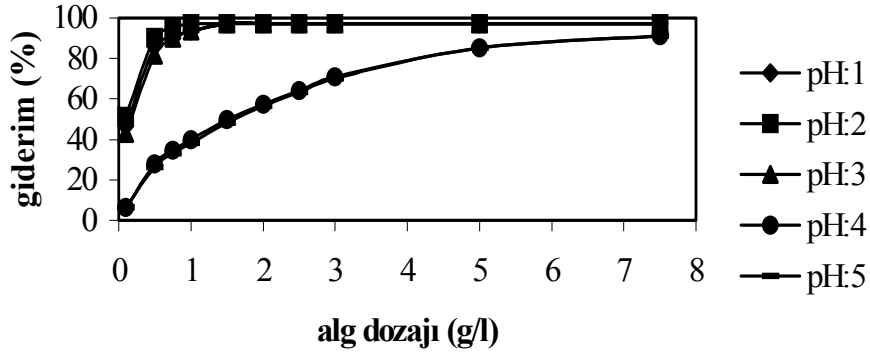
pH 1'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında, pH 2'de 1 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında ve pH 3'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında, solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI)

miktarı (C_e) 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşmüştür. 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, C_e - q_e , $\ln C_e$ - $\ln q_e$ ve $1/c$ - $1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.36'da 25 $\mu\text{g/l}$ 'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.15. pH:1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksudan, *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

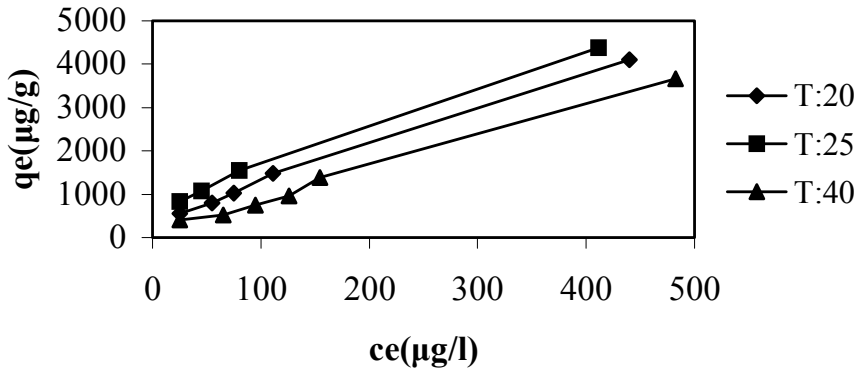
pH	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	Q(mg/g)	b(l/mg)	R^2
1	51,26	1,429	0,9834	2500	0,0102	0,9219
2	110,97	1,646	0,9963	3333,3	0,0117	0,9444
3	63,11	1,563	0,9781	2500	0,0106	0,9236
4	4,88	1,456	0,9566	555,55	0,0029	0,9481
5	4,15	1,4240	0,9705	625	0,00202	0,9700

Grafikler çizilerek Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin adsorpsiyon derecesinin (n), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ($n > 1$) şartını sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F , pH= 2'de daha yüksek olduğu için *Scenedesmus obliquus* ile sentetik atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum pH'ın 2** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.36) bakıldığında da pH=2'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

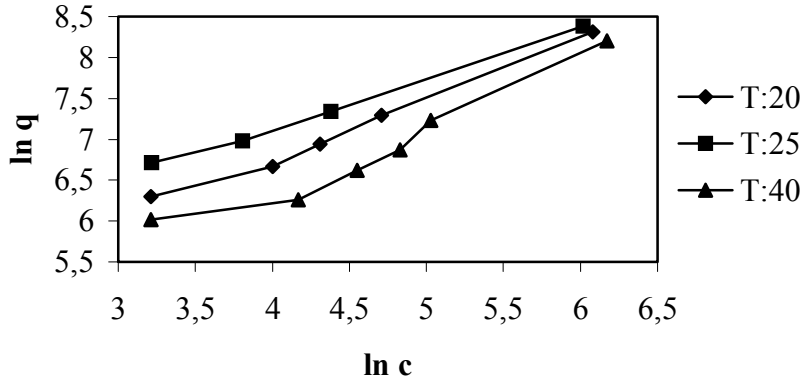


Şekil 4.36. pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi

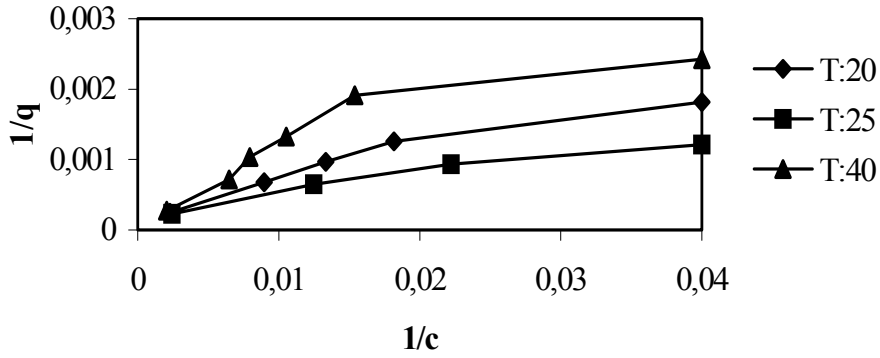
Sıcaklık deneyleri: Sentetik atıksuyun pH'ı *Scenedesmus obliquus* için optimum pH olan 2'ye ayarlanmıştır. Sentetik atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/l *Scenedesmus obliquus* ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresi (24 saat) ve optimum karıştırma hızında (150 devir/dakika), 20⁰C, 25⁰C ve 40⁰C'de orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Süre bitiminde numuneler 5000 devir/dakikada 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp Cr(VI) analizi yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için biyosorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Sonuçlardan optimum sıcaklık belirlenmiştir.



Şekil 4.37. Sıcaklığın *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitelerine etkileri



Şekil 4.38. T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich izotermeleri



Şekil 4.39. T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir izotermeleri

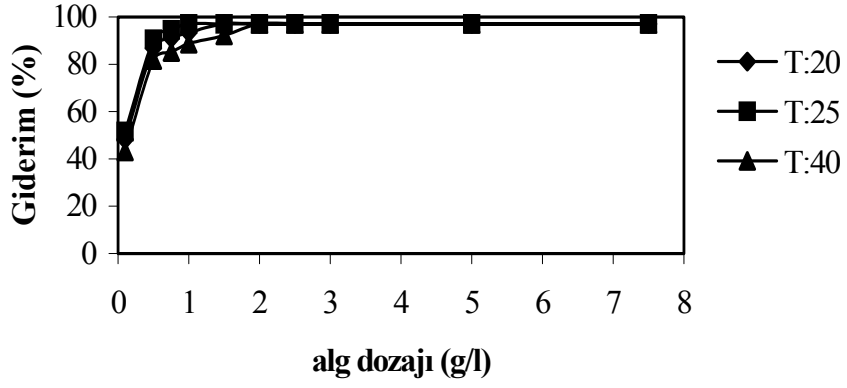
20°C'de 1,5 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında, 25°C'de 1 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında ve 40°C'de 2 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında solüsyonda adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (C_e) 25 µg/l'nin altına düşmüştür. 25 µg/l'nin altındaki konsantrasyonlar, hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile okunamadığından, $C_e - q_e$, $\ln C_e - \ln q_e$ ve $1/c - 1/q$ grafiklerinde bu konsantrasyonlar belirtilmemiştir. C_e 25 µg/l'nin altına düştüğü zaman Cr(VI) giderimi %97,1'den büyük olmaktadır. Şekil 4.40'da 25 µg/l'nin altına düşen konsantrasyonlardaki giderim yüzdeleri %97,1 olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.16. T=20, 25 ve 40⁰C'lerde, sentetik atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

T	Freundlich			Langmuir		
	K _F	n	R ²	Q(mg/g)	b(l/mg)	R ²
20	48,81	1,3883	0,9896	3333,3	0,00749	0,9327
25	110,97	1,646	0,9963	3333,3	0,0117	0,944
40	26,43	0,7708	0,9335	1666,6	0,0115	0,81

Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesi K_F, T=25⁰C'de daha yüksek olduğu için *Scenedesmus obliquus* ile atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde **optimum sıcaklığın 25⁰C** olduğu görülmüştür. Alg dozajlarına karşılık giderim oranları grafiğine (Şekil 4.40) bakıldığında da T=25⁰C'de giderimin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı, 40⁰C'de biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

0,1 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında C_e=411,42 µg/l, 0,5 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında C_e=80 µg/l, 0,75 g/l *Scenedesmus obliquus* dozajında C_e=45 µg/l, 1 g/l ve daha yüksek *Scenedesmus obliquus* dozajlarında C_e 25 µg/l'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı seçilirken, deri endüstrisi için direk deşarj standartlarını (0,3 mg/l) sağlayan en düşük alg dozajlarına dikkat edilmiştir. Böylece ekonomi sağlanmış olur. Bu koşul **0,5 g/l *Scenedesmus obliquus*** dozajında gerçekleşmiştir (C_e=80 µg/l). Optimum koşullarda *Scenedesmus obliquus* ile sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda **q_e=1540 µg/g** olarak bulunmuştur.



Şekil 4.40. T=20, 25 ve 40⁰C'lerde sentetik atıksudan *S. ob.* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda alg dozajlarına bağlı Cr(VI) giderimi

Çizelge 4.17. *Scenedesmus obliquus* ile sentetik atıksuda yapılan izoterm test sonuçları

Optimum pH	Optimum sıcaklık	Optimum alg dozajı (g/l)	q _e (µg/g)
2	25 ⁰ C	0,5 g/l	1540

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tezin birinci aşamasında yapılan kinetik testlerin ana amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) ağır metal iyonunun, yeşil alglerden *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. mikroorganizmaları tarafından biyosorpsiyonunun, kesikli düzende çalışan deney kaplarında, karıştırma süresi ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak incelenmesidir. Kinetik testler, deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonda Cr(VI) içeriği ile hazırlanan sentetik atıksularında tekrarlanmış ve sonuçlar, atıksu ile yapılan deneylerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresini belirlemek için numuneler 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440 dakika boyunca çalkalanmış ve Cr(VI) giderim verimleri belirlenmiştir. *Chlorella* sp. ile atıksu ve sentetik atıksuda yapılan kinetik testlerde optimum karıştırma süresi 6 saat, *Scenedesmus obliquus* ile atıksu ve sentetik atıksuda yapılan kinetik testlerde optimum karıştırma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızının Cr(VI) ağır metal iyonunun biyosorpsiyonuna etkisi, numunelerin düşük (100 devir/dakika), orta (150 devir/dakika) ve yüksek hızda (250 devir/dakika) çalkalanması ile belirlenmiştir. Çalkalama, solüsyondaki metal iyonları ile biyokütledeki bağlanma bölgelerinin etkileşimini hızlandırmaktadır. Atıksu ve sentetik atıksuda her iki alg ile yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum karıştırma hızı 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1’de literatürde elde edilen optimum karıştırma hızları ve optimum karıştırma süreleri, bu tez çalışması sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Literatürdeki optimum karıştırma süreleri ve optimum karıştırma hızlarının birbirlerinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi işletim koşullarının (Cr(VI) konsantrasyonu pH, sıcaklık) ve kullanılan biyosorbent materyallerinin farklı olmasıdır. Bu yüzden, farklı çalışmalar direkt olarak karşılaştırılmaz.

Çizelge 5.1. Literatürdeki optimum karıştırma süresi ve optimum karıştırma hızlarının bu çalışma ile karşılaştırılması

Biyosorbent	Optimum karıştırma süresi	Optimum karıştırma hızı	Referans
<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus obliquus</i> , <i>Synechocystis</i> sp.	m.d.	125	Dönmez vd., 1999.
<i>Rhizopus nigricans</i>	8 saat	120	Sudha ve Emilia, 2001.
<i>Aeromonas caviae</i>	2 saat	180	Loukidou vd., 2004.
<i>Bacillus</i> sp.	1 gün	150	Nourbakhsh vd., 2002.
<i>Spirogyra</i> sp.	2 saat	m.d.	Gupta vd., 2001.
<i>Dunaliella</i> sp.	72 saat	125	Dönmez ve Aksu, 2002.
<i>Chlorella vulgaris</i>	1 gün	150	Aksu ve Açikel, 1999.
<i>Chlorella</i> sp. (atıksu)	6 saat	150	b.ç.
<i>Chlorella</i> sp. (sentetik atıksu)	6 saat	150	b.ç.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (atıksu)	24 saat	150	b.ç.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (sentetik atıksu)	24 saat	150	b.ç.

m.d.: mevcut değil, b.ç.: bu çalışma

Tezin ikinci aşamasında yapılan izoterm testlerin ana amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) ağır metal iyonunun, yeşil alglerden *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. mikroorganizmaları tarafından biyosorpsiyonunun, kesikli düzende çalışan deney kaplarında, pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve alg dozajının fonksiyonu olarak incelenmesidir. Deneyler deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonda Cr(VI) içeriği ile hazırlanan sentetik atıksularında tekrarlanmış ve sonuçlar, atıksu ile yapılan deneylerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tüm verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmış ve adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Her iki algle Cr(VI) biyosorpsiyonunun atıksu ve sentetik atıksuda Freundlich izotermine daha fazla uyduğu gözlenmiştir.

Biyosorpsiyon, genelde, q kapasite (mg biriken metal/g biyosorbent) parametresiyle ölçülür. Çizelge 5.2’de literatürde elde edilen sonuçlar, bu tez çalışması sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çizelgede deneysel olarak bulunan en yüksek kapasite q_e değeri, kullanılan sorbent materyali ve işletme koşullarının fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Tüm değerler, serbest biyokütle ile çalışma sonucunda ulaşılan değerlerdir. Aynı metal için q_e değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum sadece mikroorganizmaların sorpsiyon yeteneğine bağlı değil, aynı zamanda işletim koşullarının farklı olmasına da bağlıdır. Bu yüzden, farklı çalışmalar direkt olarak karşılaştırılmaz, işletme koşulları genelde farklıdır.

Literatürde bulunan sonuçlardan, biyosorpsiyon prosesinde işletme koşullarının dengeye etkileri aşağıda tartışılmıştır;

1. Biyosorpsiyon prosesinde pH en önemli faktördür, solüsyon kimyasına, biyokütledeki fonksiyonel grupların aktivitesine, yüzey yüküne ve metalik iyonların rekabetine etki eder (Tsezos ve Volesky, 1982; Friis ve Myers, 1986; Galun, 1987; Ramelow vd., 1992; Veglio ve Beochini, 1997).
2. Biyokütle konsantrasyonu kapasiteye etki eder; düşük biyokütle konsantrasyonlarında kapasitede artış gözlenmiştir (Gadd vd., 1988; Fourest ve Roux, 1992; Veglio ve Beochini, 1997). Gadd ve arkadaşları (1988) biyokütle konsantrasyonundaki artışın, biyosorpsiyon siteleri arasında girişim yaptığını söylemişlerdir. Fourest ve Roux, bu hipotezi çürütmüştür. Spesifik alımdaki azalmanın sorumluluğunun solüsyondaki metal konsantrasyonu eksikliği olduğunu savunmuşlardır (Fourest ve Roux, 1992; Veglio ve Beochini, 1997) Bu faktör, biyokütlenin adsorbant olarak kullanımı uygulamalarında dikkate alınmalıdır.
3. Mikroorganizmanın yüzey özellikleri, çözeltinin karıştırma hızı, mikroorganizma derişimi (İleri, 2000), metal iyonunun türü ve iyonik yükü, alg organizması ve metal iyonu solüsyonunun kimyasal kompozisyonu (Dönmez vd., 1999) biyosorpsiyon prosesine etki eder.

Çizelge 5.2. Krom (VI) biyosorpsiyonuna işletim koşulları ve biyosorbent materyalinin etkisi

Biyosorbent	q _e max (mg/g)	İşletme koşulları				Referans
		pH	T (°C)	C (mg/l)	Biyokütle (g/l)	
Aktif çamur bakterisi (1)	24	1	25	15-200	0,5	Aksu vd., 1991.
<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	3	2	25	25-400	m.d.	Nourbakhsh vd., 1994.
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	4,5	1-2	25	25-400	m.d.	Nourbakhsh vd., 1994.
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	3	1-2	25	25-400	m.d.	Nourbakhsh vd., 1994.
<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	3,5	1-2	25	25-400	m.d.	Nourbakhsh vd., 1994.
<i>Clodophara crispata</i> (4)	3	1-2	25	25-400	m.d.	Nourbakhsh vd., 1994.
<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	23,6	2	25	100	0,75	Aksu ve Kutsal, 1990.
<i>Clodophara crispata</i> (4)	30,4	1	25	100	1	Aksu vd., 1996.
<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	23,0	2	25	100	1	Dönmez vd., 1999.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (4)	15,6	2	25	100	1	Dönmez vd., 1999.
<i>Synechocystis</i> sp. (4)	19,2	2	25	100	1	Dönmez vd., 1999.
<i>Aeromonas cavie</i>	124,46	2,5	20	5-350	1	Loukidou vd., 2004.
<i>Chlorella</i> sp. (4)	24	2	25	25-250	1	Veglio ve Beolcini, 1997.
<i>Zooglera ramigera</i>	3	2	25	25-400	m.d.	Veglio ve Beolcini, 1997.
<i>Halimeda opuntia</i> (4)	40	4,1	26	25-400	m.d.	Veglio ve Beolcini, 1997.
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	62	2	25	25-400	1	Prakasham vd., 1999.
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	8,8	2	25	m.d.	m.d.	Veglio ve Beolcini, 1997.
<i>Sargassum</i> (4)	40	2	m.d.	m.d.	1	Kratochvil vd., 1998.
<i>Spirogyra</i> (4)	14,7	2	18	1-25	5	Kratochvil ve Volesky, 1998.
<i>Pinus sylvestris</i> (4)	201,81	1	25	50-300	1	Ucun vd., 2002.
<i>Chlorella vulgaris</i> (4) (atıksu)	1,42	1	25	0,85	0,5	B.ç.
<i>Chlorella vulgaris</i> (4) (sentetik atıksu)	1,52	1	25	0,85	0,5	B.ç.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (4) (atıksu)	1,506	2	25	0,85	0,5	B.ç.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (4) (sentetik atıksu)	1,54	2	25	0,85	0,5	B.ç.

1: Bakteri, 2: mantar, 3: maya, 4: alg biyokütlesi, m.d: mevcut değil, B.ç: Bu çalışma

Literatürde çeşitli biyosorbentlerle yapılan Cr(VI) metali biyosorpsiyon çalışmalarında, optimum pH'ın 1-2 olduğu görülmektedir. Bu çalışmada da *Chlorella* sp. algi ile yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum pH=1, *Scenedesmus obliquus* algi ile yapılan testlerde ise optimum pH=2 olarak bulunmuş ve literatürle uyum sağlamıştır. Optimum pH'larda (pH 1 ve 2) krom iyonları HCrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ halinde bulunur. pH azaldıkça, hücre yüzeyi pozitif yüklü olurken, pH arttıkça hücre yüzeyi negatif yüklü olur. Düşük pH değerlerinde, fonksiyonel grupların (karboksil ve amino grupları) protonları biyokütleyle pozitif yük verir ve böylece negatif yüklü metal iyonları ile pozitif yüklü bağlanma bölgeleri arasında elektrostatik çekim gerçekleşir. Sonuç olarak da, algile Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu düşük pH'larda gerçekleşir.

Bu çalışmada 20, 25 ve 40⁰C'lerde biyosorpsiyon testleri yapılmış ve optimum sıcaklık 25⁰C olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmaların çoğunluğunda da optimum sıcaklık 25⁰C'de olduğu için, bu çalışma literatürle uyum sağlamaktadır. Sıcaklığın 20⁰C'den 25⁰C'ye çıkması ile biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu durum metal iyonları ile mikrobiyal hücre duvarı arasındaki etkileşimin endotermik tepkime olduğunu göstermektedir. 40⁰C'de biyosorpsiyonun azalması ise yüksek sıcaklığın biyokütledeki aktif bağlanma bölgelerine zarar vererek biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.

Literatürdeki çalışmalarda optimum biyosorbent dozajları 0,5-1 g/l arasındadır. Bu çalışmada 0,1-7,5 g/l arasında alg dozajlarında çalışılmıştır ve her iki alg için de optimum dozaj 0,5 g/l bulunmuştur. Belirlenen optimum dozaj literatürle uyum sağlamaktadır. Alg dozajı arttıkça Cr(VI) iyonunun giderim verimi artmıştır.

Bu çalışmada deri endüstrisi atıksuyu ve bu atıksuyla aynı konsantrasyonda ($C_0=0,85$ mg/l) Cr(VI) içeren sentetik atıksu kullanılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda sadece sentetik atıksu ile testlerin yapıldığı ve C_0 'ın 15-400 mg/l arasında olduğu, dolayısıyla bu çalışmadan oldukça yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığı görülmektedir. Düşük metal konsantrasyonların biyosorpsiyon kapasitesi ile yüksek konsantrasyonlarındaki biyosorpsiyon kapasitesi farklı olacağından, literatürdeki q_e

değerleri ile bu çalışmadaki q_e değerleri farklılık göstermektedir. Düşük konsantrasyonlarda Cr(VI) içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha düşük olurken, yüksek konsantrasyonlarda Cr(VI) içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha yüksek olmaktadır.

Aynı alg ile sentetik atıksu ve atıksuda yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda q_e değerleri karşılaştırıldığında; atıksu ile yapılan çalışmalardaki q_e değerlerinin sentetik atıksu ile yapılan çalışmalardaki q_e değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise, atıksuda bulunabilecek diğer iyonlarının alglerin biyosorpsiyon kapasitesine etki etmesi ve Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.

Atıksuda *Scenedesmus obliquus*'la yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda $q_e = 1,506 \mu\text{g/g}$ iken *Chlorella* sp. ile yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda $q_e = 1,42 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sayısal verilere göre, *Scenedesmus obliquus*'un atıksudan Cr(VI) metalini biyosorplama kapasitesi *Chlorella* sp.'den yüksektir. Sentetik atıksuda *Scenedesmus obliquus*'la yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda $q_e = 1,54 \mu\text{g/g}$ iken *Chlorella* sp. ile yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda $q_e = 1,52 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. q_e değerlerine göre, *Scenedesmus obliquus*'un sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorplama kapasitesi *Chlorella* sp.'yle benzerdir.

Sonuç olarak deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) ağır metal iyonunun yeşil alglerden *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile biyosorpsiyonunun, atıksuyun pH ve sıcaklığına bağlı olarak yüksek adsorpsiyon verimleri ile uygulanabileceği söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Aksu, Z., 1998. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems. *Algae for wastewater treatment*. (Wong, Y.S., Tam, N.F.Y.,-eds) 37-53, Germany.
- Aksu, Z., Aıkel, .., 1999. A single-staged bioseparation process for simultaneous removal of copper(II) and chromium(VI) by using *C. vulgaris*. *Process Biochemistry* 34, 589-599.
- Aksu, Z., Kutsal, T., 1990. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. *Environ. Technol.* 11, 979-987.
- Aksu, Z., zer, D., Ekiz, H., Kutsal, T., ağlar, A., 1996. Investigation of biosorption of chromium (VI) on *C.crispata* in two-staged batch reactor. *Environ. Technol.* 17, 215-220.
- Aksu, Z., Sağ, Y. Ve Kutsal, T., 1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. Ramigera*. *Environ. Technol.* 13, 579-586.
- Aksu, Z., vd., 1991. Investigation of biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions to activated sludge bacteria. *Environ. Technol.* 12, 915-921.
- Alcedo, J. ve Wetterhahn, K.E. 1990. Chromium toxicity and carcinogenesis. *Int. Rev. Exp. Path.* 31, 85-107.
- APHA (American Public Health Association). 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Washington DC, USA, ??? s
- Armienta-Hernandez, M.A. ve Rodriguez-Castillo, R. 1995. Environmental exposure to chromium compounds in the valley of Leon, Mexico. *Environ. Health Perspect.* 103, 47-51
- Arora, N.R., Pandey, G.N. 1984. Heavy metal and health. *J. Inst. Eng.* 65, 1-6.
- Brady, D., Rose, P.D., ve Duncan, J.R., 1994. Communication to the editor: The use of hollow fiber cross-flow microfiltration in bioaccumulation and continuous removal of heavy metals from solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 44, 1362-1366.
- 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.
- Brierley, J.A., 1990. Production and application of a *Bacillus*-based product for use in metals biosorption. *Biosorption of heavy metal*. (Volesky, B.,-ed) 305-312, CRC Basımevi, Boca Raton, FL.

- 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.
- Cabral, J.P.S., 1992. Selective binding of metal ions to *Pseudomonas syringae* cells. Microbios, 71, 47-53.
- 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.
- 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.
- Costa, A.C.A., ve Leite, S.G.F., 1990. Cadmium and zinc biosorption by *Chlorella homosphaera*. Biotechnol. Lett. 12, 941-944.
- Crist, R.H., Martin, J.R., Guptill, P.W., Eslinger, J.M., ve Crist, D.R., 1990. Interaction of metals and protons with algae.2.Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. Environ. Sci. Technol. 24, 337-342.
- Crist, R.H., Oberholser, K., McGarrity, J., Crist, D.R., Johnson, J.K., ve Brittsan, J.M., 1992. Interaction of metals and protons with algae.3.Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. Environ. Sci. Technol. 26, 496-502.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Schwartz, D., Marzoff, J., Ryder, D., ve Crist, D.R., 1988. Interactions of metals and protons with algae. Environ. Sci. Technol. 22, 755-760.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N., Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. Environ Sci Technol 15, 1212-1217.
- Crowell, A.D., 1966. Surface forces and solid-gas interface. The solid-gas interface. (Flood, A., -ed) Marcel Dekker, New York.
- 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.
- Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T., 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry 34, 885-892.

- Dönmez, G., Aksu, Z., 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry* 38, 751-762.
- Eckenfelder, W.W., 1980. Principles of water quality management. CBI Publishing Company, Inc. 717s. Boston, Massachusetts.
- Fornwalt, H. J., Hutchins, R.A., 1966. Purifying liquids with activated carbon. *Chemical Eng.* 73, 179-184.
- Fourest, E., Roux, J. C., 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 399-403.
- Friis, N. ve Myers-Keith, P., Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 21-28.
- Gadd, G.M., ve De Rome, L., 1988. Biosorption of copper by fungal melanine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29, 610-617.
- Galun, M., vd., 1987. Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters. *Water Air Soil Pollution* 33, 359-371.
- Garnham, G.W., Codd, G.A., ve Gadd, G.M., 1992. Kinetics of uptake and intracellular location of cobalt, manganese and zinc in the estuarine green alga *Chlorella salina*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 270-276.
- Gourdon, R., Bhende, S., Rus, E., ve Sofer, S.S., 1990. Comparison of cadmium biosorption by gram-positive and gram-negative bacteria from activated sludge. *Biotechnol. Lett.* 12(11), 839-842.
- Greene, B., McPherson, R., Darnall, D., 1987. Algal sorbents for selective metal ion recovery. Metal speciation, separation and recovery. (Patterson, J.W., Pasino, R., eds) 315-338, Lewis, Chelsea, MI, USA.
- 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.
- Güner, H., ve Aysel, V., 1989. Tohumuz bitkiler sistematığı 1. Cilt. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Ege Üniversitesi basımevi, No:108, 251s Bornova, İzmir.
- HACH Water Analysis Handbook, 1989. HACH Company, Colorado, USA, 691s.
- Holan, Z. R., Volesky, B., 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol Bioeng.* 43, 1001-1009.

- Holan, Z.R., Volesky, B., ve Prasetyo, I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 819-825.
- Huang, C. P., Moreheart, A. L., 1990. The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cereviceae*. *Water Research* 24, 433-439.
- Hunt, S., 1986. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications. Immobilisation of ions by bio-sorption. (Eccles, H., Hunt, S.,-eds) 15-45, Ellis Horwood, Chichester.
- İleri, R., 2000. Çevre Biyoteknolojisi. Sakarya Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü, Değişim Yayınları, 651s. Adapazarı.
- 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.
- 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.
- Kratochvil, D., Pimentel, P., Volesky, B., 1998. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2693.
- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16, 291.
- Kuyucak, N., Volesky, B., 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnol. Lett.* 10, 137-142.
- 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.
- 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.
- Macaskie, L.E., Dean, A.C.R., 1990. Metal-sequestering biochemicals. Biosorption of heavy metals. (Volesky, B.,-ed) 199-248, CRC Basımevi, Boca Raton, FL.

- Mann, H., 1990. Biosorption of heavy metals by bacterial biomass. Biosorption of heavy metals. (Volesky, B.,-ed) 93-137, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 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., ve Venkobachar, C., Mechanism of biosorption of copper (II) by *Ganoderma lucidum*. Biotechnol. Bioeng. 35, 320-325.
- Nishio, A. ve Uyeki, E.M. 1985. Inhibition of DNA synthesis by chromium compounds. J. Toxicol. Environ. Health 15, 237-244.
- Nourbakhsh, M., Kılıçarslan, S., İlhan, S., Özdağ, H., 2002. Biosorption of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. Chemical Engineering Journal 85, 351-355.
- Nourbakhsh, M., vd., 1994. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters. Process Biochemistry 29, 1-5.
- Özçelik, S., 1998. Genel Mikrobiyoloji. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi yayınları No:1, 259s. Isparta.
- Papp, J.F. 1985. Chromium. Mineral Facts and Problems, Knoerr, A.W., 139-155, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Peng, T.Y., ve Koon, T.W., 1993. Biosorption of cadmium and copper by *Saccharomyces cerevisiae*. Microb. Util. Renewable Resour. 8, 494-504.
- Prakasham, S., Merre, J.S., Sheela, R., Saswathi, N., Ramakrishna, S., 1999. Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. Environmental Pollution 104, 421.
- Ramelow, G.J., Fralick, D., ve Zhao, Y., 1992. Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass. Microbios 72, 81-93.
- Remacle, J., 1990. The cell wall and metal binding. Biosorption of heavy metals. (Volesky, B.,-ed) 83-92, CRC Basimevi, Boca Raton, FL.
- Roy, D., Greenlaw, P.N., ve Shane, B.S., 1993. Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. J. Environ. Sci. Health, Part A, A28, 37-50.
- Scott, J.A., ve Palmer, S.J., 1990. Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption. Appl. Microbiol. Biotechnol. 33, 221-225.
- 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.
- Shi, X., ve Dalal, N.S., 1990. NADPH-dependent flavoenzymes catalyze one electron reduction of metal ions and molecular oxygen and generate hydroxyl radicals. *FEBS Lett.* 276, 189-191.
- Skeffington, R.A., Shewry, P.R. ve Petersın, P.J. 1976. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 132, 209-214.
- Smith, G., Lec K., 1972. Chromium in Metallic Contaminants and Human Health. Academic Press, New York.
- Snow, E.T. 1994. Effects of chromium on DNA replication in vitro. *Environ. Health Perspect.* 3, 41-44.
- Spearot, M., Peck, R., 1984. Recovery Process for Complexed Copper-bearing Rinse Waters. *Environ. Prog.*, Number 3, 124-129.
- Stern, R.M. 1982. Chromium compounds: production and occupational exposure. *Biological and Environmental Aspects of Chromium.* (Langard, S.,) 5-47, Elsevier, Amsterdam.
- Stevenson, R.J., Bothwell, M.L., Lowe, R.L., 1996. Algal Ecology, Freshwater benthic ecosystems. Academic Press, 753s, California.
- Sudha, B.R. ve Emilia, T.A. 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79, 73-81.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. Dokuz Eylül Ü. Müh-Mim. Yayınları ÇEV-89 EY 172, 475 s. İzmir.
- Thyagarajan, G. 1992. Leather industry-in pursuit of better image. *The Hindu Survey Environ.* 143-145.
- Traviesco, 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., 1984. Recovery of uranium from biological adsorbents-desorption equilibrium. *Biotechnol. Bioeng.* 26, 973-981.
- Tsezos, M., ve Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng.* 23, 583-604.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1982. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnol. Bioeng.* 24, 385-401.

- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Cakıcı, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology* 85, 155.
- 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., Beolcini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.
- Venkobachar, C., 1990. Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 22, 319-320.
- Vieira, R. H. S. F., Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution? *Internatl Microbiol* 3, 17-24.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- Volesky, B., 1986. Biosorbent materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 16, 121-126.
- Wilde, E.W., Benemann, J.R., 1993. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotechnology Advances* 11, 781-812.
- 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, W.X., ve Majidi, V., 1994. Monitoring the cellular response of *Stichococcus baccillaris* to exposure of several different metals using *in vivo* P-31 NMR and other spectroscopic techniques. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1577-1581.
- Zhou, J.L., ve Kiff, R.J., 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52, 317-330.
- Zourboulis, A. I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry* 39, 909-916.
- Zourboulis, A. I., Rousou, E. G., Matis, K. A., Hancock, I. C., 1999. Removal of toxic metals from aqueous mixtures: Part 1. Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 429-436.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe NAKİBOĞLU

Doğum Yeri : ISPARTA

Doğum Yılı : 1979

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1990 – 1997 Isparta Anadolu Lisesi

Lisans : 1997 – 2001 Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh - Mim Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi:

2002 - Araştırma Görevlisi Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü