

**KURŞUN (II) VE CİVA (II) İYONLARININ BİYOKÜTLE ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Mehmet KILIÇ

**Doktora Tezi
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2004**

T.C
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN (II) VE CİVA (II) İYONLARININ BİYOKÜTLE ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Danışman
Doç. Dr. M. Erol KESKİN

Mehmet KILIÇ

DOKTORA TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Üye : Prof. Dr. Kemal GÜR

Üye : Prof. Dr. Mustafa CENGİZ

Üye : Doç. Dr. M. Erol KESKİN

Üye : Doç. Dr. Abdullah SOFİYEYEV

ONAY

Bu tez/...../2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../2004

Prof. Dr. Remzi KARAGÜZEL
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1 GİRİŞ	1
2 KAYNAK BİLGİSİ	5
2.1 Genel	5
2.1.1 Ağır Metallerin Canlı Mikroorganizmalar İle Etkileşimi	6
2.2 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Proseslerinin Teorisi.....	8
2.2.1 Adsorpsiyon Teorisi	8
2.2.1.1 Adsorpsiyon Kinetikleri	11
2.2.1.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	13
2.2.2 Biyosorpsiyon Teorisi ve Mekanizmaları	25
2.2.2.1 Metal İyonlarının Aktif Olmayan veya Ölü Biyomas Tarafından Biyosorpsiyonu	28
2.2.2.2 Biyomasın Ön İşlemden Geçirilerek (Şartlandırılarak) Kullanılması	31
2.2.2.3 Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	35
2.2.2.4 Biyosorpsiyonda Biyomasın Tutuklanmasının Önemi ve Tutuklu Biyomasın Kullanılması.....	37
2.2.2.5 Biyosorbe Edilen Metal İyonlarının Yıkanması, Geri Kazanılması ve Biyomasın Tekrar kullanımı	39
2.3 Çalışmanın Literatürdeki Yeri.....	41
3 MATERYAL VE METOT	43
3.1 Amaç ve Kapsam	43
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	43
3.3 Denge Süresi ve Konsantrasyonunu, Optimum pH ve Ön İşlem Yöntemini Belirlemek için Yapılan Çalışmalar	46
3.4 Kinetik ve İzoterm Çalışmaları	47

3.5	Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışmaları.....	49
3.6	Biyosorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi	50
3.7	Kolon Çalışmaları	51
4	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	53
4.1	Denge Zamanının Belirlenmesi.....	53
4.2	Biyomasın Ön İşlemden Geçirilmesinin Biyosorpsiyon Kapasitesine Etkisi ve Optimum Ön İşleme Yönteminin Belirlenmesi.....	57
4.3	pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	62
4.4	Kesikli Kinetik Çalışmaları.....	66
4.4.1	Sıcaklığın Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi	71
4.4.2	Başlangıç Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi	77
4.5	Kesikli İzoterm Testleri	83
4.6	Desorpsiyon Testleri	88
4.7	Desorpsiyon İşlemden Sonra Biyomasın Rejenere Edilmesi ve Tekrar Kullanılması	92
4.8	Kesikli Biyosorpsiyon Testleri Sonucu Biyomasın Ortama Yayıdığı Toprak Alkali Metallerin Konsantrasyonu	95
4.9	Biyosorpsiyon Mekanizmalarını Belirleme Çalışmaları.....	96
4.10	Tutuklu Malzeme İle Yapılan Çalışmalar	99
4.10.1	Ağır Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılmış Biyomasın Desorpsiyonu ...	107
4.11	Cıva İle Kurşunun Rekabete Dayalı Biyosorpsiyonu	110
5	SONUÇ	113
6	KAYNAKLAR	117
	ÖZGEÇMİŞ	125
	EKLER	126
EK 1A	Türkiye için içme suyu standardı (TS 266).....	127
EK 1B	Kurşun ve cıva açısından su kirliliği kontrol yönetmeliğinin özeti	128
EK 1C	Sulama suyu için müsaade edilebilecek değerler.....	129
EK 2	Literatürde gerçekleştirilmiş biyosorpsiyon çalışmaları	130
EK 3A	Ham Biyomasın IR spektrumu (BM 0).....	134
EK 3B	Asidik ortamda susuz metanol ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMI).....	135

EK 3C	Formaldehit ve formik asit ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMII)	136
EK 3D	Triethylfosfit ve 30 ml nitromethan ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMIII)	137
EK 3E	Benzen ile lipitlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın IR spektrumu (BMIV).....	138
EK 3F	Aseton ile lipitlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın IR spektrumu (BMV)	139

ÖZET

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

Literatürde pek çok çalışmada ölü bakteri, mantar ve alg yüzeyinde ağır metallerin tutulduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada da çok sayıda bakteri, protozoa, mantar ve rotifer türlerini içeren aktif çamur biyomasının atıksuda bulunan ağır metalleri biyosorplama kapasitesinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda kurşun ve cıva içeren çözeltiler kullanılmış ve biyomasın bu metalleri biyosorbe etmede başarılı oldukları optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta biyosorpsiyonun 2. derece kinetiğe sahip olduğu ve izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminden sonra biyomasın tuttuğu ağır metali desorbe etmek, daha sonra da bu biyoması tekrar kullanmak için rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda HCl çözeltisinin desorpsiyonda, NaOH çözeltisinin de rejenerasyon işleminde etkin olduğu belirlenmiştir. Biyosorpsiyon sırasında aktif çamur biyoması tarafından ortama Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının yayıldığı tespit edilmiştir. Bu metallerin ortama yayılması iyon değişiminin bir göstergesidir. Ayrıca aktif çamur biyomasında bulunan karboksil, amin ve fosfat gruplarının biyosorpsiyon sürecinde iyon değişiminde rol alan fonksiyonel gruplar olduğu saptanmıştır. Kurşun ve cıva için yapılan biyosorpsiyon testlerin sonucunda ölü aktif çamur biyomasının kurşunu cıvadana daha fazla tercih ettiği yapılan deneyler sonucu gözlenmiştir.

Aktif çamur biyomasının kolon çalışmalarında kullanımını kolaylaştırmak için biyomas polistiren (PS) malzemedan üretilmiş atık plastik ve kloroform kullanılarak tutuklanmıştır. Elde edilen bu malzeme ile yapılan kolon çalışmaları sonucu özellikle kurşun biyosorpsiyonunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Yatak hacminin 26 katı kadar çözelti kolondan geçirildiğinde, çıkış suyunda kurşun konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Kolon biyosorpsiyon kinetiği uygulamada aktif karbon kolon tasarımında oldukça fazla kullanım alanına sahip olan Thomas modeline uyum sağlamıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyosorpsiyon, aktif çamur, biyomas, ağır metal, tutuklama, kinetik, izoterm

ABSTRACT

Conventional technologies including ion exchange, precipitation, electrochemical and membrane processes, activated carbon adsorption, evaporation and solvent extraction used for heavy metals removal from wastewaters all have relatively high capital and operation costs. Therefore, to remove heavy metals from wastewaters, developments in biosorption processes have recently gained speed. Biosorption process is the adsorptive removal of heavy metals from wastewaters using dead biological substances, i.e., dead biomass. Biosorption is a cost-effective and easy-to-operate process compared with conventional ones as long as the proper biomass is employed.

It is found in many studies in the literature that heavy metals are removed through adsorption onto the surfaces of dead bacteria, fungus and algae. In this study, the main objective was to determine the biosorption capacity of activated sludge biomass consisting of various bacteria, protozoa, fungus and rotifera in removing heavy metals in wastewaters. Within this frame, solutions containing lead and mercury were used and the optimum conditions for effective and successful biosorption of these metals were determined. Besides, kinetic and equilibrium isotherm studies were carried out for biosorption. The results showed that the biosorption exhibits a second-order kinetics, and the equilibrium data fits the Langmuir isotherm model. Following the biosorption experiments, desorption experiments were conducted in an effort to release sorbed metals and regenerate the dead biomass for further reuse. The results indicated that while HCl solution is effective for desorption, NaOH solution is effective for regeneration steps. During the biosorption process, it was also found that activated sludge biomass release Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions into the solution. The release of these metals is an indication of the ion exchange mechanism for biosorption. Furthermore, carboxyl, amine and phosphate surface groups on activated sludge biomass were determined to be responsible for ion exchange mechanism. After the biosorption tests on lead and mercury, it was found that the dead activated sludge biomass preferentially removes lead over mercury.

In column tests, activated sludge biomass was immobilized onto polystyrene waste plastic and chloroform. Positive results were obtained from these column tests, especially for lead biosorption. Lead concentrations were not detected in the effluent until a solution volume 26 times of the column bed volume passed through the column. The observed biosorption kinetics in column experiments agreed well with Thomas model used frequently for the design of activated carbon columns.

KEY WORDS: Biosorption, activated sludge, biomass, heavy metal, immobilization, kinetic, isotherm.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, gerek teorik ve gerekse deneysel çalışmalarda yön gösteren ve yardımlarını esirgemeyen, tezimin her aşamasında gösterdiği yakın alaka sebebiyle tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Erol KESKİN'e ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Yrd. Doç. Dr. Süleyman MAZLUM'a şükranlarımı arz ederim.

Tez izleme komitesi toplantılarında, yaptığım çalışmaları okuyup değerlendiren ve özgün fikirleri ile bu çalışmaya katkıda bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Bülent TOPKAYA ve Doç. Dr. Abdullah SOFİYE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi esnasında sağladıkları katkılar dolayısıyla Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanlarına, tez çalışmalarım esnasında teorik ve deneysel aşamalarda ve yazım aşamasında desteğini hep hissettiğim ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Mustafa ECE'ye ve Burdur Sanayi ve Ticaret İl Müdürlüğü personellerine çok teşekkür ederim.

Aktif çamur biyomasının spektral analizlerinin yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Uzm. Kimyager Mustafa KARABOYACI ve Kimyager Aziz ŞENCAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve moral desteği veren sevgili eşim Semra KILIÇ' a, doğumu ile mutluluğumuzu bir kat daha arttıran sevgili kızım Elif KILIÇ'a, maddi ve manevi desteklerinden dolayı anne ve babama ve tüm yakın çevreme de çok teşekkür ederim.

Mehmet KILIÇ

SİMGELER DİZİNİ

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

k	: Thomas hız sabiti, ml/dk.mg
q ₀	: Adsorpsiyon kapasitesi, mg/l
v	: Yatağın besleme akış hızı, ml/cm ²
V	: Toplam hacim, ml
Q	: Debi, ml/dk
P _e	: Peclet sayısı
v _i	: Tabakalar arasındaki akışkanın hızı, cm/s
d _p	: Partikül çapı, mm
D _L	: Boyuna veya enine kesitte dispersiyon katsayısı, cm ² /s
L	: Adsorplayan madde yatağının derinliği, cm
x _e ² /r	: Kovalent indeksi
PS	: Polistiren
BM0	: Hiçbir ön işleme muameleye maruz bırakılmamış aktif çamur biyomasının IR spektrumu
BMI	: Asidik ortamda susuz metanol ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu
BMII	: Formaldehit ve formik asit ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu
BMIII	: Triethylfosfit ve 30 ml nitromethan ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu
BMIV	: Benzen ile Lipitlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın çekilen IR spektrumu
BMV	: Aseton ile Lipitlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın çekilen IR spektrumu
d/d	: devir/dakika
EPS	: Ekstra polimer substrat
k ₂	: 2. derece kinetik sabiti, g.mg ⁻¹ .saat ⁻¹
R ²	: Regrasyon katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Ağır metal iyonları ile mikroorganizmaların etkileşimi.....	7
Şekil 2.2	Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	14
Şekil 2.3	Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı.....	15
Şekil 2.4	Langmuir izotermi.....	17
Şekil 2.5	Freundlich izotermi.....	18
Şekil 2.6	BET izotermi.....	20
Şekil 2.7	Tutuklama Teknikleri.....	38
Şekil 4.1	Doğal halinde kurutulmuş biyomas ile kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları.....	55
Şekil 4.2	Doğal halinde kurutulmuş biyomas ile cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları.....	56
Şekil 4.3	Ön işlem yöntemlerinin kurşun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	60
Şekil 4.4	Ön işlem yöntemlerinin cıvanın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	60
Şekil 4.5	Kurşun ve cıvanın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine ön muamele yöntemlerinin etkisi.....	62
Şekil 4.6	Kurşun biyosorpsiyonunun pH değeri ile değişimi.....	65
Şekil 4.7	Cıva biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi.....	65
Şekil 4.8	Kurşun için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi.....	69
Şekil 4.9	Cıva için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi.....	69
Şekil 4.10	Kurşun için 1. derece kinetik grafiği.....	69
Şekil 4.11	Kurşun için 2. derece kinetik grafiği.....	70
Şekil 4.12	Cıva için 1. derece kinetik grafiği.....	71
Şekil 4.13	Cıva için 2. derece kinetik grafiği.....	71
Şekil 4.14	Kurşun kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	73
Şekil 4.15	Kurşun için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	73
Şekil 4.16	Kurşun için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	74
Şekil 4.17	Cıva kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	75
Şekil 4.18	Cıva için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	75
Şekil 4.19	Cıva için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim.....	76
Şekil 4.20	Başlangıç konsantrasyonunun kurşun kinetiğine etkisi.....	78

Şekil 4.21	Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece reaksiyon kinetiği	79
Şekil 4.22	Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği	79
Şekil 4.23	Başlangıç konsantrasyonunun cıva kinetiğine etkisi.....	80
Şekil 4.24	Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece reaksiyon kinetiği.	80
Şekil 4.25	Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği.....	81
Şekil 4.26	Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim (kurşun) .	85
Şekil 4.27	Kurşun biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanması.	85
Şekil 4.28	Kurşun biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması.....	85
Şekil 4.29	Cıva için biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim.	86
Şekil 4.30	Cıva biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.	86
Şekil 4.31	Cıva biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	87
Şekil 4.32	Kurşun ve cıvanın biyosorpsiyon kapasitesinin biyomas miktarları ile değişimi.	87
Şekil 4.33	Yıkama çözeltilerinin kurşun desorpsiyonuna etkisi.	91
Şekil 4.34	Yıkama çözeltilerinin cıva desorpsiyonuna etkisi.....	91
Şekil 4.35	Kurşun için desorpsiyon veriminin yıkama çözeltileri ile değişimi.	91
Şekil 4.36	Cıva için desorpsiyon veriminin yıkama çözeltileri ile değişimi.....	92
Şekil 4.37	Kurşun ve cıva desorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması.	92
Şekil 4.38	Rejenere edilen malzemenin kurşun için tekrar kullanımı.....	93
Şekil 4.39	Rejenere edilen malzemenin cıva için tekrar kullanımı.	94
Şekil 4.40	Kurşun biyosorpsiyonunda kolondan geçen çözelti ile konsantrasyondaki değişim.	103
Şekil 4.41	Cıva biyosorpsiyonunda kolondan geçen çözelti ile konsantrasyondaki değişim.	104
Şekil 4.42	Kurşun biyosorpsiyonunda çıkış pH değeri ve C_e/C_i nin toplam hacim/yatak hacmine oranı grafiği.....	106
Şekil 4.43	Cıvanın kolonda biyosorpsiyonu sırasında çıkış pH değerlerindeki değişim.	106

Şekil 4.44	Kurşun için doğrusallaştırılmış Thomas Kinetik Modeli.....	106
Şekil 4.45	Cıva için doğrusallaştırılmış Thomas Kinetik Modeli.....	107
Şekil 4.46	Kolonda kurşunun geri yıkanması sırasında geri yıkama çözeltisinde kurşun konsantrasyonunun değişimi.....	109
Şekil 4.47	Kolonda cıvanın geri yıkanması sırasında geri yıkama çözeltisinde cıva konsantrasyonunun değişimi.....	110
Şekil 4.48	Cıva ve kurşunun aynı anda çözeltide bulunması halinde biyosorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	112
Şekil 4.49	Kurşun ve cıvanın birlikte bulunduğu çözeltide cıvanın biosorbe edilebilme kapasitesindeki değişim.....	112
Şekil 4.50	Kurşun ve cıvanın aynı anda çözeltide olması halinde biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimi.....	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	R değerine göre adsorpsiyonun özelliği.....	16
Çizelge 4.1	Kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar	54
Çizelge 4.2	Cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar.....	55
Çizelge 4.3	Kurşun biyosorpsiyonu üzerine ön işlem yöntemlerinin etkisi.....	58
Çizelge 4.4	Cıva biyosorpsiyon kapasitesi üzerine ön işlem yöntemlerinin etkisi	59
Çizelge 4.5	Kurşun biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi	64
Çizelge 4.6	Cıva biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi	64
Çizelge 4.7	Kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler.....	68
Çizelge 4.8	Cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler.....	68
Çizelge 4.9	Kurşun ve cıva için 1. ve 2. derece kinetik model sabitleri ve regrasyon sayıları	71
Çizelge 4.10	Kurşun için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi.....	73
Çizelge 4.11	Kurşun için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim.....	74
Çizelge 4.12	Cıva için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi.....	75
Çizelge 4.13	Cıva için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim	76
Çizelge 4.14	Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan kinetik çalışmaları.....	78
Çizelge 4.15	Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişimi.	79
Çizelge 4.16	Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik çalışmaları...	80
Çizelge 4.17	Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişim.	81
Çizelge 4.18	Kurşun için yapılan izoterm testleri sonuçları.....	84
Çizelge 4.19	Cıva için yapılan izoterm çalışmaları sonuçları.....	86
Çizelge 4.20	Kurşun ve cıva için Langmuir ve Freundlich sabitleri.	87
Çizelge 4.21	Kurşun için yıkama işlemi sonuçları.	90
Çizelge 4.22	Cıva için yıkama işlemi sonuçları.	90

Çizelge 4.23	Saf su ve NaOH ile rejenerasyondan sonra biyomasın tekrar kullanımı sonucu kurşun biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim	93
Çizelge 4.24	Saf su ve NaOH ile rejenerasyondan sonra biyomasın tekrar kullanımı sonucu cıva biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim	93
Çizelge 4.25	Kurşun biyosorpsiyonu sırasında ortama yayılan toprak alkali metaller	96
Çizelge 4.26	Cıva biyosorpsiyonu esnasında yayılan toprak alkali metaller	96
Çizelge 4.27	Kurşun için giderim mekanizmasını belirleme çalışmaları sonuçları	99
Çizelge 4.28	Cıva için giderim mekanizmasını belirleme çalışmaları sonuçları.....	99
Çizelge 4.29	Tutuklu malzeme ile kurşun giderimi için yapılan kolon test çalışması sonuçları	101
Çizelge 4.30	Tutuklu malzeme ile cıva giderimi için yapılan kolon çalışması sonuçları	103
Çizelge 4.31	Kurşun ve cıva için kolon çalışması sonucu elde edilen Thomas sabitleri	107
Çizelge 4.32	Kurşunu biyosorbe etmiş kolonun geri yıkanması.....	108
Çizelge 4.33	Cıvayı biyosorbe etmiş kolonun geri yıkanması	109
Çizelge 4.34	Kurşun ve cıvanın beraber olduğu ortamda kurşun için biyosorpsiyon testi sonuçları	111
Çizelge 4.35	Kurşun ve cıvanın beraber olduğu ortamda cıva için biyosorpsiyon testi sonuçları.....	111

1. GİRİŞ

Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir derişim üzerinde sağlık için zararlıdır. Zehirlilik etkisine sahip maddeler düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere neden olabilirler. Eser miktarda bile sakıncalı olan bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, Pb, As, Be, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni, Se, T, Zn gibi elementler oluşturur.

Ağır metaller doğal sulara ve atıksularda bulunabilir. Endüstriyel atıksuların deşarj edildiği veya yatağından dolayı yüzeysel sulara ve yeraltı sularında ağır metallerin varlığı, bulunduğu ortama ve bu tip suları kullanan canlılara zehir etkisi yapabilir. Bunun yanı sıra ağır metaller, su canlılarının bünyelerinde birikirler. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla artırmaktadır. Bu yüzden ağır metal içeren endüstriyel atıksuların, alıcı ortamlara deşarjlarından önce arıtılması, ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması açısından önemlidir.

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

Kirletilmiş topraklarda kurşun, cıva, arsenik, krom, kadmiyum, bakır ve çinko en çok bulunan ağır metallerdir (Yarlagadda vd., 1995). Bu elementlerin bulunduğu topraktan yıkanması ve sanayileşme sonucu arıtılmadan deşarj edilen atıksular, bu ağır metalleri sucul ortamlarda da önemli hale getirmektedir (Atkinson v.d., 1998a). Japonya'da Minamata sahil kasabasında cıvadan etkilenmiş balıkların insanlar tarafından tüketilmesi sonucu pek çok insan değişik şekillerde metal zehirlenmesine

maruz kalmıştır. Bu dolaylı etki, ağır metal kirlenmesinin insanlar üzerine olan olumsuz etkisine dikkate değer bir örnektir (Beszedits, 1983). Kurşun, insanlar üzerinde akut ve kronik etkiler oluşturur. Özellikle kısa sürede insanların karaciğer ve midesinde, uzun sürede ise beyin ve böbrekleri hasara uğratar (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Bazı ağır metaller ise insan ve canlılar için nütriyent olarak gereklidir. Bu yüzden, pek çok ülke içme suyu standartlarını belirlemiş; içme suyu kaynaklarının kirlenmemesi içinde endüstriyel atıksuların deşarjı hususunda yönetmelikler geliştirmiştir. Ülkemizde de içme suyu ve atıksular için bu tip yönetmelikler geliştirilmiş olup içme suyu için hazırlanmış olan standart değerler EK 1A'da verilmiştir. Endüstriyel atıksuların deşarj standartları ise kurşun ve cıva için EK 1B'de özetlenmiştir. EK 1C'de ise ağır metallerin sulama suyunda mücadele edilebilir konsantrasyonları belirtilmiştir.

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

Konvansiyonel proseslere alternatif gibi görünen biyosorpsiyon üzerindeki çalışmalar, halen büyük ölçüde laboratuvar ölçeğinde sürdürülmektedir. Biyosorpsiyon, değişik biyolojik materyallerin metal bağlama kapasitesinden ve Vander-Waals kuvvetlerinden yararlanmayı esas alan bir prostedir. Alg, bakteri, mantar gibi organizmaların gerek kendilerinin ve gerekse katabolik ürünlerinin olası metal adsorplayıcıları olduğu tespit edilmiştir. Biosorpsiyon prosesinin ekonomik olabilmesi için, biyokütlenin üretilmesi yerine atık biyokütlelerden yararlanılması önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda atık biyokütlelerle biosorpsiyon çalışmalarına başlanmıştır olup literatürde saf kültürle yapılmış pek çok çalışma mevcuttur (EK 2) (Veglio ve Beolchini, 1997). Aktif çamur gibi karışık kültürlerin

biyosorpsiyon proseslerinde kullanımına ise son yıllarda başlanılmış ve bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada, mikroorganizma yönünden zengin bir içeriğe sahip olan aktif çamur biyosorbent olarak kullanılmış ve bu biyomasın atıksu ortamlarında ağır metal uzaklaştırma kapasitesi ile birlikte biyosorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda Isparta Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Biyolojik Havalandırma Havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır. Bu kapsamda yaşamsal faaliyetleri tamamen durdurulmuş aktif çamurun biyosorpsiyon kapasitesini ortaya koymak için yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- i. Aktif çamur ile gerçekleştirilen biosorpsiyon sürecinde denge zamanı, optimum pH, metal başlangıç konsantrasyonu, gerekli biyokütle miktarı, sıcaklık ve en uygun ön işlem metodunun belirlenmesi.
- ii. Belirlenen optimum sınırlar dahilinde kesikli işletimde kinetik çalışmaların yapılması ve elde edilen değerlerin literatürde verilen modellerle test edilmesi.
- iii. Belirlenen optimum sınırlar dahilinde izoterm çalışmalarının yapılması ve izoterm eğrilerinin oluşturulması ve bu sayede biosorpsiyon türünün belirlenmesi.
- iv. Metali adsorplamış biyokütleden metalin yıkanması ve yıkanan biyomasın tekrar kullanımı durumunda adsorpsiyon verimindeki değişikliklerin gözlenmesi.
- v. Literatürde verilen bilgiler doğrultusunda biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi.

- vi. Biyokütlenin kolonda kullanımını kolaylaştırmak için, biyokütleyi atık plastik ile tutuklama ve bu tutuklu malzemeyi filtre malzemesi gibi kullanarak kolon çalışmalarında biosorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmesi.
- vii. Kesikli işletimde kurşun ve cıvanın rekabetli biosorpsiyonunun test edilmesi.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Genel

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

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

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

Ağır metaller pek çok yolla mikroorganizmalar tarafından tutulabilirler. İlk aşamada ağır metal iyonları mikroorganizmanın dış yüzeyini teşkil eden hücre duvarı veya hücre zarında uygun bağlanma bölgelerinde bağlanarak tutulur. Bu pasif tutulma, biyolojik mekanizmadan bağımsızdır ve *biyosorpsiyon* olarak tanımlanır.

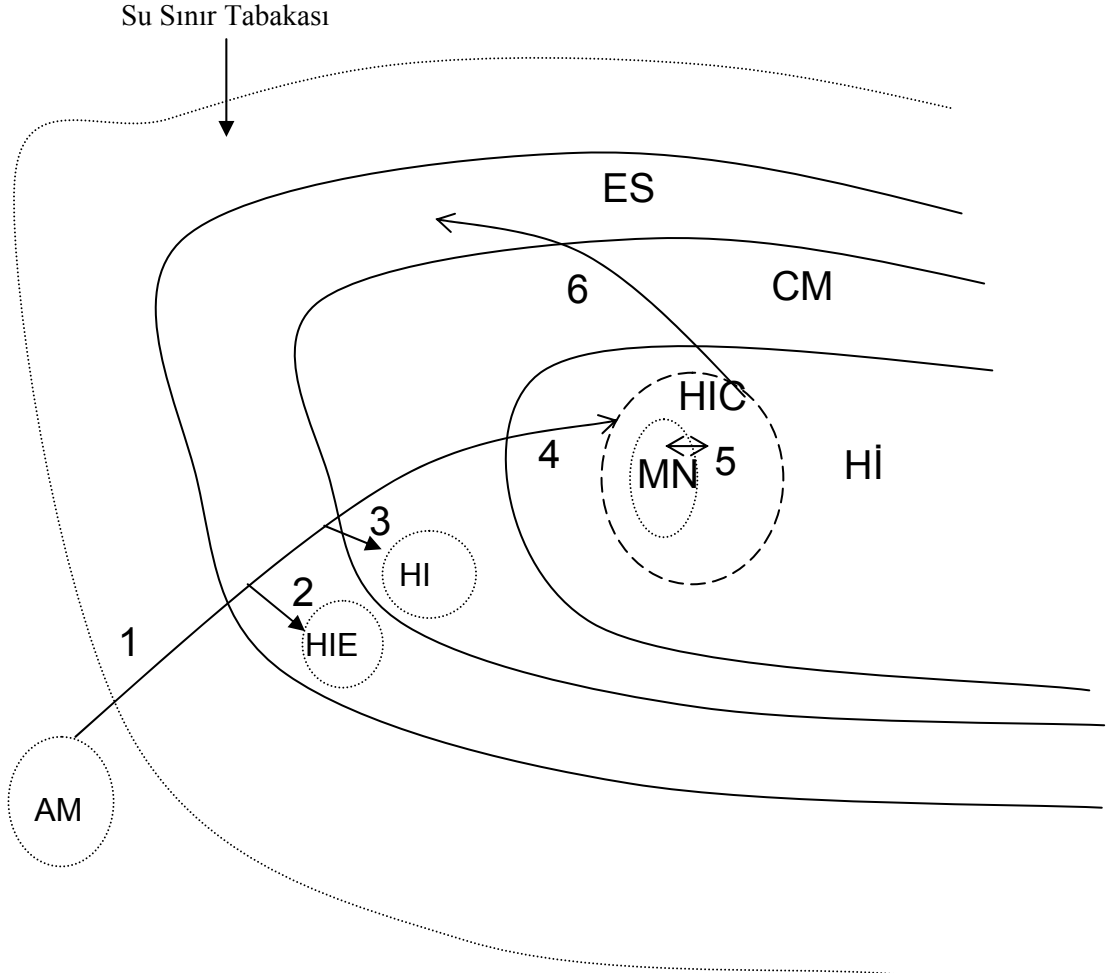
Biyosorpsiyon biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen fiziko-kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşir

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

2.1.1. Ağır Metallerin Canlı Mikroorganizmalar İle Etkileşimi

Hücre yapısı üç temel kısımdan meydana gelir: Bunlar hücreyi çevreleyen hücre dışı besin maddeleri (ES), hücre zarı (HZ) ve hücre materyalidir (Hİ). Mikroorganizmalar bunun dışında hücreyi çevreleyen bir su sınır tabakasında sahiptir (Smith ve Vesilind, 1995). Şekil 2.1. ağır metal iyonlarıyla mikroorganizmanın etkileşimi gösterilmektedir. Şekil 2. 1’de, 1. yol ağır metal iyonunun mikroorganizmaya doğru ilk hareketini gösterir. Su sınır tabakasını geçen ağır metal, hücre dışı besin maddeleri ile etkileşecektir. 2. yol hücre dışı besin maddeleri tarafından alıkonulan ağır metalleri göstermektedir. Ağır metallerin hücre dışı besin maddeleri ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks bileşikler çökelerek mikroorganizmanın etrafından uzaklaşır. Bunlar HIE ile sembolize edilmiştir. hücre dışı besin maddelerinden geçen metal iyonları hücre zarı ile etkileşir. Bu etkileşim sonucu hücre yüzeyinde tutulan ağır metal ile hücre zarı etkileşimi HI ile temsil edilmektedir (3. yol). Karboksil, hidroksil, fosfat, amin ve amid gibi yüklü fonksiyonel gruplar hücre yüzeyi üzerinde ve hücre dışı besin maddeleri tarafından ağır metal iyonlarının tutulmasında önemli rol oynar (Gadd, 1988). Metal iyonlarının biyosorpsiyonu hücre dışı tutulma olan HI ve HIE yi içerir (Shumate ve Strandberg, 1985). Hücre içeriği tarafından ağır metallerin tutulması HIC ile belirtilir (4. yol). Hücre zarından içeriye geçen ağır metaller ya hücre metabolizmasında kullanılır yada hücre içinde bağlara tutunarak kompleks yapıda yer alırlar. 5. yol HIC ve MN (hücrenin metabolik olarak ihtiyaç duyduğu ağır metal miktarını temsil etmektedir) arasında metal iyonlarının

dönüşümünü göstermektedir. Bir mikroorganizmanın elektronegatifliğindeki dengesizliğe, hücre materyali tarafından tutulan metaller sebebiyet verebilir. Hücre, potasyum veya hidrojen iyonlarını bünyesinden dışarıya atarak bu dengesizliği ortadan kaldırmaya çalışır. Bu durum şekil 2.1’de 6. yol ile gösterilmektedir.



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

Şekil 2.4’de AM(s); Ağır Metalleri, HIE; ES de alıkonan metalleri, HIM; Hücre zarının ile metallerin etkileşimini, HIC; Hücre materyali ile metallerin etkileşimini, Hİ; Hücre materyali, MN; mikrobiyal metabolizma için gerekli ağır metal, EPS; hücre dışı besin maddeleri, HZ; hücre zarını temsil etmektedir (Fuhrmann ve Rothstein, 1968).

2.2. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Proseslerinin Teorisi

2.2.1. Adsorpsiyon Teorisi

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

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

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

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

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında zayıf bağlayıcı kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup, moleküller arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorplayanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir süreçtir.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile gerçekleşir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda ilave ek bir enerji gerekebilir (Smith, 1981).

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

- Film Difüzyonu: Adsorplayan (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayanın yüzeyine yayılımı.
- Por Difüzyonu: Adsorplananın molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer değişkenlere bağlı olarak adsorplayanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru yayılım (Ersoy, 2000).

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

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorplananın adsorplayanın yüzeyi üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması söz konusudur. Çözeltideki iyonlar ile adsorplayanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Adsorplayanın yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik durumuna bağlı olarak fonksiyonel gruplar barındırırlar ($\cong\text{M-OH}$, $\cong\text{M-OH}_2^+$, $\cong\text{M-O}^-$ vb.). Çözelti fazında bulunan adsorplanan, katı faz yüzeyinde bulunan bu fonksiyonel gruplar üzerinde tutulur.

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

- Langmuir izoterminin bir uygulamasıdır
- Kompleksleşme reaksiyonlarında kütlenin korunumu kanunları uygulanabilir
- Aktiviteler, konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişir.
- Fonksiyonel grupların bağlanmış olduğu adsorplayan moleküllerinin tutma kapasiteleri bellidir.
- Adsorpsiyon kinetiği genelde birinci derece kinetiğe uyar
- İlk aşamada reaksiyon hızı yüksektir; daha sonra yavaşça dengeye ulaşır
- Desorpsiyon, her zaman geri dönüşümlü olmayabilir (Beyhan, 2002)

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

2.2.1.1. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon gerçekleşirken, dinamik dengeye ulaşana kadar çözültide arta kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu azalır. Bir noktadan sonra adsorplayan yüzeyinde adsorplanan madde adsorpsiyonu devam etmez. Bu dengeye ulaşıncaya kadar geçen süreye denge süresi denir. Denge süresi deneysel çalışmalar ile belirlenir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir.

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.1$$

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

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3} t \quad 2.2$$

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

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \exp(-k_1 t) \quad 2.3$$

veya;

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad 2.4$$

şeklinde de düzenlenebilir.

Doğrusal durumlar için ise;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3} t \quad 2.5$$

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

Burada;

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

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

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

Lee vd. (1995), Namasivayam ve Yamuna (1995) ve Kapoor vd. (1999) ağır metal adsorpsiyon kinetik çalışmalarında denklem 2.5 te verilen modeli kullanmışlardır. Sonuçta çoğu durumlarda Lagergren modeli sabit zaman aralığı için düşük istatistiksel ilişki (korelasyon) ve yüksek hata vermiştir. (Ho ve McKay, 1999b).

İkinci derece reaksiyon hız eşitliği Ho vd. (1996) tarafından turba biyoması üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonu kinetik çalışmaları için geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Eşitlik 2.6'da verilen bu model Ho eşitliği olarak bilinir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e} + \frac{t}{q_e} \quad 2.6$$

Burada;

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

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

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

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

$$Q_t = K(t)^{1/2} \quad 2.7$$

Burada:

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

K : Adsorplayan malzemede bulunan gözenekler içine taşınım hız sabiti.

t : Metalin adsorplanma süresi, (saat).

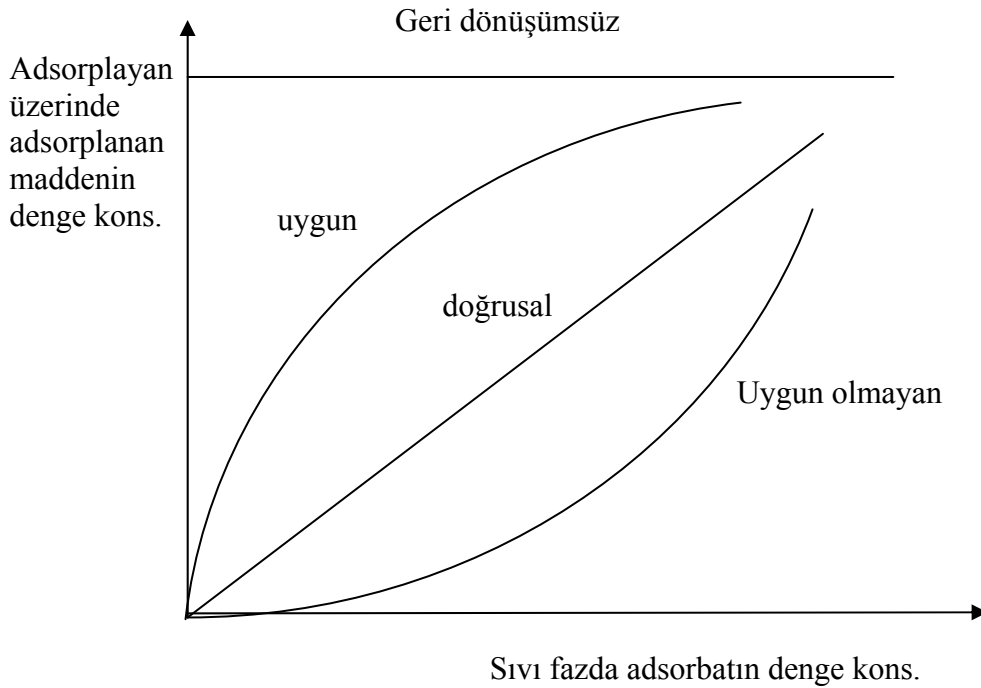
Eğer Q_t ye karşılık $(t)^{1/2}$ grafiğe aktarıldığında ve elde edilecek olan doğru orjinden geçmesi halinde, bu eşitlik uygulanabilir ve sistemde gözenekler içine taşınım olduğu söylenebilir (Weber ve Morris, 1982).

2.2.1.2.Adsorpsiyon İzotermi

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

bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır. Buna ikinci tip izoterm de denir.

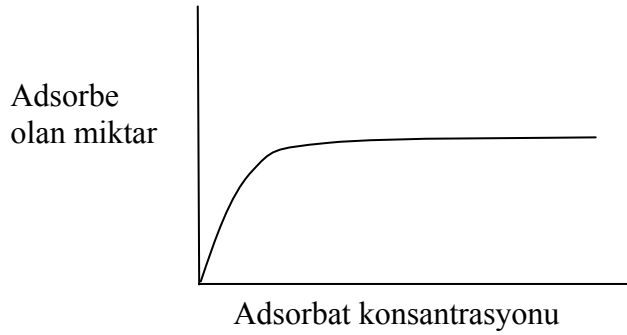
Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) modelleri proses mühendisliğinde en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).



Şekil 2.2. Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki

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

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



Şekil 2.3. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği ortaya koymuştur.

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{(1 + aC)} \quad 2.8$$

Burada;

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

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

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

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

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

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

Yukarıdaki eşitlik şu şekilde de düzenlenebilir;

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{(1+aC)}{abC} \quad (2.9)$$

veya

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC} \quad (2.10)$$

Langmuir modelinin uygulanmasında, Hall vd. (1966) b Langmuir sabitini açıklamak için ayırma faktörü olarak da bilinen R denge parametresini ortaya atmışlardır. R değerine göre adsorpsiyonun özelliği hakkında önemli bilgiler elde edilebileceğini göstermişlerdir. R değerleri tablo 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1. R değerine göre adsorpsiyonun özelliği

R değerleri	Adsorpsiyon hakkında bilgi
R>1	Uygun değil
R=1	Doğrusal
0<R<1	Uygun
R=0	Geri döngüsüz

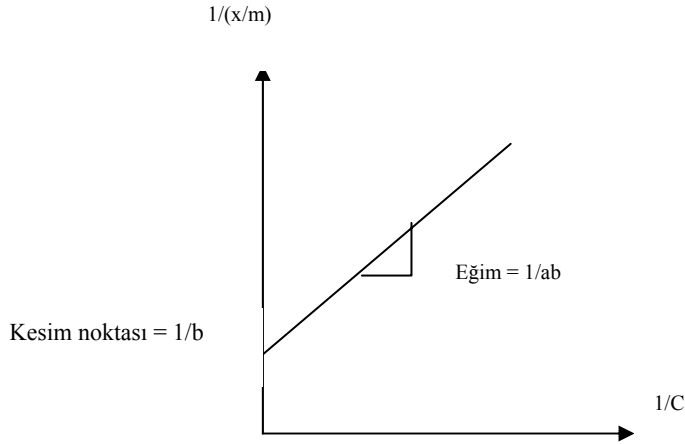
R ve b arasındaki ilişki şu şekildedir.

$$R = \frac{1}{1+bC_0} \quad 2.11$$

Burada C₀, mg/l olarak adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonudur.

Tablo 2.1 de sunulan R değerleri yardımı ile izotermin tipi belirlenebilir.

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



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

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

- Adsorplayan materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

Freundlich izotermi: Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik eşitlik geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi

üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir: diğer bir ifade ile farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{x}{m} = K_F C^{1/n} \quad 2.12$$

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

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

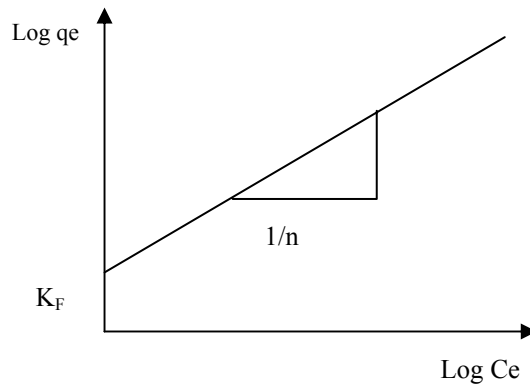
K_F , n: Freundlich izotermi sabiti.

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

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

$$\log \frac{x}{m} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C \quad 2.13$$

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



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

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

$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s - C)[1 + (A-1)C/C_s]} \quad 2.14$$

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

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

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

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

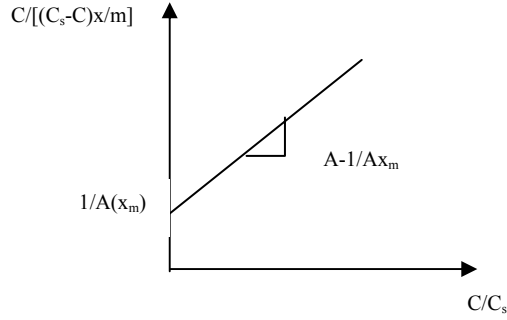
x_m : birinci tabakayı tam olarak oluşturmak için adsorbe olan madde miktarı, (mg/g veya mol/g).

C_s çözültideki adsorblanan maddenin doygunluk konsantrasyonu, (mg/l veya mol/l).

2.14 eşitliği aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{Ax_m} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (2.15)$$

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



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

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

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

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

2-16

Burada:

X: tutulan madde konsantrasyonu, mg/l.

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

β : sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit.

ϵ : Polayni potansiyeli.

Polayni potansiyeli, ϵ , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\epsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad 2-17$$

Burada;

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

T: Mutlak sıcaklık, (°K).

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

$$E_s = -2 \beta^{-1/2} \quad 2-18$$

Burada:

E_s : sorpsiyon enerjisi, kJ/mol.

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

Diğer izoterm modelleri: Daha önce bahsedilen modeller kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılır. Kesikli işletilen sistemler genelde atıksuyun akış hızının veya debisinin küçük olduğu durumlarda kullanılır. Akış hızı büyük olduğu durumlarda sürekli akışlı adsorpsiyon sistemleri, kesikli sistemlerden daha uygundur ve daha yaygın olarak kullanılır. Bir adsorplayan madde üzerinde bir adsorplanan maddenin birikim hızı veya zamana karşı konsantrasyon değişimi sürekli akışlı bir

adsorpsiyon tasarımında gereklidir. Tasarıma yardımcı olabilmek amacı ile pek çok matematiksel model, zaman ve konsantrasyon profilini açıklamak için geliştirilmiştir. Bu modellerden en yaygın kullanılanları Bohart, Adams ve Thomas modelidir. Bohart, Adams modeli aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \ln\left(e^{k \cdot q_0 \cdot \frac{x}{v}} - 1\right) - k C_0 t \quad 2-19$$

Eğer $(e^{k \cdot q_0 \cdot \frac{x}{v}} - 1) \gg 1$ ise Eşitlik 2-19. aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = k \cdot q_0 \cdot \frac{x}{v} - k C_0 t \quad 2-20$$

C_0 : çözünen maddenin başlangıç konsantrasyonu, (mg/l).

C_e : çözünen maddenin çıkış konsantrasyonu, (mg/l).

k : hız sabiti, (ml/dk.mg).

q_0 : adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g).

x : yatağın derinliği, (cm).

v : Yatağın besleme akış hızı, (ml/cm²).

t : işletme şartlarında prosesin işletimde kalma süresi, (saat).

kap hacmi $V = Q \cdot t$, debi $Q = A \cdot v$ ve adsorbentin kütlesi $M(g) = A \cdot x$ (A; yatağın kesit alanı) olduğundan Bohart-Adams eşitliği aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{k \cdot q_0 \cdot A \cdot x}{v \cdot A} - \frac{V}{Q \cdot k \cdot C_0} = \frac{k \cdot q_0 \cdot M}{Q} - \frac{k \cdot C_0}{Q} V \quad 2-21$$

veya

$$t = \frac{q_0 x}{C_0 v} - \frac{1}{C_0 k} \ln \left(\frac{C_0}{C_e} - 1 \right) \quad 2-22$$

Thomas tarafından geliştirilen model ise Eşitlik 2-23. de verilmiştir (Reynolds ve Richards, |1996|).

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{k}{Q(q_0 m - C_0 V)} \right)} \quad 2-23$$

Burada:

C_e : çıkış konsantrasyonu, (mg/l).

C_0 : giriş konsantrasyonu, (mg/l).

k : Thomas hız sabiti, (l.dk.mg).

q_0 : adsorplanan maddenin adsorplayan maddedeki maksimum konsantrasyonu, (mg/g).

m : adsorplayan maddenin kütlesi, (mg).

V : toplam hacim, (ml).

Q : debi, (ml/dk).

Thomas modeli doğrusal biçimde aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_e} - 1 \right) = \frac{k q_0 m}{Q} - \frac{k C_0}{Q} V \quad 2-24$$

Doğrusallaştırılmış Thomas eşitliğinin (Eşitlik 2-24) Bohart Adams Modeli (Eşitlik 2-21) ile aynı olduğu görülür. Bu eşitlikten faydalanılarak kırılma noktası verilerinin

kullanımı ile tam ölçekli adsorpsiyon kolonunun tasarımında q_0 ve k sabitleri hesaplanabilir.

Bir kolon prosesinde akışkanın dispersiyon etkileri Peclet sayısı ve kolon uzunluğunun partikül çapına oranı ile belirlenir (Volesky ve Prasetyo, 1994). Levenspiel 1972, partikül Peclet sayısının aşağıdaki gibi ifade edilebileceğini belirtmiştir.

$$P_e = \frac{v_i d_p}{D_L} \quad 2-25$$

Burada;

P_e : Peclet sayısı (birimsiz).

v_i : tabakalar arasındaki akışkanın hızı, cm/s.

d_p : partikül çapı, mm veya cm.

D_L : boyuna veya enine kesitte dispersiyon katsayısı, cm^2/s .

Bir kolon için Peclet sayısı yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilebilir (Liu ve Weber, 1981).

$$P_e = \frac{L}{2d_p} \quad 2-26$$

Burada:

L : adsorplayan madde yatağının derinliği, cm.

Dispersiyon etkileri genelde uzun ve sabit yataklı kolonlar için ihmal edilebilir (Weber ve Crittenden, 1975). Hill (1977), kolon uzunluğunun partikül çapına oranı 100 veya daha az olduğunda dispersiyon etkilerinin göz önüne alınması gerektiğini ifade etmiştir.

2.2.2. Biyosorpsiyon Teorisi ve Mekanizmaları

Biyosorpsiyon prosesinin mekanizmaları iyon değişimi, jelatinleşme, koordinasyon, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve mikropresipitasyondur. Bu mekanizmalar, biyomas metabolik olarak inaktif iken ve fiziko-kimyasal metotlarla öldürülmüş bile olsalar meydana gelir. Prosesin gerçekleşmesi için gerek aktif membran taşınım mekanizmasına ve gerekse metabolik bir enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Proseste fiziko-kimyasal süreçler baskındır (Guibal vd, 1992).

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

ölü *R. arrhizus* ile toryum ve uranyumun biyosorpsiyonunda denge durumuna hızlı bir şekilde ulaşılmasında yüzeyde bağlanmanın önemli bir paya sahip olduğunu açıklamışlardır. Huang vd. (1990) bir ölü *Saccaromyces cerevisiae* maya türü üzerinde bakır biyosorpsiyonunu yüzeysel bağlanma ile gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Aynı hücrenin canlısı kullanılarak kurşun ve kadmiyumun biyosorpsiyonunun ise yüzeyde tutulma ile gerçekleştiğini gözlemişlerdir.

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

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

inorganik grupların iyonlaşması sonucu negatif yüke sahip olurlar. Bux ve Kassin (1994), metal iyonlarının biyosorpsiyonu için temel itici gücün biyomasın sahip olduğu net negatif yükü olduğunu ve daha yüksek elektronegatifliğe sahip biyomasın ağır metaller için daha cezbedici ve uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yüzden pH değerleri bu fonksiyonel grupların performansını etkilemektedir. *R. arrhizus* ile metal tutma çalışmalarında Tobin vd. (1984) pH değerlerinin 4 olması halinde aminlerin pozitif yüklü ve metal iyonları ile etkileşmediklerini gözlemişlerdir. pH 3'ün üzerinde olduğunda çoğu fosfat ve karboksilat grupları negatif yüklüdür. Bu gruplar pH 3'ün üzerinde olduğunda metal bağlamaya katkı sağlarlar. Hidroksil ve amin grupları, metal iyonları ile zayıf bağlar yaparlar ve zayıf bazlardır (Zhang vd, 1998).

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

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

2.2.2.1. Metal İyonlarının Aktif Olmayan veya Ölü Biyomas Tarafından Biyosorpsiyonu

Ağır metallerin biyosorpsiyonu ölü ve canlı biyolojik kütlelerin her ikisi ile de gerçekleştirilebilir. Ek 2 değişik mikroorganizmaların ağır metalleri tutma kapasitesini göstermektedir. Bir biyokütle bir metali tutması durumunda, sürecin hangi işletim koşullarında ve ön işlemden geçirme sonucu gerçekleştiği belirtilmelidir (Veglio ve Beolchini, 1997).

Belirli tipteki mikrobiyal kütle, fiziksel veya kimyasal metotlar ile metabolik olarak aktif olmayan hale getirilse hatta hayatsal faaliyetleri durdurulsa bile ağır metalleri pasif olarak bağlayabilir veya biriktirebilir. Aktif olmayan veya ölü mikroorganizmalar kolay depolanabilir ve ağır metallerin toksik etkisinden etkilenmezler. Bu mikrobiyal kütle patojenik türleri ihtiva etse bile, hayatsal faaliyetleri durdurulduğu için sağlığa olabilecek olumsuz etkileri ortadan kaldırılmış olur. Bunun yanı sıra ilave nütriye ihtiyacı duymayacaklar ve kullanıldıkları prosesin kontrolü daha kolay olacaktır. Ölü veya aktif olmayan biyolojik kütle kullanıldığı biyosorpsiyon prosesleri kolayca yenilenebilmekte ve bu mikrobiyal materyal tekrar tekrar kullanılabilir. Ayrıca bazı durumlarda yüksek tutma kapasitesine sahip olurlar. Tüm bu avantajlarından dolayı, ölü veya aktif olmayan hale getirilmiş biyolojik kütle ağır metalleri çözeltilerden uzaklaştırmak, geri kazanmak ve konsantre hale getirmek için yüksek kapasiteli biyosorbent olarak değerlendirilirler (Brady vd, 1994a).

Mameri vd. (1999), kesikli bir kaptaki *Streptomyces rimosus* türünün çinkoyu biyosorbe edebilme kapasitesini araştırmışlardır. İlk önce biyomas 60 °C'de 2 saat süre ile kurutulmuş ve sonuçta biyosorpsiyon dengesi 30 mg Zn/g biyomas olarak gözlenmiştir. Isı ile muamele edilmiş biyoması NaOH ile ek bir muameleye tutarak yapmış oldukları biyosorpsiyon çalışmalarında ise biyosorpsiyon dengesini 80 mg Zn²⁺/g olarak belirlemişlerdir. Aktif olmayan *Rhizopus arrhizus* türünün farklı metal iyonlarını adsorpladığı gözlenmiştir. Yakaladığı katyonlar La, Mn, Cu, Zn, Cd, Ba, Hg, Pb, U, ve Ag'dir. Bu katyonların tutulma miktarının iyonik çapa doğrudan

bağımlı olduğu gözlenmiştir (Tobin vd, 1984). Huang vd. (1988), ölü mantar biyomasının kadmiyum tutma kapasitesinin, canlı mantarla aynı olduğunu ortaya koymuştur. Ross ve Townsley (1986), ölü *P.spinulosum* ve *A. niger* türlerinin çinko, kurşun ve bakırı tuttuğunu gözlemlemişlerdir. Bir fermentasyon endüstrisinden yan ürün olarak elde edilen ölü *Rhizopus nigricans* türünün kurşunun giderimi için etkin bir adsorplayıcı olduğunu görülmüştür (Zhang vd, 1998). (Senthilkumaar vd., 2000), bir meyve suyu fabrikasının portakal, elma ve ananas posalarının karışımından oluşan atıklarını Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metallerini çözültiden gidermek için çalışmalar yapmışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu her bir iyon için 20 mg/l olan bu çözültülerde en yüksek giderim verimi pH 4 de gerçekleşmiştir. Bu pH değerinde elde edilen giderim değeri Hg^{2+} için %79, Pb^{2+} için %84, Cd^{2+} için %80, Cu^{2+} için %87, Zn^{2+} için %83 ve Ni^{2+} için %80 olarak tespit edildi.

Tobin ve Roux (1998) bir deri sanayi atıksuyundan krom gidermek için atık *Mucor meih* biyomasını kullanmışlar ve pH 4 ve 2 değerlerinde sorpsiyon seviyesini 0.7 ve 1.15 mmol/g olarak gözlemişlerdir. Bu değerlerin deri endüstrisi atıksuyundan krom gideriminde ticari güçlü asidik iyon değiştirme reçinelerinin kullanılması ile elde edilen değere çok yakın olduğunu ifade etmişlerdir. Isı ve ethanol ile muamele edilen *Saccharomyces cerevisia* maya türünün, bakır gibi ağır metalleri adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Huang vd, 1990). Fourest vd. (1994), *Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* ve *Penicillium chrysogenum* gibi ölü biyomasın Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Ag^{2+} metal iyonlarına karşı bir yatkınlığının olduğu ve kurşun için maksimum sorpsiyon kapasitesinin 200 mg/g olduğunu ifade etmişlerdir.

Aksu ve Akpınar (2000) kesikli işletilen bir sistemde kuru aerobik çamur ile Ni^{2+} iyonunu biyosorplama çalışmaları yapmışlar ve 168 mg/g lık bir denge konsantrasyonu gözlemişlerdir. Aynı araştırmacılar krom giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada anaerobik bakteri hücrelerinin Cr^{6+} tutma kapasitesinin yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Norton vd. (2004), belt filtreden çıkan çamur ile çinko giderimini test etmişler ve 36.8 mg/g biyomas lık biyosorpsiyon kapasitesi gözlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada optimum pH değerini 4 olarak belirlemişler ve

karboksil fonksiyonel grubunun etkin rol oynadığını tespit etmişlerdir. Liu vd (2002), aerobik granüler çamur ile yapmış oldukları Cd^{2+} biyosorpsiyonunda maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 566 mg/g biyomas olarak belirlemişlerdir. Arıca vd (2003), civayı sulu ortamdan uzaklaştırma çalışmaları için ölü *Tarameetes versicolor* ve *Pleurotus-satur-caju* türlerini kullanmışlar ve biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0.383 mmol Hg^{2+} /g biyomas, 0.660 mmol Hg^{2+} /g biyomas olarak bulmuşlardır. Biyosorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli sürenin 1 saat mertebesinde olduğunu ve biyosorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izotermine çok iyi uyduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada biyosorpsiyon prosesi, 15-45 °C aralığında etkilenmemiş ve maksimum adsorpsiyon pH 4-6 aralığında gerçekleşmiştir.

Tsezos vd. (1982a, b), ölü *R.Arrhizus* ile toryum ve uranyum biyosorpsiyonunun 1 dakika içinde dengeye ulaştığını gözlemişlerdir. Kiff ve Little (1986) *A. oryzae* türü ile kadmiyum biyosorpsiyonunun %90'ının 10 dakika içinde gerçekleştiğini ve dengeye 1 saatte ulaşıldığını deneysel olarak ortaya koymuşlardır. *A. niger* ile kadmiyum ve kurşunun biyosorpsiyonu pH 4.5 ve 6'da 5 saatte dengeye ulaşmıştır. Bakır için aynı pH değerlerinde dengeye 6 saatte ulaşılmıştır. Ortamda nikel olması durumunda pH 5.6 ve 7 de 8 saatte dengeye ulaşılmıştır (Kapoor vd, 1999). *Rhizopus nigricans* ile kurşunun biyosorpsiyonunda 2 saatten az bir sürede dengeye ulaşılmış, ilk 20 dakikada çok hızlı bir biyosorpsiyon gerçekleşmiştir (Zhang vd, 1998).

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

Tobin ve Roux (1998), *Mucor meih*i ile krom biyosorpsiyonunda Langmuir modelini kullandıklarında biyosorpsiyon verileri doğrusal olmayan bir grafik meydana getirmiştir. Grafiğin doğrusal olmaması, çok tabaka içeren, interaktif veya çoklu bağlanma bölgesi veya bu olayların kombinasyonunu içeren kompleks bir adsorpsiyon prosesinin göstergesidir. Kapoor vd. (1999), *A. niger* ile yapmış

oldukları çalışmada belli pH aralığında biyoması sodyum hidroksitle muamele etmişler ve bu biyomasla kurşun ve kadmiyumun biyosorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Biyosorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile açıklanabilmiştir. Zhang vd. (1998), ölü *Rhizopus nigricans* tarafından kurşunun biyosorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich izotermi ile izah etmişlerdir. *A. oryzae* üzerinde kadmiyumun biyosorpsiyonunda Freundlich modelinin Langmuir modelinden daha iyi korelasyon verdiğini ortaya koymuşlardır.

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

2.2.2.2. Biyomasın Ön İşlemden Geçirilerek (Şartlandırılarak) Kullanılması

Ön işlemden geçirilmemiş biyomas ağır metal gideriminde etkin olmayabilir (Huang ve Huang, 1996). Biyoması fiziksel ve kimyasal yolla ön işlemden geçirme biyomasın biyosorpsiyon kapasitesini arttırılabilir (Galun vd, 1983).

Isı ile ön işlemden geçirme bazı yüzey aktif maddelerin tutulmasına sebep olabilir. Aynı zamanda hücre içi tutulma kabiliyetini azaltabilir (Huang vd, 1990). Bunun yanında gizli bağlama bölgelerini de ortaya çıkarabilir (Galun vd, 1983). *S. cerevisiae* gibi bazı mantar türleri için yapılan çalışmalarda ısı ile kurutma ve öğütmeden sonra ağır metalleri tutulma kapasitesinin arttığı görülmüştür (Kuyucak ve Volesky, 1988).

Galun vd. (1987), alkali çözeltiler ile muamele edilen biyomasın metal bağlama kabiliyetinin arttığını ifade etmişlerdir. Sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, alkali deterjanlar ve diğer alkali çözeltiler ile yapılan ön işlemler mikroorganizmanın hücre duvarında yırtılmaya yol açar ve metal bağlama için ek fonksiyonel grupları ortaya çıkarır. Kalıntı alkalinite, bazı metallerin hidrolizine sebebiyet verebilir. Böylelikle

de biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde bir artış ortaya çıkar (Brierley, 1990). Alkali muamele, gizli reaktif bölge olan proteinler ve lipitleri uzaklaştırır ve biyomasın çürümesine sebebiyet veren otolitik enzimleri yok eder (McGahren vd, 1984). *Aspergillus niger* türünün sodyum hidroksitle muamelesi sonucu yapılan biyosorpsiyonda kurşun, kadmiyum ve bakırın sorpsiyonu canlı hücre ile karşılaştırıldığında daha yüksektir; ancak nikel için bir artış söz konusu değildir (Kapoor ve Viraraghavan, 1998b). Alkali muameleye tabi tutulan *Garnoderma lucidum* ile bakır tutulması alkali muamele yapılmadan yapılan bakır sorpsiyonundan fazladır. Bunun sebebi de alkali işlemde sonra difizyon engellerinin azalması veya belirli bağlama grupları ortaya çıkmasıdır (Matheickal vd, 1991). *Penicillium* türlerini içeren biyomas ile metallerin biyosorpsiyonu sırasında biyomasın ön işlemde geçirilmesi biyosorpsiyon kabiliyetini artırır (Galun vd, 1987). Brady vd. (1994a) *S. cerevisiae* türünü sıcak alkali çözelti ile muamele etmişler ve granüler biyomasın, metal iyonlarını yüksek miktarda adsorplama kabiliyetine sahip olduğunu gözlemişlerdir. Metalleri adsorplamada seçicilik ise $Cu > Cr$ ve $Cu > Pb > Ni$ şeklinde gerçekleşmiştir. Zhang vd. (1998), *Rhizopus nigricans* üzerinde kurşun biyosorpsiyonunu kitin monomerlerinin serbest amino grupları ile olduğunu düşünmüşlerdir. Sodyum hidroksitle ön işlemde geçirmenin, kitin monomerlerindeki amino gruplarında bulunan asetil gruplarını hidrolize ettiğini ve bu durumun biyosorpsiyon kapasitesinde artışa yol açtığını ortaya koymuşlardır.

S.cerevisiae gibi bazı mantar türlerinin alkali çözeltilerle muamelesi sonucu granül ürün elde etmek mümkündür. Böylece biyoması tutuklamak için ayrı bir işleme gerek kalmaz. Daha öncede bahsedildiği gibi granül hale getirilmiş biyoması kullanmak daha kolaydır (Brady vd, 1994a).

Ross ve Townsley (1986), deterjanla *Penicillium spinulosum* türünü ön işlemde geçirerek biyomasın bakırı biosorbe etme kapasitesini oldukça arttırmışlar ve bu muamele yöntemi ile kadmiyumun adsorplanma kapasitesinde de bir miktar artış olduğunu gözlemiştir. Kapoor ve Viraraghavan (1998b), canlı biyomasla karşılaştırıldığında, deterjanla *Aspergillus niger* in muamelesinden sonra, Pb, Cd ve Cu'nun biyosorpsiyonunun arttığını ifade etmişlerdir.

Asit ile *Penicillium* türlerinin ön işlemden geçirilmesi sonucu elde edilen biyomas biyosorpsiyonda seçici davranır. Nikelin tutulması üzerine bir etkisi olmaz; bakır ve çinko üzerine sınırlı bir etkisi vardır. Kadmiyumun biyosorpsiyonu üzerine ise olumlu etkisi söz konusudur (Gallun vd, 1987). Huang ve Huang (1996), *Aspergillus oryzae* nin asit ile yıkanması sonucu elde edilen materyalin, tüm pH aralıklarında diğer ön muamele metotlarından daha etkin bir şekilde biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığını ortaya koymuşlardır. Asit ile ön işlemden geçirme bazı mikroorganizmaların dış yüzeylerindeki polisakkarit bileşiklerini çözerek ek bağlama bölgeleri oluşturulmuş olabilir. Buna rağmen Kapoor ve Viraraghavan (1998b), *A. niger*' in asit ile ön işlemden geçirilmesiyle yapılan biyosorpsiyon çalışması sonucunda kurşun, kadmiyum, nikel ve çinkonun biosorplanmasında önemli düşüşler gözlemlenmiştir.

Galun vd. (1983), alkol, formaldehit ve dimetil sülfoksitin *P. digitatum* muamelesinde kullanımının U^{+6} 'nın giderimini önemli ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir. *Penicillium* biyomasının dimetil sülfoksit ile ön işlemden geçirilmesi biyosorpsiyon kapasitesini artırırken, formaldehit artırmamıştır (Galun vd, 1987). *Aspergillus niger*, dimetil sülfoksit ile ve formaldehit ile ön işlemden geçirildiğinde kurşun, kadmiyum ve bakır için canlı hücre ile mukayese edildiği zaman daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir (Kapoor ve Viraraghavan, 1998 b).

Tüm bunların yanı sıra Huang ve Huang (1996), *A. oryzae*'nin kadmiyumu biyosorplaması çalışmalarında soğukta kurutma, otoklavda bekletme, KOH, formaldehit ve etanol gibi fiziko-kimyasal muamelelerin hiçbir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Aşağıda biyomasın ön muamelesinde kullanılan bazı metotlar özetlenmiştir.

— doğal halde kurutma

— otoklavda 121 °C ve 18 psi de 30 dakika bekletme ve daha sonra fırında 60 °C de 12 saat bekletme

- 0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma
- 0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma, otoklavda 121 °C ve 18 psi de 30 dakika bekletme ve daha sonra etüvde 60 °C de 12 saat bekletme
- 0.1 N sodyum karbonat çözeltisine maruz bırakma
- 0.1 N sodyum bikarbonat çözeltisine maruz bırakma
- 200 ml hacimde %50 lik dimetilsülfoksit çözeltisinde 15 dakika kaynatma
- 500 ml suyun içine 2.5 gr ticari deterjan koyarak biyoması bu çözeltinin içinde 15 dakika kaynatma
- hacimce %10'luk 500 ml asetik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma
- hacimce %10'luk 500 ml derişik fosforik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma
- 500 ml %10'luk 2 N amonyum persülfat çözeltisi ile 15 dakika kaynatma (Kapoor ve Viraraghavan, 1997)

Bazı ön muameleler biyomas kütlelerinde bir azalmaya sebebiyet verebilir. Kapoor vd. (1999), sodyum hidroksit ile *A. niger* in muamelesi sonucu yaklaşık %26 lık bir ağırlık kaybının olduğunu belirlemişlerdir. Sodyum hidroksit ile *Sarrgassum fluitans*'ın muamelesi sonucu ise %39'lara varan bir ağırlık kaybının meydana geldiği gözlemlenmiştir (Fourest ve Volesky, 1996).

2.2.2.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Çözeltinin pH'sı metallerin biyosorpsiyonunu etkiler (Huang ve Huang, 1996). Guibal vd. (1992) tarafından yapılan *Mucor miehei* ile uranyum biyosorpsiyonu çalışmasında pH'nın hücre duvarları veya metallerin kimyasal yapıları üzerinde etkili olduğunu gözlemişlerdir. *Genoderma lucidum*'un pH'6 daki biyosorpsiyon kapasitesi pH 4'deki kapasitesinden çok daha yüksektir (Matheickal vd, 1991). Tsezos ve Volesky (1981), çözeltinin pH'sının metal iyonları ve hidronyum iyonları arasında bağlanma bölgelerinde rekabet etmelerinden dolayı metal tutulmasının azaltacağını düşünmüşlerdir. Kiff ve Little (1986), pH'daki artış ile *A. oryzae* üzerinde kadmiyumun biyosorpsiyonunun arttığını ortaya çıkarmışlardır. Lewis ve Kiff (1988)'in *Rhizopus arrhizus* kullanarak yapmış oldukları deneysel çalışmada asidik pH değerinde, düşük sıcaklık ve rekabet eden iyonların varlığında biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda optimum pH değerinin 6 ila 9 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. *Penicillium digitatum* ile Pb, Cd, Zn ve Ni biyosorpsiyonunda pH'a duyarlılığın yüksek olduğu gözlenmiş ve pH 3'ün altına düştüğü zaman biyosorpsiyon süreci şiddetli bir şekilde inhibisyona uğramıştır (Galun vd, 1987). Brady vd. (1994a), *Saccharomyces cerevisiae* ile çinkonun biyosorpsiyonunda optimum pH değerini 7.5 olarak bulmuşlardır. Bunun yanı sıra pH 4'ün üzerinde de biyosorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Ross ve Townsley (1986), *P. spinulosum* ile bakır gideriminin düşük pH değerlerinde azaldığını belirtmiştir. *Rhizopus nigricans* ın biyosorpsiyon kapasitesi pH 3'ün altında önemli derecede azalır. Bunu yanı sıra pH 6'nın üzerinde kurşunu tutma kapasitesi yüksektir, ancak yüksek pH değerlerinde kurşun hidroksit oluşur ve böylelikle kurşun suda hidroksitler ile bileşik yaparak çökelmeye başlar. Bu süreç biyosorpsiyonu olumsuz yönde etkiler (Zhang vd, 1998). Tobin ve Roux (1998), *Mucor meihi* ile kromu giderme sırasında başlangıç pH değerinin 5.5 ve 7 değerlerinde çökelmenin etkin olduğunu belirtmişlerdir.

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

- Biyosorpsiyon temelde metal iyonları içeren atıksuları arıtmak için önerilen bir prosestir.
- 20-35 °C aralığında biyosorpsiyon performansı olumsuz yönde etkilenmez.
- Biyosorpsiyon prosesinde pH önemli bir etkiye sahiptir: pH metallerin çözünmesini, biyomas üzerindeki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkiler.
- Çözeltideki ağır metal konsantrasyonu biyosorpsiyon kapasitesini olumlu etkiler.
- Bazı durumlarda biyosorpsiyon seçici davranır. Bir metalin biyosorpsiyonla giderimine bir başka metalin mevcudiyeti etki edebilir. Örneğin *Rhizopus arrhizus* ile toryumun yakalanması sırasında çözeltide Fe^{++} ve Zn^{++} gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyonu yani toryumun yakalanmasını etkilemez. Öte yandan bazı bakteri, mantar ve mayaların biyomas olarak kullanılması sonucu uranyum tutulması sırasında çözeltide mangan, kobalt, bakır ve kadmiyum gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyon prosesi üzerinde bir olumsuzluğa sebebiyet vermez. Bunun yanı sıra *Rhizopus arrhizus* ile uranyumun yakalanması sırasında çözeltide Fe^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonların mevcudiyeti biyosorpsiyonu olumsuz etkiler.
- Organik maddelerin mevcudiyeti ve konsantrasyonu biyosorpsiyon prosesini etkileyebilir. Atıksuda proteinler, bakteriler veya tanin gibi organik maddeler kromun bağlanmasına neden olur (kompleks oluşturması). Örneğin *Saccaromyces cerevisiae* ile deri atıksuyundan kromun biyosorpsiyonla uzaklaştırılması bu yüzden verimli bir proses değildir. Fakat bazı biyosorbentler ile düşük organik yüklü atıksularda ağır metalleri biyosorbe etmek için biyosorpsiyon prosesi uygulanabilir (Veglio ve Beolchini, 1997).

2.2.2.4. Biyosorpsiyonda Biyomasın Tutuklanmasının Önemi ve Tutuklu Biyomasın Kullanılması

Küçük partikül çapı, düşük yoğunluk, biyomasın suda şişmesi, arıtılmış çözültiden biyomasın ayrılması ve metallerin geri yıkanmasındaki problemlerden dolayı ince taneli biyomasın kolon reaktörlerde kullanılması bazı zorluklar doğurur. Serbest hücreler filtre yatağını tıkar ve bu durumda basınçta önemli düşüslere sebebiyet verir. Tutuklu biyomas kolayca yenilenebilir ve adsorbe edilen metaller kolayca geri kazanılabilir. Bunların yanı sıra tutuklu biyomas sıvı fazdan çok kolay ayrılabilir. Bu yüzden endüstrilerde tutuklu veya granül halde kullanımı tercih edilmektedir. Tüm bu avantajlardan dolayı biyosorbentleri tutuklama işlemleri önem kazanmaktadır (Kapoor ve Viraraghavan, 1998a).

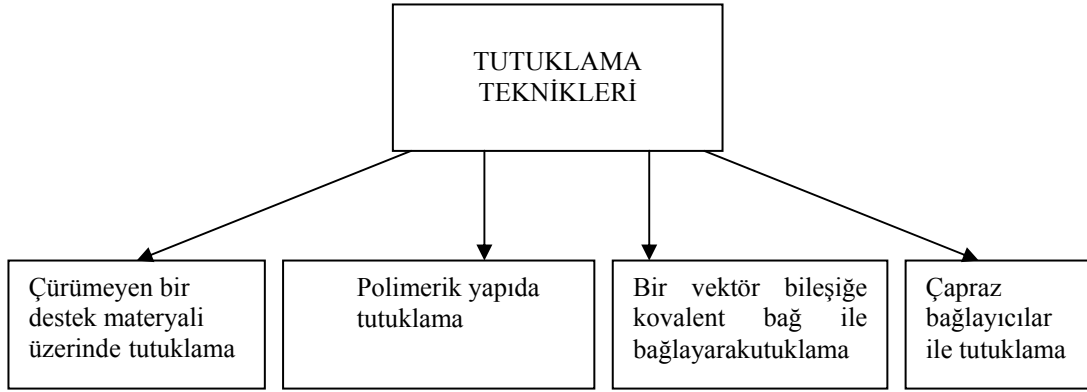
Brierley vd. (1990), biyoması tutuklayarak küresel tanecikler elde etmek için polysulfone kullanmışlardır. Huang vd. (1990) *S. Cerevisiae* 'yi tutuklamak için kum kullanmışlardır. Spinti vd. (1995) bir polymer polisülfon ile turbayı tutuklamışlardır. Aynı tekniği kullanarak Kapoor ve Viraraghavan (1998b) *A. nigeri* tutukladıklarını ve elde ettikleri küçük boncuk tanesi şeklindeki materyali kolon çalışmasında kullandıklarını belirtmişlerdir. Benzer çalışmaları Kiff ve Little (1986) *A. oryzae* için; Lewis ve Kiff (1988)'de *Rhizopus arrhizus* için yarı sert polyester köpüğü kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Tutuklama işlemi canlı mikroorganizmalar için de yapılabilir. Ticari polyester köpük kullanılarak canlı *Trichoderma harzianum* tutuklanmış ve elde edilen materyalle kolon çalışması yapılarak, sentetik olarak hazırlanmış olan atıksudan uranyum uzaklaştırılmıştır (Khalid vd, 1993).

Literatürde biyoması tutuklamak için uygulanan yöntemler Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmiştir.

Çürümeyen bir destek materyali üzerinde tutuklama sürecinde çürümeyen destek materyalleri üzerinde biyomas tutuklanmıştır. Zhou ve Kiff (1991) bu yöntemi

kullanarak bir mantar olan *Rhizopus arrhizus* türünü köpük üzerinde tutuklamıştır. Scolt ve Karajkar (1992) *Enterobacter aerogenes*'i aktif karbona tutturarak biofilm oluşturmuş ve Cotoras vd (1993) *Basillius* türlerini cam tozlarında tutuklamışlardır.



Şekil 2.7. Tutuklama Teknikleri

Bir polimerik yapıda tutuklama yöntemi ile tutuklamada kullanılan polimerler kalsiyum alginat, polyakrilamid, polisülfon, polyetenamin ve polihidroksietilmethakrilat'tır. Kalsiyum alginat ve poliakrilamid kullanılarak tutuklanan materyaller jel paçacıkları şeklindedir. Polisülfon ve polietilenamin kullanılarak tutuklanan materyaller ise çok dayanıklı materyallerdir.

Bir vektör bileşiğe kovalent bağ ile bağlayarak tutuklamada en yaygın olarak kullanılan vektör bileşik (taşıyıcı bileşik) silika jel dir. Elde edilen materyal, jel partikülleri şeklindedir. Bu yöntem hemen hemen bütün alglerin tutuklanması için kullanılabilir.

Çapraz bağlama yönteminde çapraz bağlayıcıların biyomas bulunan bir çözeltiye eklenmesi, hücreleri bir araya getirir. Bu yöntem, alglerin tutuklanması işleminde oldukça sık kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcılar; formaldehit, glutarik dialdehit, divinil sülfon ve formaldehit üre karışımıdır (Veglio ve Beolchini, 1997).

2.2.2.5. Biyosorbe Edilen Metal İyonlarının Yıkınması, Geri Kazanılması ve Biyomasın Tekrar kullanımı

Biyomasın ekonomikliği belirlenirken, tutulan metalin geri kazanımı ve yıkanan biyomasın tekrar kullanılabilirliği göz önünde bulundurulur. Tekrar kullanım biyosorpsiyon prosesinin maliyetini oldukça düşürebilir. Biyosorpsiyon üzerinde yapılan çalışmaların önemli bir bölümü yıkama çözeltilerine yöneliktir. Yıkama çözeltilerinin maliyeti ve desorpsiyondaki minimum kullanım periyodu oldukça önemlidir (Brierley,1990).

Damıtık su ile yapılan geri yıkama işleminin verimi düşüktür (Kapoor vd, 1999). Genelde biyomastan metal iyonlarının geri yıkınması işleminde kullanılan çözeltiler HCl, ve HNO₃ gibi mineral asitler, EDTA gibi jelatinleşen çözeltiler içeren kompleks çözeltiler ve karbonat, bikarbonat ve klorit anyonları içeren bileşiklerdir (Zhang vd, 1998). Lewis ve Kiff (1988), mineral asitler ve karbonat/bikarbonat içeren bileşiklerin, bağlı halde bulunan metalleri geri yıkamada etkin olabileceğini ileri sürmüşlerdir. EDTA ve HCl, bağlı metallerin geri kazanılmasında etkin yıkayıcılardır. Penicillium biyokütlesinde adsorbe edilmiş uranyumun alkali karbonatlarla yıkanması sonucu, tutulan miktarın %94-99 u biyokütleden geri yıkanmıştır. Aynı çalışma EDTA ile tekrarlanmış ve uranyumun %61 i geri kazanılabilmıştır. Yıkanan biyomas tekrar kullanılmış ve adsorplama özelliğinden hiçbir şey kaybetmediği gözlenmiştir (Matheickal vd, 1991). Lewis ve Kiff (1988), tutukladıkları mantar biyokütlesi ile kadmiyumu kolon çalışması ile biyosorbe etmişler ve daha sonra kolonu 0.1 M HCl ile geri yıkamışlardır. Sonuçta bağlı metalin %95'inden fazlasını uzaklaştırmıştır. Biyomas daha sonra deiyonize su ile durulandıktan sonra altı kez daha kullanılmış ve altıncı kullanımda başlangıçtaki biyosorpsiyon kapasitesinin %85 i gerçekleşmiştir. Matheickal vd. (1991) EDTA ve HCl çözeltilerini ayrı ayrı kullanarak *Genoderma lucidum*'dan bakırın hemen hemen tamamını geri kazanmıştır. Burada desorpsiyon mekanizması şu şekilde açıklanmıştır: HCl ile geri yıkamada yüksek konsantrasyona sahip olan hidrojen iyonları aktif bölgelerden bakır iyonlarını çıkarır ve onların yerine fonksiyonel gruplara bağlanır. Bu şekilde bakır iyonları biyomastan ayrılır. EDTA ile

desorpsiyonda ise EDTA bakır ile güçlü kompleksler oluşturur. Bakır iyonları için EDTA ve biyomas arasında muhtemelen bir rekabet vardır. EDTA ve HNO₃, HCl gibi mineral asitler *Rhizopus nigricans*'dan metal iyonlarının desorpsiyonunda etkin yıkama sağlarlar. Bu yıkamada 2 g/l lik katı/yıkama çözeltisi oranı ve 0.5M konsantrasyonunda geri yıkayıcı kullanılmıştır (Zhang vd, 1998). *Mucor meihi*'den kromu yıkama sırasında NaOH ve H₂SO₄ ayrı ayrı ve birlikte kullanıldılar. Yıkamada 10 ve 20 katı/yıkama çözeltisi oranı uygulanmıştır. Asit ve bazın birlikte kullanımı ile %100 geri kazanım gerçekleştirilmiştir. *A. Niger*'den metal iyonlarının geri kazanımın da 0.05 M nitrik asit etkili olmuştur. Yıkama sonrası biyolojik kütle 0.1M Ca, Mg, K içeren çözeltiler ile yenilenme sonunda biyomasın metal giderim kapasitesinin aynı kaldığı tespit edilmiştir (Kapoor ve Viraraghavan, 1997).

Tutuklu biyomaslar için Ferguson vd.(1989) metal adsorplamış polysulfone üzerinde tutuklu boncuk tanesi şeklindeki biyoması sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit ile yıkamışlardır. Biyoması 120 den daha fazla biyosorpsiyon işlemi kullanmışlar ve sorpsiyon kapasitesinde hiçbir değişim olmadığını gözlemişlerdir. Tanecikler için en iyi rejenerasyon çözeltisinin nitrik asitle yıkadıktan sonra sodyum karbonat ile şartlandırmak olduğunu ifade etmişlerdir. Macaskie ve Dean (1989) tarafından yapılan bir çalışmada Na₂CO₃ ve NaHCO₃ kullanılarak, tutuklu *Citrobacter*'den uranyumu geri yıkamışlardır. 0.05M NaHCO₃ kullanılarak *R. arrhizus* tan uranyumu geri kazanmak mümkündür. Kostik rejenerasyonu protonlamayı azaltır ve fonksiyonel gruplarda potasyum veya sodyum iyonlarının yerine geçer.

Bazı yıpratıcı yıkama işlemlerine tabi tutulan biyomasın tekrar biyosorpsiyonda kullanılması mümkün olmaz (Macaskie ve Dean, 1989). Örneğin mineral asit kullanılarak mantar ve yosun biyokütlesinden uranyumun desorpsiyonu biyomasta hasara sebebiyet verir. Eğer biyomas rejenere edilirken hücre duvarının bütünlüğü, yüzey metal bağlama bölgeleri zarar görmezse, biyosorpsiyon prosesi uygulanabilir bir proses olarak görünmektedir (Atkinson vd, 1998a).

2.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Yapılan literatür incelemesi sonucu yaşamsal faaliyetleri sona erdirilmiş aktif çamurun atıksulardan ağır metal giderimin de potansiyel bir biyosorbent olabileceği anlaşılmıştır. Genelde biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentler saf kültürlerdir. Saf kültürlerin üretimindeki ekonomik güçlükler biyosorpsiyon prosesinin büyük ölçekte uygulanabilirliğini olanaksız hale getirmektedir. Bu yüzden araştırmacılar son zamanlarda atık biyokütlelerin kullanımına yönelmişlerdir. Aktif çamur biyokütlesi de bu kapsamda yeni yeni biyosorbent olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen yaşamsal faaliyetleri durdurulmuş aktif çamur ile Hg^{2+} iyonu biyosorpsiyon çalışmasına literatürde rastlanılmamıştır. Bunun yanı sıra aktif çamurda mevcut olan fonksiyonel grupların biyosorpsiyona ne derecede etki ettiği yapılan çalışmada belirlenmeye çalışılacaktır. Literatürde kurşun için yapılan etkin fonksiyonel grup belirlenmesi çalışmalarında sadece karboksil grubunun biyosorpsiyon sürecine etkisi belirlenmiş, diğer fonksiyonel grupların etkisini belirleme çalışmalarına rastlanılmamıştır.

Yapılan araştırmalar sonucunda biyomasın ön işlemden geçirilmesinin biyosorpsiyon kapasitesini artırdığı anlaşılmıştır. Aktif çamur için yapılan ön işlem yöntemleri literatürde oldukça sınırlıdır. Literatürde değişik biyokütlelere uygulanan ön işlem yöntemleri aktif çamur biyomasına uygulanmış ve bu ön işlem yöntemlerinin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Biyomasın toz halinde kolonda filtre malzemesi olarak kullanılması kolonun tıkanmasına, sonuçta kolon içerisinde basınç düşüşüne neden olur. Ayrıca biyomasın sulu çözeltide karıştırılması ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi sonucunda biyoması sulu çözeltiden ayırmak ve geri yıkama oldukça zor bir işlemdir. Bu olumsuzluklardan dolayı kolon çalışmalarında biyomas kullanılmak istendiğinde biyomasın tutuklanması gerekir. Literatürde biyomasın tutuklanmasının çeşitli yöntemler ile gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Bu çalışmada literatürde

gerçekleştirilen tutuklama işlemlerinden faydalanarak, polistiren (PS) malzemeden üretilmiş atık plastik kullanılacaktır. Böylelikle tutuklama işleminin maliyetinin bir miktar düşeceği zannedilmektedir.

Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için iyon değişimi, kimyasal çökeltim, elektrokimyasal ve membran prosesleri, aktif karbon adsorpsiyonu, buharlaştırma ve solvent ekstraksiyon metotları gibi konvansiyonel yöntemler kullanılır. Bu prosesler yüksek ilk yatırım ve işletim maliyetlerine sahiptirler. Huang ve Huang (1996), ağır metalleri atıksudan uzaklaştırmak için kullanılan kimyasal çökeltim yöntemlerinin 100 mg/l'den daha düşük ağır metal konsantrasyonları için deşarj standartlarının altında çıkış suyu vermede başarısız olduğunu belirtmişlerdir. Biyosorpsiyon prosesleri düşük ağır metal konsantrasyonuna sahip (100 mg/l'den) atıksulardan ağır metalleri uzaklaştırmada uygun bir procestir. Bu nedenlerden dolayı ağır metalleri atıksudan uzaklaştırmak için biyolojik materyaller ile ağır metalleri yakalama çalışmaları yani biyosorpsiyon prosesleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışma yaşamsal faaliyetleri durdurulmuş aktif çamur biyomasının atıksudan ağır metali uzaklaştırmada, biyosorpsiyon prosesinin pratikte uygulanabilirliğine katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Amaç ve Kapsam

Aktif çamur bazı endüstriyel ve evsel atıksuların arıtılmasında en çok kullanılan arıtma prosesidir. Arıtma sonucu fazla çamur sistemden atılır. Atılan bu çamur bol miktarda bakteri ve protozoa içerir. Bakterilerin hücre duvarlarında karboksil, asidik polisakkaritler, lipitler ve amino asitler gibi değişik organik bileşikler mevcuttur. Literatürde belirtildiği üzere, bu organik maddeler ağır metallerin biyosorpsiyonunda etkin rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra aktif çamurdan izole edilen bazı bakterilerin ağır metalleri biosorbe ettiği gözlemlenmiştir. Protozoalar ise nispeten büyük, hareketli ve tek hücreli ökaryotik canlıdır. Lipit ve protein içeren ince bir zara sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı biyosorpsiyon sürecinde yer alabilirler (Aksu vd, 2002). Ağır metaller atıksudan kimyasal çökeltim, iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu ve faz ayırma yöntemleri gibi fiziko-kimyasal prosesler ile giderilmektedir. Bu proseslerin işletim maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca çevre açısından ikincil kirleticiler üretirler. Bu olumsuzluklardan dolayı ağır metalleri atıksudan uzaklaştırmak için biyosorpsiyon prosesleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Literatürde yapılan biyosorpsiyon çalışmaları genelde saf kültürden oluşan biyomaslar ile gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda aktif çamur gibi biyolojik çeşitlilik içeren biyomasın biyosorbent olarak kullanımına yönelinmiştir. Bu çalışmada, kurşun(II) ve civa(II)'nin atıksulardan uzaklaştırılması için ölü aktif çamur biyomasının biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3.2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada kullanılan aktif çamur biyoması, Isparta Atıksu Arıtma Tesisi Biyolojik Havalandırma Havuzu'ndan temin edilmiştir. Biyosorpsiyon sürecinde, tesisten alınan çamuru biyosorbent olarak kullanmak için çamur susuzlaştırılmıştır. Bunun için ilk önce çamur 4000 devir/dakika da 5 dakika santrifüje faz ayırımı için bırakılarak sıvı içeriğinden mümkün olduğunca arındırılmaya çalışılmıştır. Ardından biyomas doğal halinde kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra biyomas havanda dövülerek tane çapı küçültülmüştür. Tane çaplarının homojen olması için,

biyomas 100 nolu elekte elenmiştir (eleğin gözenek çapı 149 μm dir). Eleğin altına geçen malzeme deneysel çalışmalarda kullanılabildiği kadar desikatörde bekletilmiş ve böylelikle ortamın neminden mümkün olduğunca etkilenmemesi sağlanmıştır.

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

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

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

Spektrofotometre: Novaspec marka. 2.5 cm ışık yollu, ışığın absorbansı ve geçirimsizliği görünür bölgedeki ışıkta (325~900 nm dalga boyunda) ölçebilen spektrofotometre kullanılmıştır. Civa(II) ölçümleri 492 nm ve kurşun(II) ölçümleri 510 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunarak ölçülmüştür

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

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

doldurulmuştur (bu doluluk oranında numune kabında 19 ml sulu çözelti hacminde santrifüjleme çalışmaları yapılmıştır).

Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: Selecta marka Amimatic-E model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı. 60~1600 devir/dakika aralığında karıştırma hızına sahiptir ve 50~350°C aralığında sıcaklıklara ayarlanabilmektedir.

IR cihazı: Perkin Elmer FTIR BX-II.

Otoklav: Selecta Sterilmax 25.

Etüv: Nüve FN 500. 0-250 °C sıcaklık aralığına sahip, zaman ve sıcaklık ayarlı ve emniyet termostatlı.

Alev fotometresi: Jenway FTP 7. Düşük sıcaklıklı, tek alev emisyon kanalı olan, sodyum ve potasyum ölçümlerini doğrudan ve kalsiyum, baryum, lityum filtreleri yardımıyla da bu maddelerin konsantrasyonlarının ölçülmesine olanak sağlar.

Kurşun (Pb^{2+}) Tayini: kurşun amonyaktratsiyanit indirgenme çözeltisi ile karıştırılır. Daha sonra dithizon çözeltisi ile ekstrakte edilir. Elde edilen ekstraksiyonun absorbans değerleri 510 nm dalga boyunda okunur. Kalibrasyon eğrisi elde edilerek numunenin absorbans değerinden konsantrasyona geçiş yapılır. Spektrofotometreyi sıfırlamak için dithizon çözeltisi kullanılır (APHA, 1995).

Civa (Hg^{+2}) Tayini: Civa iyonları dithizone çözeltisi ile reaksiyona girerek, portakal renginde kompleks bileşik oluşturur. Portakal renginin değişik tonları spektrofotometrede 492 nm dalga boyunda ölçülür (APHA, 1995). Konsantrasyonu bilinen numuneler ile kalibrasyon doğrusu çizilir ve numunenin okunan absorbans değerinden konsantrasyonuna geçiş yapılır. Kör numune olarak, civa içermeyen suyun içine dithizon çözeltisi eklenir. Cihaz elde edilen çözelti ile sıfırlanır.

Kalsiyum (Ca²⁺), Sodyum (Na⁺) ve Potasyum (K⁺) Tayini: Alev fotometresi metodu ile standart metotlarda belirtildiği gibi ölçümler gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonu bilinen numunelerin alev değerleri okunarak kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve numunelerin okunan alev değerinden, konsantrasyon değerlerine geçiş yapılmıştır (APHA, 1995).

Magnezyum (Mg²⁺) Tayini: Magnezyum analizi HACH DR 2000 spektrofotometrede kalmajit kolorimetrik metot ile yapılmıştır (HACH, 1989).

3.3. Denge Süresi ve Konsantrasyonunu, Optimum pH ve Ön İşlem Yöntemini Belirlemek için Yapılan Çalışmalar

Kesikli işletimde biyosorpsiyon çalışmaları yapılırken, biyomasın denge konsantrasyonu ve bu konsantrasyona ulaşana kadar geçen süre belirlenmelidir. Bu amaç doğrultusunda ilk önce normal halde kurutulan biyomasın kurşun ve civa için dengeye ulaştığı konsantrasyon ve denge süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 20 mg/l metal konsantrasyonuna sahip numunelerin içine 1 g/l'lik biyokütle ilave edilmiştir. 0-4 saat aralığında 150 d/d hızla orbital inkübatörde karışıma tabi tutulan numunelerde konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 ve 240 dakika sürelerde numuneler alınmıştır. Her bir numune alma süresi için ayrı ayrı numune hazırlanmıştır. Karışım süreleri sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 µm (milipore) filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçümleri yapılmıştır. Denge konsantrasyonu ve süresini belirlemek için yapılan çalışmalar kurşun için pH 3, 4, 5 ve civa için 4, 5, 6 değerleri için gerçekleştirilmiştir. pH değerleri NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Böylelikle biyosorpsiyon sürecinin gerçekleştiği optimum pH değeri de belirlenmiştir. Biyosorpsiyon süreci oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen denge süresi, daha sonra yapılan testlerde göz önünde bulundurulmuştur.

Yapılan literatür çalışması sonucu, biyomasın ön işlemden geçirilmesinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Aktif çamur biyoması

için en iyi ön işlem yöntemi belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bölüm 2.2.2.2.'de belirtilmiş olan ön işlem yöntemleri ile biyomas ön işleminden geçirildi. Her bir ön işleminden geçirilen biyomas damıtık su ile yıkama suyunun pH değeri 6.8-7.2 aralığına gelene kadar yıkandı. Yıkanan biyomaslar fırında 60 °C'de kurutuldu. Kuruyan biyomas havanda dövüldükten sonra 100 nolu elekte elendi. Daha sonra optimum ön işlem yöntemini belirleme çalışmaları için biyosorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Biyosorpsiyon testleri sırasında hazırlanan numunenin pH değeri kurşun için; 3.5, civa için 5.8, başlangıç konsantrasyonu 20 mg metal/l'dir. 150 d/d karışım hızında, denge süresi kadar karıştırma süresi ve oda sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Karışım işlemi sonunda numuneler 0.45 µm gözenek çapına sahip filtre kağıdı ile süzüldü ve süzüntüde metal konsantrasyonu ölçülerek optimum ön işlem yöntemi belirlendi. Bundan sonra yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum ön işlem yöntemine maruz bırakılmış biyomas kullanıldı. Ön işlem yöntemlerinden birisi olan ticari deterjan ile ön işleminden geçirme işleminde kullanılan deterjan, %5 den daha az iyonik olmayan yüzey aktif madde, polikarboksilat, fosfonat ve sabun, %5-15 oksijen bazlı ağartıcı, anyonik yüzey aktif madde, %15-30 fosfat ve enzim içermektedir.

pH, biyosorpsiyon mekanizmasında etkin bir parametredir. pH değerinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini belirlemek için farklı pH değerlerinde biyosorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Kurşun için biyosorpsiyon testleri 1-5.5, civa için 2-6.2 aralığında değişik pH değerlerinde biyosorpsiyon testleri gerçekleştirilerek optimum pH değeri ve pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi kurşun ve civa için belirlendi. Optimum pH değeri ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisini belirleme çalışmaları için yapılan biyosorpsiyon testleri 150 d/d karışım hızında ve oda sıcaklığı şartları altında gerçekleştirildi.

3.4. Kinetik ve İzoterm Çalışmaları

Kinetik test çalışmaları optimum pH değerlerinde yapıldı. 20 mg/l lik konsantrasyona sahip metal çözeltileri 0-180 dk. arasında, oda sıcaklığında (20 °C), 150 d/d da karıştırıldı. 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150 ve 180 dakika süre sonunda

(her bir karıştırma süresi için ayrı erlen kullanılmıştır) numuneler 0.45 µm çapındaki filtre kağıdından süzüldü. Bu süzüntülerde metal konsantrasyonları ve karışım sonrasındaki pH'lar ölçüldü. Biyosorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini görebilmek için farklı başlangıç konsantrasyonları hazırlanarak [cıva(II) için; 5, 10, 15, ve 20 mg/l, kurşun(II) için; 10, 20, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/l] her bir başlangıç konsantrasyonu için bu işlemler tekrar edildi.

Sıcaklığın denge üzerine etkisini belirlemek için optimum koşullarda ve farklı sıcaklıklarda (10, 20, 30, 40 ve 50 °C) kinetik testleri gerçekleştirildi.

İzoterm çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 20 mg metal/l başlangıç konsantrasyonu içeren 50 ml numunelerin içine 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg biyomas dozlanarak denge süresi kadar karıştırıldı. Karıştırma hızı 150 d/d olarak alındı. Karışım süresi sonunda numuneler 0.45 µm çaplı filtre kağıdından süzildikten sonra süzüntülerde metal konsantrasyonları ölçüldü.

Kurşun ve cıvanın rekabetli biyosorpsiyon çalışması için yapılan izoterm çalışmalarında çözeltinin pH'sı 4.5'e ayarlandı. Sadece kurşun(II) un ve cıva(II) nın giderimi için yapılan izoterm çalışmasında başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l, kurşun ve cıvanın rekabetli biyosorpsiyon çalışmalarında her iki metalin başlangıç konsantrasyonları 10 mg/l olarak alındı. Biyosorpsiyon işleminde karışım hızı 150 d/d, karışım süresi 105 dakika ve karışım hacmi 50 ml olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi. Karışım süreleri sonunda çözeltide arta kalan metal konsantrasyonları ölçüldü.

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

Biyosorpsiyon işlemi sırasında iyon değişimi olup olmadığı hakkında yorum yapabilmek için, kesikli işletimde yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından sonra arıtılmış olan suda bazı toprak alkali metallerin konsantrasyonları alev fotometresi

(Na⁺, Ca²⁺, K⁺) ve hafızalı spektro fotometre (Mg²⁺) ile ölçüldü. Ayrıca metal konsantrasyonu olmayan damıtık suyun içine biyomas konarak biyosorpsiyon şartlarında karışıma maruz bırakıldı ve karışım süresi sonunda ortama yaydığı Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ve Mg²⁺ konsantrasyonları ölçüldü.

3.5. Desorpsiyon ve Rejenerasyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmaları için ilk önce biyosorpsiyon çalışması yapılmış böylelikle biyomasın ne kadar metal tuttuğu belirlenmiştir. Daha sonra bu biyomas 60°C de 24 saat fırında kurutulmuştur. Kurutulan biyomas 10 ml'lik yıkama çözeltilerinin içerisinde 1 saat süreyle 150 d/d da karıştırılmıştır. Bir saat sonra biyomas süzülerek çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Süzüntüde metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Kullanılan yıkama çözeltileri 0.05 N HNO₃, 0.2 M CaCl₂, 0.1 M Na₂CO₃, Saf su ve 0.05 N HCl dir.

Desorpsiyon işlemine tabi tutulan biyomas, NaOH ve damıtık su ile rejenere edilerek tekrar biyosorpsiyonda kullanılmış ve biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimler gözlenmiştir. Desorpsiyon, rejenerasyon ve biyosorpsiyon döngüsü aynı biyomas ile 5 kere tekrarlanmıştır.

Damıtık su ile yapılan rejenerasyon işleminde, asit ile yıkanmış biyomas, yıkama suyunun pH değeri 6 oluncaya kadar damıtık suyla yıkandı. Böylelikle H⁺ iyonlarının büyük bir kısmı biyomastan uzaklaştırılmış oldu. NaOH ile rejenerasyonda 0.2 N lik NaOH çözeltilisi kullanıldı. Asit ile yıkanan biyomas katı/sıvı oranı 1 g/l olacak şekilde NaOH çözeltilisine 30 dakika süreyle maruz bırakılarak gerçekleştirildi. Biyomas süzülerek çözeltilerden ayrıldıktan sonra bolca damıtık su ile yıkama suyunun pH sı 6.8-7.2 civarına gelene kadar yıkandı. Bu iki metot ile rejenere edilen biyomas 60°C de 24 saat fırında kurutuldu. Daha sonra bu biyomas tekrar biyosorpsiyon testlerinde kullanıldı

3.6. Biyosorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Biyomastaki karboksil, amin, fosfat grupları ve lipitlerin biyosorpsiyonda ne kadar etkin olduğunu belirlemek için, bu gruplar kimyasal işlemlerle kararlı hale getirildi. Yapılan işlemler ve bu işlemler sonunda olması beklenen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

- i. **Karboksilik asitlerin esterleştirilmesi:** 2 g biyomas 130 ml susuz metanol ile 1.2 ml derişik (%36) HCl içine eklenerek, 125 d/d karışım hızında 6 saat karıştırılır. Böylelikle karıştırılan biyomasda bulunan karboksil grupları 3.1 Eşitliğinde verildiği gibi esterleştirilir.



Drake v.d. (1996), karboksil gruplarının esterleşmesi sonucunda esterlerin metal bağlamada görev alamayacaklarını belirtmiştir. Çalışmalarda kolaylık sağlaması açısından karboksil grupları esterleşmiş biyomas kısaca BMI olarak adlandırılacaktır.

- ii. **Aminlerin metilleştirilmesi:** 1 g biyomas 20 ml formaldehit (HCHO) ve 40 ml formik asit (HCOOH) ile 125 d/d da 6 saat karıştırılır. Böylelikle aminler metilleşir ve metal bağlama kapasitesini kaybederler (Kapoor ve Viraraghavan, 1997). Eşitlik 3.2'de gösterildiği üzere bu kimyasal işlemde geçen biyomasa kısaca BMII diyeceğiz.



- iii. **Fosfat gruplarının esterleştirilmesi:** 1 g biyomasa 40 ml triethylfosfit ve 30 ml nitrometan eklenir. 6 saat geri soğutucuda kaynatılır. Böylelikle fosfat grupları esterleşerek biyosorpsiyonda aktif rol almaz (Kapoor ve Viraraghavan, 1997). Bu kimyasal işlemde geçen biyomasa kısaca BMIII diyeceğiz.

iv. **Lipitlerin ekstraksiyonu:**

- 1 g biyomas 75 ml benzen ile 6 saat geri soğutucuda kaynatılır Bu kimyasal işlemden geçen biyomas BMIV olarak adlandırıldı.
- 1 g biyomas 75 ml aseton ile 6 saat geri soğutucuda kaynatılır Bu kimyasal işlemden geçen biyomas BMV olarak adlandırıldı (Kapoor ve Viraraghavan, 1997).

Yapılan bu işlemler sonucu biyomastan lipitler uzaklaştırılmış olacaktır.

Kapoor ve Viraraghavan (1997), bir grubun biyosorpsiyona katılmasını önlemek için yapılan işlemlerin diğer grupları etkilemediğini ortaya koymuşlardır.

Ham biyomas ve yukarıdaki şartlandırma işlemlerine tabi tutulmuş biyomasların IR spektrumları çekilmiş ve bu spektrumlar yardımı ile yapılan işlemlerin başarıya ulaşip ulaşmadığı tartışma ve sonuç bölümünde değerlendirilmiştir.

Biyomasların IR çekimleri KBr yöntemi ile gerçekleştirildi. IR çekimi yapılmadan önce, 5 mg biyomas KBr ile kaplanarak 8 tonluk bir basınç ile yarı saydam bir disk haline getirildi. Daha sonra spektrumları çekildi.

3.7. Kolon Çalışmaları

200 gr polistirenden (PS) imal edilmiş atık plastik malzemenin 750 ml kloroformda çözünmesi sağlandı. Bu çözeltinin içerisine 200 g biyomas katılarak 50°C de 6 saat süreyle karıştırıldı (Bu işlemde kullanılan kloroformun tamamına yakını geri alınana kadar karıştırma işlemine devam edildi). Elde edilen malzeme mikserde parçalandıktan sonra 30 nolu elekte elenip 35 nolu (çap 500mm) eleğin üzerinde tutuldu. Bu malzeme ile kolon çalışmaları yapıldı.

Kolon çalışmaları için 20 mg/l kurşun çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin pH'sı NaOH ile kesikli çalışmada elde edilen optimum pH değerine getirildi. 1.2 cm çapındaki

kolona 15 cm kalınlığında 50 mg tutuklu malzeme, filtre ortamı olacak şekilde yerleştirildi. 2.5 ml/dk'lık bir debi ile metal çözeltileri kolona verilerek çalışmalar yapıldı. Belli zaman aralıklarında alınan numunelerde metal analizleri yapıldı. Aynı zamanda numunelerin filtrasyon sonrası pH değerleri de ölçüldü.

Biyosorpsiyonda kullanılan kolon doygunluğa ulaştıktan sonra 0.05 N HCl çözeltileri ile yıkanarak desorpsiyon çalışması yapıldı. Çeşitli zaman aralığında numuneler alınarak çözeltilerin ölçümünde kurşun için 0.1 mg/l, civa için 0.28 mg/l değerlerine ulaşıncaya kadar işleme devam edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Denge Zamanının Belirlenmesi

Biyosorpsiyon çalışmalarında öncelikle biyomasın dengeye ulaşacağı süre belirlenmelidir. Denge zamanını belirlemek için doğal halinde kurutulmuş, 100 nolu elekte (gözenek çapı: 149µm) elenmiş biyomas kullanıldı. Başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l olan metal çözeltileri hazırlanarak, her bir metal için üç farklı pH'da, kurşun için 3, 4 ve 5, cıva için 4, 5 ve 6 pH değerlerinde denge zamanı belirleme çalışmaları gerçekleştirildi. Bu çözeltilerden 100 er ml, 250 ml hacme sahip erlenlere konuldu. Daha sonra içlerine 100 mg biyomas eklenerek 4 saat boyunca 150 d/d'da karıştırılmaya bırakılarak metal konsantrasyonundaki azalmalar takip edildi (Karışım hızı literatür incelenmesi sonucunda seçildi). Çözeltilerin pH sı NaOH ve HCl çözeltileri ile istenen değerlere ayarlandı. Elde edilen sonuçlar kurşun için Çizelge 4.1'de, cıva için Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Bu çalışmalar gerçekleştirilirken çökelmenin etkisini belirlemek için, içine biyomas konulmamış, konsantrasyonu belli metal çözeltisi de 4 saat boyunca karıştırıldı. Karışım sonucu ölçülen metal konsantrasyonu, başlangıçtaki metal konsantrasyonundan belirgin farklılıklar göstermedi. Bu ölçüm sonuçlarının birbirine yakın olması çökelmenin olmadığı bir kanıttır. Çökelme gerçekleşmesi biyosorpsiyon prosesini olumsuz yönde etkiler. Yapılan tez çalışmaları sonucunda ağır metalin çökelmediği ve böylece biyosorpsiyon sürecine girişimde bulunmadığı söylenebilir.

Biyosorpsiyon prosesininin kinetiği Şekil 4.1'de kurşun, Şekil 4.2'de cıva için görülmektedir. Şekil 4.1 ve 4.2'de ki grafiklere bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Vander Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Ho ve McKay (1999b), turba ile kurşun(II) biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon kinetiğinin 1. fazının çok hızlı gerçekleştiğini belirtmiştir. 1. fazda difüzyon ve kimyasal olayların etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Birinci fazda biyosorpsiyon olayının kurşun için yaklaşık % 81'i, cıva için %66 sı tamamlanmıştır. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir.

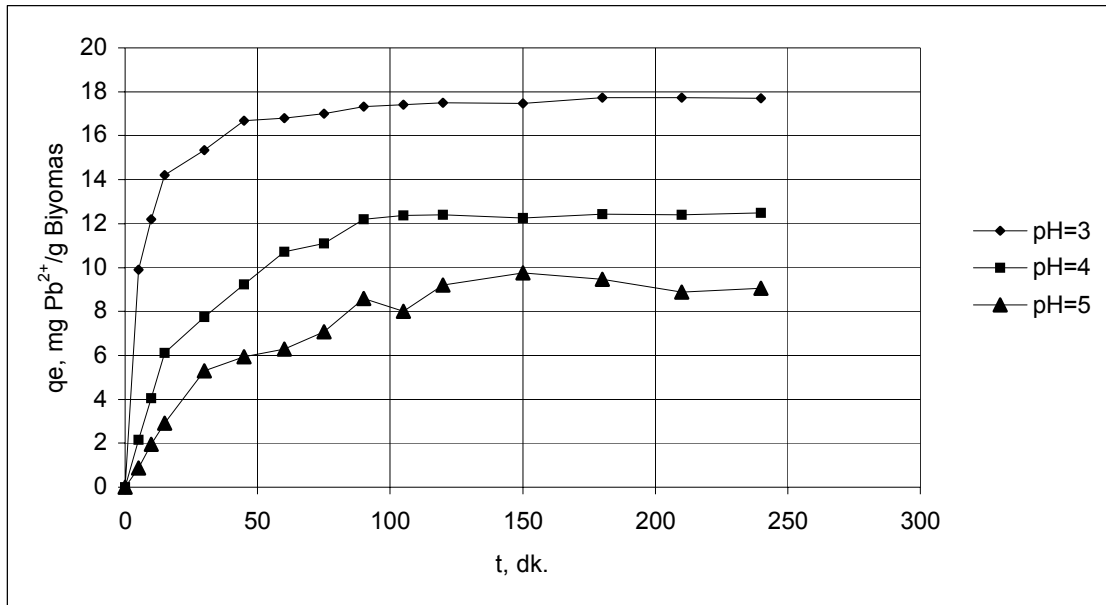
Şekil 4.1 ve 4.2'ye bakıldığında ortam pH'sının biyosorpsiyon olayında etkin bir parametre olduğu görülür. Kurşun için, pH'3 de biyosorpsiyon kapasitesi 17.72 mg/g biyomas değerinde iken pH 5 de 9.74 mg/g biyomas olarak ölçülmüştür (Şekil 4.1). Cıva için pH 6'da 17.07 mg/g biyomas biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılır iken, pH 4 değerinde 2.75 mg/g biyomas değeri elde edilmiştir (Şekil 4.2).

Çizelge 4.1. Kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 100 ml, karışımındaki biyomas miktarı 100 ml)

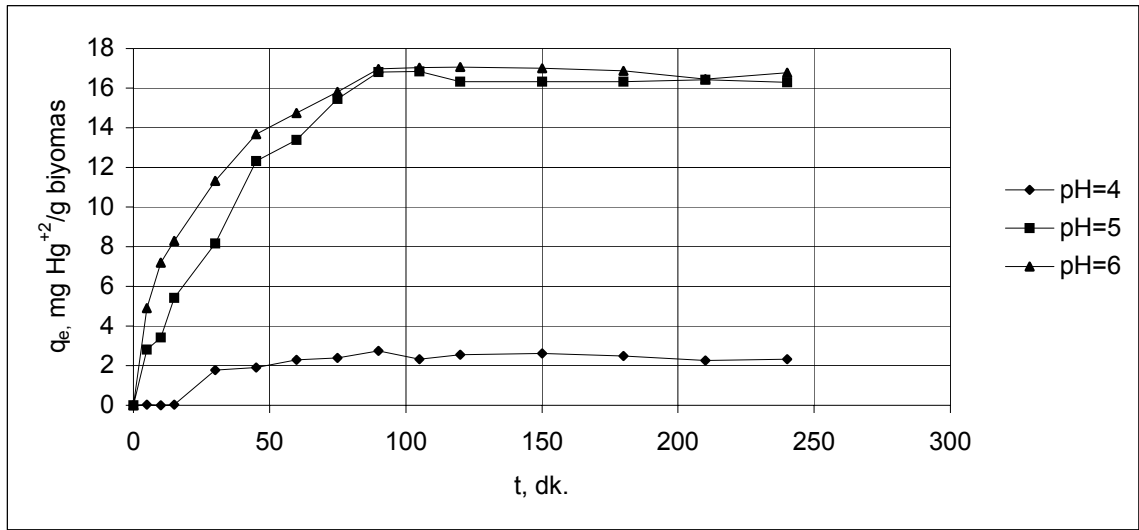
Süre (dk)	C_e (mg Pb ²⁺ /l)			q_e (mg Pb ²⁺ /g biyomas)		
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 3	pH 4	pH 5
	C_e	C_e	C_e	q_e	q_e	q_e
0	20.00	20.00	20.00	0.00	0.00	0.00
5	10.11	17.84	19.12	9.89	2.16	0.88
10	7.81	15.96	18.06	12.19	4.04	1.94
15	5.80	13.89	17.10	14.20	6.11	2.90
30	4.67	12.27	14.70	15.33	7.73	5.30
45	3.33	10.76	14.05	16.67	9.24	5.95
60	3.19	9.28	13.70	16.81	10.72	6.30
75	3.00	8.90	12.92	17.00	11.10	7.08
90	2.67	7.81	11.4	17.33	12.19	8.60
105	2.59	7.62	12.00	17.41	12.38	8.00
120	2.50	7.60	10.79	17.50	12.40	9.21
150	2.52	7.74	10.26	17.48	12.26	9.74
180	2.28	7.58	10.53	17.72	12.42	9.47
210	2.28	7.61	11.12	17.72	12.39	8.88
240	2.30	7.52	10.96	17.70	12.48	9.04
Biyomassız	19.85	19.97	19.48			

Çizelge 4.2. Cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen sonuçlar (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 100 ml, karışımdaki biyomas miktarı 100 ml)

Süre (dk)	C_e (mg Hg ²⁺ /l)			q_e (mg Hg ²⁺ /g biyomas)		
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 4	pH 5	pH 6
0	20.00	20.00	20.00	0.00	0.00	0.00
5	19.98	17.20	15.10	0.02	2.80	4.90
10	20.05	16.59	12.81	-0.05	3.41	7.19
15	19.96	14.59	11.72	0.04	5.41	8.28
30	18.24	11.85	8.67	1.76	8.15	11.33
45	18.10	7.68	6.33	1.90	12.32	13.67
60	17.70	6.61	5.27	2.30	13.39	14.73
75	17.60	4.56	4.19	2.40	15.44	15.81
90	17.25	3.20	3.02	2.75	16.80	16.73
105	17.69	3.15	2.98	2.31	15.65	17.02
120	17.45	3.67	2.93	2.55	16.33	17.07
150	17.40	3.67	3.00	2.60	16.33	16.66
180	17.52	3.68	3.12	2.48	16.32	16.00
210	17.73	3.59	3.56	2.27	16.41	16.05
240	17.69	3.70	3.22	2.31	16.30	16.02
Biyomassız	19.57	20	19.94			



Şekil 4.1. Doğal halinde kurutulmuş biyomas ile kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları



Şekil 4.2. Doğal halinde kurutulmuş biyomas ile cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları

Yapılan çalışma sonunda biyomasın dengeye ulaşması için geçen süre kurşun için 90, cıva için 105 dakika olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda denge süresi olarak adlandırılan bu süreler göz önüne alınmıştır. Kiff ve Little (1986), bir mantar türü olan *A. oryzae* ile kadmiyum biyosorpsiyonunun %90'ının 10 dakika içinde gerçekleştiğini ve 1 saatte dengeye ulaşıldığını deneysel olarak gözlemişlerdir. Atkinson vd. (1998b), aktif çamur ile Zn^{2+} biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon olayının 90 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Biyosorpsiyon prosesinin 1. fazı ilk 15 dakikada sona ermiş ve bu süre içinde toplam biyosorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ı tamamlanmıştır. Jianlong vd. (2001), sitrik asit fermentasyon endüstrisinden atık olarak ortaya çıkan *Aspergillus niger* ile kurşunu biyosorbe etme çalışmasında 4 saat içinde dengeye ulaşıldığını belirtmişlerdir. Optimum pH değerlerini belirlemek için kurşunda pH 3-4, cıva için pH 5-6 aralığında metal tutma deneyleri yapılmış ve bu deneyler sonucunda kurşun için optimum pH değeri 3.5, cıva için 5.8 olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan çalışmalar, elde edilen bu optimum pH değerlerinde yapılmıştır.

4.2. Biyomasın Ön İşlemden Geçirilmesinin Biyosorpsiyon Kapasitesine Etkisi ve Optimum Ön İşlem Yönteminin Belirlenmesi

Ön işlemden geçirilmemiş biyomas ağır metal gideriminde etkin olmayabilir (Huang ve Huang, 1996). Fiziksel ve kimyasal ön işlemden geçirilen biyomasın biyosorpsiyon kapasitesini artırması mümkündür (Galun vd, 1983).

Arıtma tesisi havalandırma havuzundan alınan aktif çamur fiziksel, kimyasal ve hem kimyasal metotların hem de fiziksel metotların birlikte kullanıldığı yöntemler ile birlikte ön işlemden geçirilmiştir. Otoklavlama, ısıtarak kurutma ve kaynatma fiziksel; alkali, organik ve tuz bileşikleri ile ön işlemden geçirme kimyasal ön işlem yöntemi olarak sınıflandırılır (Kapoor ve Viraraghavan. 1998).

Aktif çamur biyoması bölüm 2.2.2.2 de belirtilen yöntemler ile ön işlemlerden geçirilerek biyosorpsiyon kapasitesinde nasıl bir değişim meydana geldiği gözlenmiştir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip ön işlem yöntemi belirlenerek biyosorpsiyon testleri bu yöntem ile hazırlanmış olan biyomas ile gerçekleştirilmiştir.

Metaller üzerine ön işlem etkisini belirleme çalışmaları sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.3'de kurşun, Çizelge 4.4'de cıva için verilmiştir. Ön işlem yöntemleri ile biyosorpsiyon kapasitelerindeki değişimler ise Şekil 4.3'de kurşun için ve Şekil 4.4'de cıva için verilmiştir.

Ön işlem yöntemlerinin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi doğal halde kurutulmuş biyomasın biyosorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Kurşun için uygulanan fiziksel ve kimyasal yöntemlerden 0.5 N NaOH ile kaynatma biyosorpsiyon kapasitesini %0.58 azaltırken, 121 °C 18 psi de otoklavda bekletme ve 15 dakika 0.5 N NaOH çözeltisinde bekletme ve ardından otoklavlama biyosorpsiyon kapasitesini %13 artırmıştır. Buradan otoklavlama işleminin biyosorpsiyon kapasitesinde bir artış sağladığı söylenebilir. Bu çalışmada doğal halinde kurutulmuş biyomas ile deterjanla muamele edilmiş biyomas karşılaştırıldığında, deterjan ile ön

işlemden geçirilmiş biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinin %38 azaldığı gözlenmiştir. Amonyum persülfat ile ön işlemden geçirilen biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde ise %49 azalma gözlenmiştir. Biyoması Asidik çözeltiler ile ön işlemden geçirme sonucu biyosorpsiyon kapasinde azalma gözlenmiştir. Asetik asit çözeltisi ile ön işlemden geçirilen biyomas ile yapılan biyosorpsiyon testlerinde biyosorpsiyon kapasitesi yaklaşık %45 azalırken, fosforik asit çözeltisi ile ön işlemden geçirilen biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde yaklaşık olarak %35 oranında bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.3).

Çizelge 4.3. Kurşun biyosorpsiyonu üzerine ön işlem yöntemlerinin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 3.5)

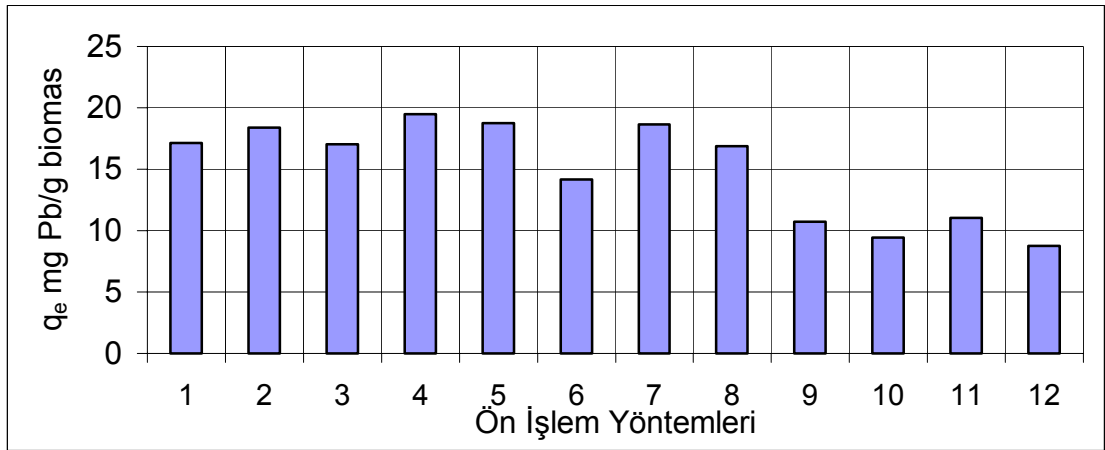
	Ön İşlem yöntemi	C _e (mg/l)	q _e (mg/g biyomas)
1	Doğal halinde Kurutma	2.86	17.14
2	Otoklavda 121 °C ve 18 psi de 30 dakika bekletme ve daha sonra bir fırında 60 °C de 12 saat bekletme	1.62	18.38
3	0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma	2.96	17.04
4	0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma + otoklavda bekletme	0.52	19.48
5	0.5 N NaOH çözeltisi ile muamele etme	1.27	18.73
6	200 ml hacimce %50 lik dimetilsülfoksit çözeltisinde 15 dakika kaynatma	5.82	14.18
7	0.1 N sodyum karbonat çözeltisine maruz bırakma	1.36	18.64
8	0.1 N sodyum bikarbonat çözeltisine maruz bırakma	3.11	16.89
9	500 ml suyun içine 2.5 gr ticari deterjan koyarak biyoması bu çözeltinin içinde 15 dakika kaynatmak	9.27	10.73
10	Hacimce %10 luk 500 ml asetik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	10.59	9.41
11	Hacimce %10'luk 500 ml derişik fosforik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	8.96	11.04
12	500 ml %10 luk 2 N amonyum persülfat çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	11.27	8.73

Cıvanın biyosorpsiyon kapasitesi otoklavda 121 °C ve 18 psi de 30 dakika bekletme ve NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma sonucu bir miktar düşmüştür. Doğal halinde kurutma sonucu elde edilen biyomas ile yapılan biyosorpsiyon testinde biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) 16.08 mgHg²⁺/g biyomas olurken, otoklavda

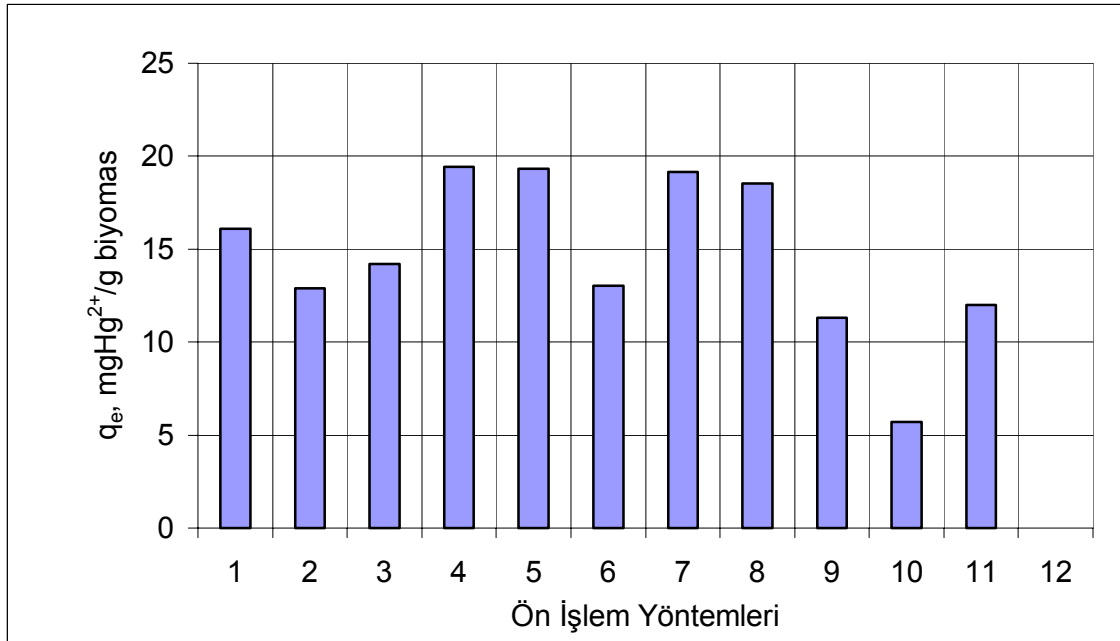
bekletilerek ön işlemden geçirilen biyomasın biyosorpsiyon kapasitesi 12.9 mgHg²⁺/g biyomas, NaOH ile kaynatma sonucu ise 14.2 mgHg²⁺/g biyomas değerinde biyosorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. 0.5 N NaOH çözeltisinde kaynatma ve otoklavda bekletilerek ön işlemden geçirilen biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde doğal halinde kurutulmuş biyomasa göre 3.35 mg Hg²⁺/g biyomas değerinde bir artış gözlenmiştir. Alkali ön işlemler biyosorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Asidik ön işlemler sonucunda ise biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Amonyum persülfat ile ön işlemden geçirilen biyomas ile yapılan biyosorpsiyon sonucu biyosorpsiyon kapasitesi 0 mg Hg²⁺/g biyomas olarak belirlenmiştir. Amonyum persülfat ile ön işlemden geçirme biyosorpsiyon kapasitesini olumsuz yönde etkilemiştir (Şekil 4.4).

Çizelge 4.4. Cıva biyosorpsiyonu kapasitesi üzerine ön işlem yöntemlerinin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 3.5)

	Ön İşlem yöntemi	C _e (mg/l)	q _e (mg/g biyomas)
1	Doğal halinde Kurutma	3.92	16.08
2	Otoklavda 121 °C ve 18 psi de 30 dakika bekletme ve daha sonra bir fırında 60 °C de 12 saat bekletme	7.1	12.90
3	0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma	5.80	14.20
4	0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatma + 30 dk otoklavda bekletme	0.57	19.43
5	0.5 N NaOH çözeltisi ile muamele etme	0.66	19.34
6	200 ml hacimce %50 lik dimetilsülfoksit çözeltisinde 15 dakika kaynatma	6.97	13.03
7	0.1 N sodyum karbonat çözeltisine maruz bırakma	0.86	19.14
8	0.1 N sodyum bikarbonat çözeltisine maruz bırakma	1.48	18.52
9	500 ml suyun içine 2.5 gr ticari deterjan koyarak biyoması bu çözeltinin içinde 15 dakika kaynatmak	8.70	11.30
10	Hacimce %10 luk 500 ml asetik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	18.20	5.70
11	Hacimce %10 luk 500 ml derişik fosforik asit çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	9.60	12.00
12	500 ml %10 luk 2 N amonyum persülfat çözeltisi ile 15 dakika kaynatma	20.00	0.00



Şekil 4.3. Ön işlem yöntemlerinin kurşun biyosorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.4. Ön işlem yöntemlerinin cıvanın biyosorpsiyon kapasitene etkisi

Literatüre bakıldığında biyomasın sıcaklık ile ön işleminden geçirilmesi, canlı mikroorganizmaların biyosorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında bazı biyomasların biyosorpsiyon kapasitesi artarken bazı biyomasların biyosorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görülmektedir. Whistler ve Daniel (1985), otoklavlama ile ön işleminden geçirilen mantar hücrelerinin yüzeylerinde ağır metal biyosorpsiyonunda etkili olan amino fonksiyonel gruplarının kaybolduğunu belirtmişlerdir. Galun vd. (1987), belli *Penicilium* türlerini fırında 100 °C de 5 dakika süreyle bekletmişler ve bu biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinin Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, ve Zn²⁺ için arttığını gözlemişlerdir. Bunun yanı sıra alkali ön işlem yöntemleri ve

asidik ön işlem yöntemleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, alkali yöntemlerin asidik yöntemlere göre biyosorpsiyon kapasitesini daha fazla artırdığını söylemek mümkündür. Galun vd. (1987), yaptıkları çalışmada alkali ön işlem yöntemlerinin biyosorpsiyon kapasitesini artırdığını belirlemişlerdir. Alkali ön işlemin biyomasta hücre yüzeylerini parçalayarak yeni bağlanma bölgeleri oluşturabileceği ve hücre yüzeyindeki safsızlıkların alkali ön işlem yöntemleri ile giderilmiş olabileceği düşünülmektedir. Muraleedharan ve Vencobar (1990), alkali ön işlem yöntemlerinin çürümeye neden olan otolitik enzimleri etkisiz hale getirdiğini ve böylelikle biyomasın çürümesinin engellendiğini ifade etmişlerdir. Bunun yanı sıra alkali ön işlemlerin bağlanma bölgelerini maskeleyen protein ve lipitleri biyomastan uzaklaştırdığını ortaya koymuşlardır. Loaec vd. (1997), Alkali muameleye maruz kalan bazı mikroorganizmaların ekstra polimer substrat (EPS) yaydıklarını belirlemişlerdir. EPS lerin yapısında bol miktarda polisakkarit mevcuttur. Polisakkaritler bazı metaller için yüksek tutma aktivitelerine sahiptir. Bu çalışmada aktif çamur biyomasının alkali ön işleme tabi tutulması sırasında viskoz bir hal aldığı gözlenmiştir.

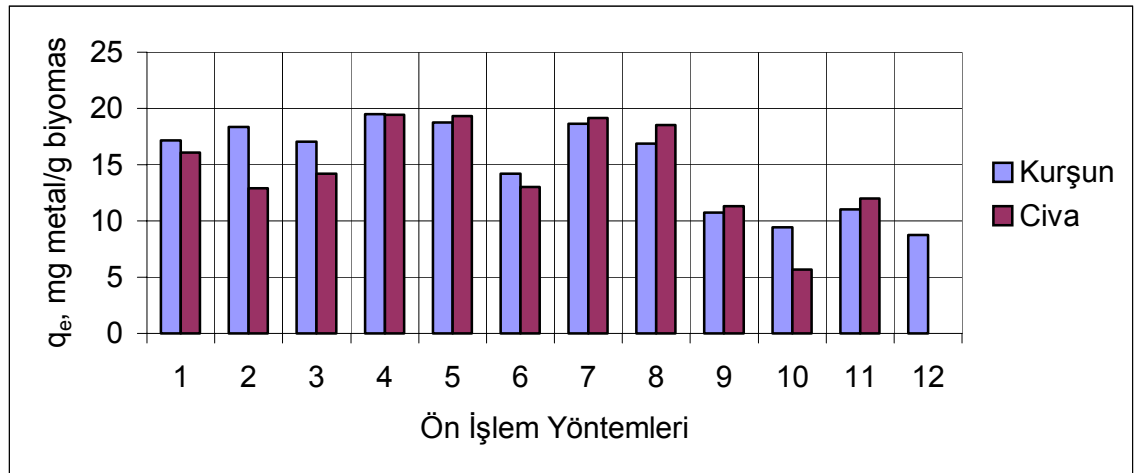
Deterjanlar genelde alkali içeriğe sahiptirler. Deterjanlar enzimlerin parçalanmasına sebebiyet vererek yeni metal bağlanma bölgeleri ortaya çıkartabilecekleri gibi bazı bağlanma bölgelerinde bozulmalara da sebebiyet verirler (Gülnaz vd., 2004).

Biyomasın yüzeyindeki organik ve inorganik yapıların iyonlaşması biyosorpsiyonda önemli rol oynar. İyonlaşma sonucu biyomasın yüzeyindeki negatif yük, ağır metallerin tutulmasını sağlar [Asidik işlemler sırasında bu moleküller genelde iyonlaşmazlar; iyonlaşsalar bile H^+ iyonları ile ağır metaller rekabet ederler ve bu rekabet sonucunda ağır metallerin biyosorpsiyon verimi oldukça düşük olur (Hughes ve Poole. 1989)].

Ön işlem yöntemlerinin cıva ve kurşun biyosorpsiyonuna etkisi Şekil 4.5'de görülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde biyomasın doğal halinde kurutulması, otoklavda bekletilmesi, NaOH çözeltisi ile kaynatılması, NaOH da kaynatılması ve ardından otoklavda bekletilmesi, asetik asit ile ön işlemden geçirilmesi ve amonyum

persülfat ile ön işleme bırakılması sonucu kurşunun biyosorpsiyon kapasitesi cıvadan daha büyük değerlerde çıkmıştır. Aynı şekilde NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ çözeltilisinde bekletme, deterjan ile ön işlemde geçirme ve fosforik asit çözeltilisinde kaynatarak ön işlemde geçirilen biyomasın cıva için biyosorpsiyon kapasitesi, kurşunun biyosorpsiyon kapasitesinden daha fazladır. Huang ve Huang (1996), *Aspergillus niger* ile Cu²⁺ biosorpsiyonunda asidik yöntemlerin biyosorpsiyon kapasitesini artırdığını deneysel olarak gözlemişlerdir. Ön işlem yöntemlerinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin metalin ve biyomasın türüne göre değişebileceğini belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmalar sonucu 0.5 NaOH ile 15 dakika kaynatma ve 30 dakika otoklavda bekletilerek hem fiziksel hem de kimyasal ön işleme bırakılmış aktif çamur biyomasının en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan alkali ön işlem yöntemleri asidik ön işlem yöntemleri ile karşılaştırıldığında nispeten biyosorpsiyon kapasiteleri nispeten daha yüksektir.



Şekil 4.5. Kurşun ve cıvanın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine ön muamele yöntemlerinin etkisi

4.3. pH Değerinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

pH, biyosorbe edilecek safsızlıkların özellikleri, biyomasın miktarı, özelliği ve çözeltilde diğer iyonların varlığı metal iyonlarının biyosorpsiyonunun üzerine etkili olmaktadır (Veglio ve Beolchini. 1997). Yapılan çalışmada pH'ın biyosorpsiyona

etkisini belirlemek için 20 mg/l konsantrasyona sahip metal çözeltilerinin pH'ları 1.5-5.5 (kurşun için) ve 2-6 (cıva için) arasında farklı değerlere NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan her bir metal çözeltisinin içine konsantrasyonu 1 mg/l olacak şekilde biyomas ilave edilmiştir. Böylece farklı başlangıç pH değerlerinde aktif çamur biyomasının biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim, konsantrasyonlardaki değişimler ölçülerek izlenmiştir. Çizelge 4.5 ve 4.6'da kurşun ve cıva için elde edilen değerler verilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7 kurşun ve cıva için çözeltinin başlangıç pH değerleri ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimi göstermektedir.

Şekil 4.6 irdelendiğinde, pH 2.5'den sonra biyosorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir artış gözlenmektedir. pH 3.5'de yapılan biyosorpsiyon testinde çözeltide kalıntı Pb^{2+} konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Bu noktadan sonra pH'daki artışlar biyosorpsiyon kapasitesinde nispeten azalmaya sebebiyet vermiştir. pH 5.5'in üzerinde kurşun çözeltisinde çökelek oluştuğu gözlenmiştir. Bundan dolayı pH 5.5 değerinin üzerindeki pH değerlerinde biyosorpsiyon çalışması yapılmamıştır.

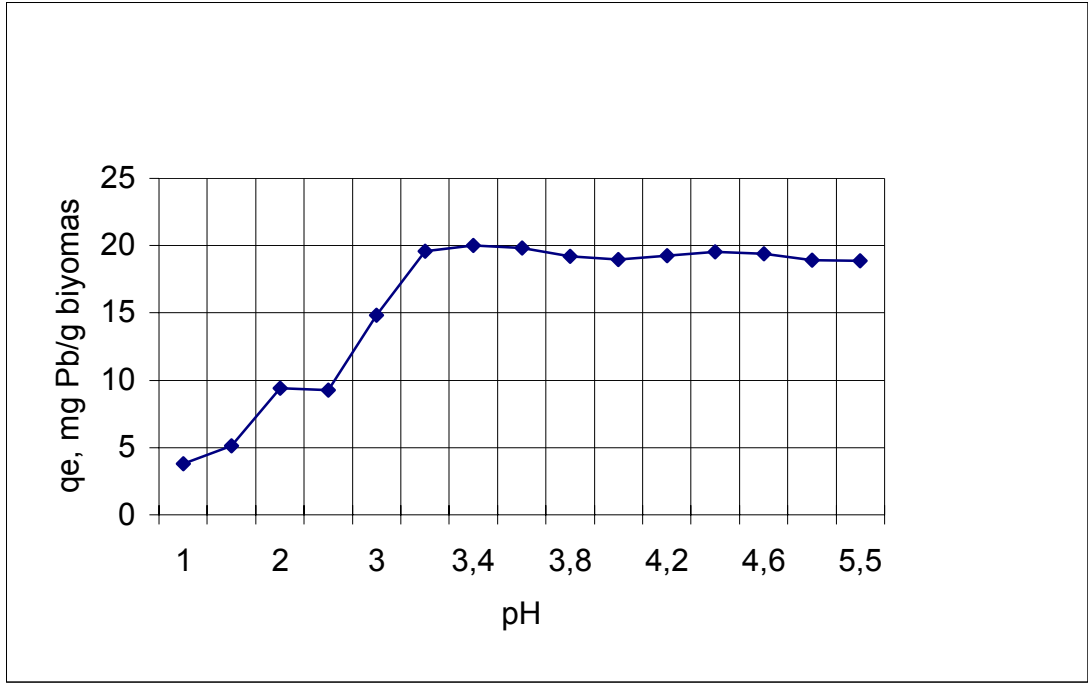
Şekil 4.7'de pH değerinin, cıvanın biyosorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği görülmektedir. pH 2-4 aralığında cıvanın biyosorpsiyon kapasitesinin çok az değişmesine rağmen (0.2- 2.89 mg/g biyomas), pH 4 den 5.4 e doğru artış gösterdiğinde biyosorpsiyon kapasitesinde ani bir artış olmaktadır. pH 4'de biyosorpsiyon kapasitesi 2.89 mg/g biyomas iken, pH 5.4'de 19.08 mg/g biyomas olarak tespit edilmiştir. pH 5.4 değerinden sonra biyosorpsiyon kapasitesinde aşırı bir artış gözlenmemiş, pH 5.8 değerinde ise en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 19.4 mg/g biyomas olarak elde edilmiştir. Bu noktadan sonra pH değerlerindeki artışlar biyosorpsiyon kapasitesi üzerine olumlu veya olumsuz herhangi bir etkide bulunmamıştır.

Çizelge 4.5. Kurşun biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı; 50 ml)

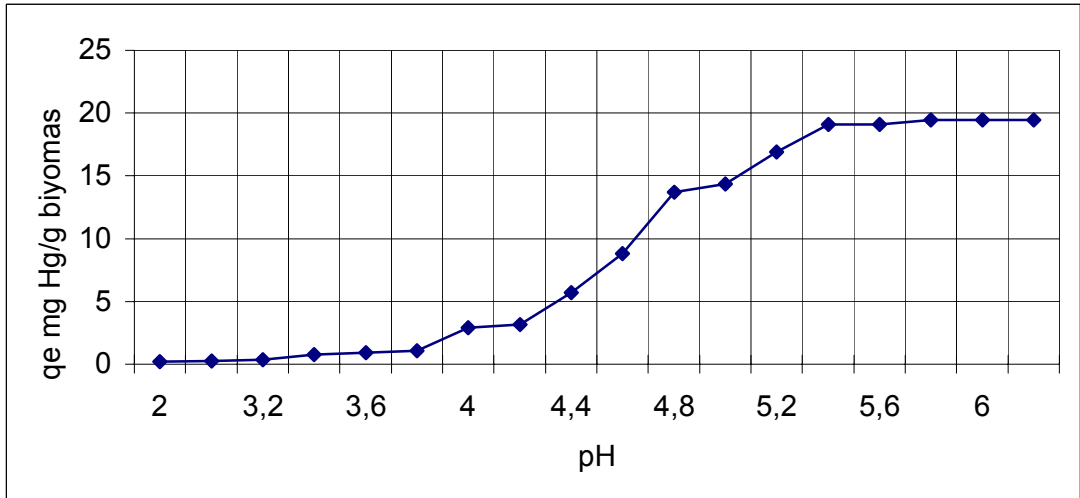
Başlangıç pH değerleri	Son pH	C _e mg Pb ²⁺ /l	q _e (mg Pb ²⁺ /g biyomas)
1.0	0.53	16.22	3.78
1.5	1.98	14.86	5.14
2.0	2.24	10.60	9.40
2.5	2.91	10.73	9.27
3.0	4.73	5.16	14.84
3.2	5.91	0.41	19.59
3.5	6.66	0.00	20.00
3.6	6.72	0.19	19.81
3.8	6.81	0.82	19.18
4.0	7.13	1.04	18.96
4.2	7.05	0.73	19.27
4.4	7.19	0.48	19.52
4.6	7.34	0.61	19.39
5.0	7.40	1.08	18.92
5.5	7.41	1.12	18.88

Çizelge 4.6. Cıva biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml)

Başlangıç pH değerleri	Son pH	C _e mg Hg ²⁺ /l	q _e (mg Hg ²⁺ /g biyomas)
2.0	3.10	19.80	0.20
3.0	3.80	19.76	0.24
3.2	4.12	19.64	0.36
3.4	4.33	19.22	0.78
3.6	4.52	19.10	0.90
3.8	4.81	18.91	1.09
4.0	4.96	17.11	2.89
4.2	5.25	16.84	3.16
4.4	5.32	14.30	5.70
4.6	5.83	11.20	8.80
4.8	5.91	6.30	13.70
5.0	6.31	5.62	14.38
5.2	6.56	3.10	16.90
5.4	6.86	0.92	19.08
5.6	7.00	0.90	19.10
5.8	7.40	0.53	19.47
6.0	7.45	0.53	19.26
6.2	7.58	0.54	19.33



Şekil 4.6. Kurşun biyosorpsiyonunun pH değeri ile değişimi



Şekil 4.7. Cıva biyosorpsiyonuna pH değerinin etkisi

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

yük yoğunluğu azalır. Pozitif yüklü metal iyonlarının bu bölgelere bağlanma imkanı kalmaz. Çoğu mikrobiyal yüzeyler fonksiyonel grupların iyonlaşmasından dolayı negatif yüke sahip iken çok az fonksiyonel grup iyonlaşma neticesinde pozitif yüke sahiptir. Pozitif yüke sahip fonksiyonel gruplar, pozitif yüke sahip metaller ile etkileşmezler. pH, hücre duvarı ve çözelti kimyasını etkilediğinden biyosorpsiyonda önemli bir parameterdir. Aksu ve Akpınar (2001b), aktif çamur ile krom(VI) biyosorpsiyonunda pH değerinin 3 ten küçük olduğu durumlarda, aktif çamur biyomas yüzeyinin pozitif yüke sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada yapılan deneylerde biyosorpsiyon işleminden sonra pH değerinin yükseldiği gözlenmiştir. Bunun sebebi biyomas tarafından H^+ iyonlarının yakalanması veya NaOH ile muamele edilmiş biyomastan OH^- iyonlarının ortama yayılması ve H^+ iyonlarını nötralize etmesi olabilir (Kapoor ve Viraraghavan. 1998).

Yapılan çalışmalar sonucu biyosorpsiyon için optimum pH değerleri kurşun için 3.5. cıva için 5.8 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerler kinetik, izoterm ve kolon çalışmaları için optimum değerler olarak kabul edilmiştir.

4.4. Kesikli Kinetik Çalışmaları

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

Yapılan çalışmada ön işlemde geçirilmiş aktif çamur biyoması ile kurşun ve cıvanın biyosorpsiyon kinetiği ortaya konulmuştur. Bunun için 20 mg/l konsantrasyonda metal içeren 50 ml metal çözültileri içine 50 mg biyomas eklendi ve 0-180 dakikalık zaman aralığında çözültideki metal konsantrasyonu azalması takip edildi. Optimum şartlar sağlanarak biyosorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kurşun için Çizelge 4.7'de, cıva için Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Kurşun ve cıvanın

karıştırma süresi ile konsantrasyon profilindeki değişim Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafiklerden (Şekil 4.8 ve 4.9), 1. si hızlı faz 2. si yavaş faz olmak üzere biyosorpsiyonun iki faza sahip olduğu görülmektedir. 2. fazda biyosorpsiyon yavaş gerçekleşirken 1.fazda oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Biyosorpsiyonun büyük bir kısmı 1 fazda gerçekleşmektedir. Hızlı olan bu fazda yüzeyde tutulma olabilir ve yüzeyde tutunma iyon değişimi ile gerçekleşebilir. Yavaş olan 2. faz metal iyonlarının biyomas içine difüzyonu ile açıklanabilir (Prakasham vd., 1999).

Kurşun için Şekil 4.8'deki biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişim grafiğine bakıldığında 90 dakikada biyosorpsiyon olayının dengeye ulaştığı görülmektedir. Biyosorpsiyonun 1. fazı 15 dakikada tamamlanmış bu zaman içerisinde biyosorpsiyon kapasitesinin %62 si gerçekleşmiştir. Deneysel olarak elde edilen özgül tutulma (q_e) 18.96 mg Pb²⁺/g biyomas olarak elde edilmiştir.

Cıvanın biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi incelendiğinde 45 dakikada 1. faz sona ermiş ve bu fazda biyosorpsiyon kapasitesinin % 79'u gerçekleşmiştir (Şekil 4.9). Bu çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi cıva için 19.5 mg Hg²⁺/g biyomas olarak bulunmuştur. Bu değer kurşun için elde edilen biyosorpsiyon kapasitesinden daha yüksek bir değerdir. Bunun yanı sıra cıva biyosorpsiyonunda 1. faz 45 dakikada biterken, kurşun için 15 dakikada tamamlanmıştır. Cıva biyosorpsiyonu 105 dakika sonunda dengeye ulaşmıştır. Ön işlemden geçmiş biyomas ile doğal halde kurumaya bırakılmış biyomasın denge sürelerinin hem kurşun, hemde cıva için birbirine eşit olduğu görülmüştür.

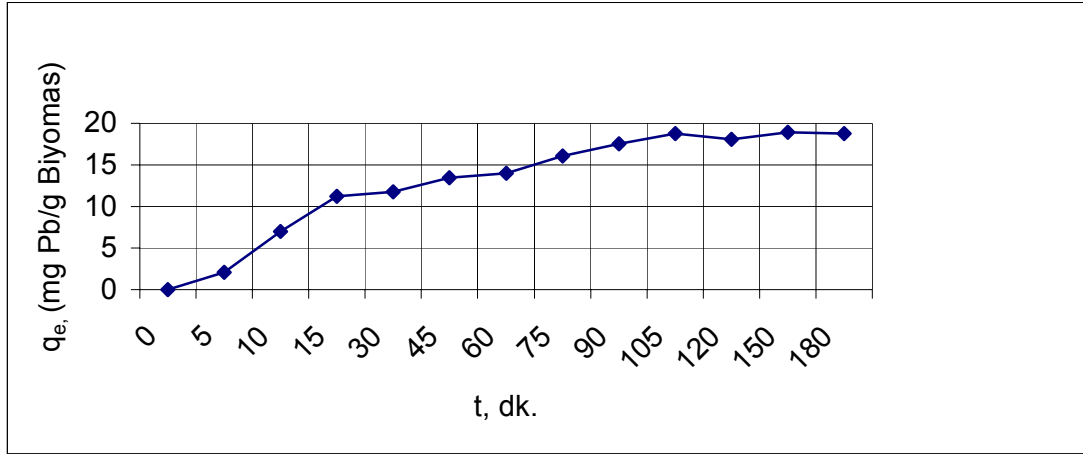
Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için çizilen 1. derece ve 2. derece reaksiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. Bu şekillerdeki grafiklerin regrasyon katsayılarına bakıldığında 1. derece için R² 0.9113, 2. derece için R² 0.9665 olarak elde edilmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğini 2. derece reaksiyon kinetiği 1. derece kinetiğe göre regrasyon katsayılarına bakıldığında daha yüksek güvenilirlikte açıklayabilmektedir. 1. derece reaksiyon kinetiği grafikleri 0-75 dakika aralığı için çizilmiştir. 0-180 dakika aralığında ise regrasyon katsayısı daha küçük değerde olmaktadır.

Çizelge 4.7. Kurşun için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 3.5)

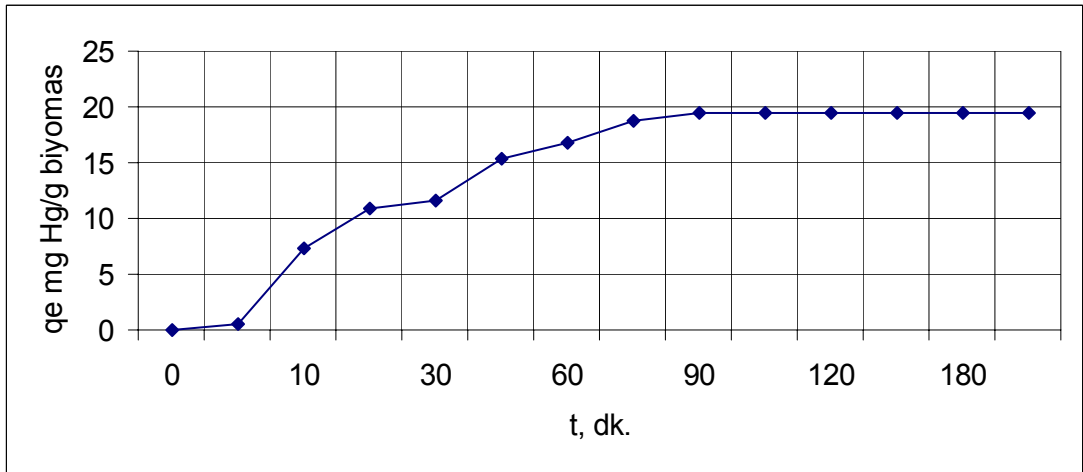
Süre (dk)	C_e (mg Pb^{2+} /l)	q_e (mg Pb^{2+} /g biyomas)	Karışım sonrası pH değeri
0	20.00	0.00	3.50
5	17.92	2.08	6.32
10	13.02	6.98	6.84
15	8.54	11.46	6.92
30	7.96	12.04	7.05
45	6.52	13.48	7.20
60	5.74	14.26	7.20
75	3.24	16.76	7.29
90	1.78	18.22	7.26
105	1.24	18.76	7.30
120	1.54	18.46	7.31
150	1.04	18.96	7.28
180	0.84	19.16	7.10
Biyomassız	19.82		

Çizelge 4.8. Cıva için denge zamanını belirleme çalışmaları sırasında elde edilen veriler (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 5.8)

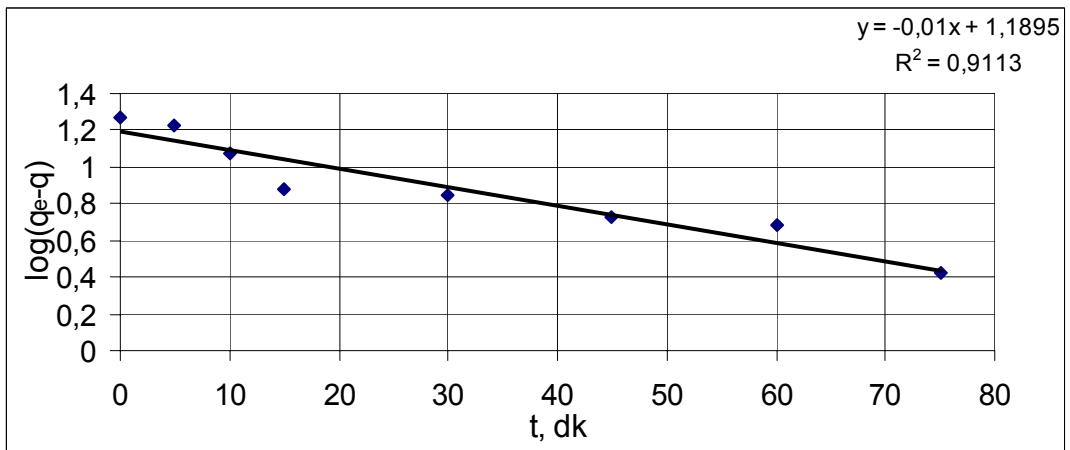
Zaman (dk)	C_e , (mg Hg /l)	q_e (mg/g biyomas)
0	20.00	0.00
5	19.48	0.52
10	12.66	7.34
15	9.12	10.88
30	8.33	11.67
45	4.59	15.41
60	3.27	16.73
75	1.30	18.70
90	0.53	19.47
105	0.50	19.50
120	0.51	19.49
150	0.61	19.39
180	0.54	19.46
210	0.62	19.38
Biyomassız	19.89	



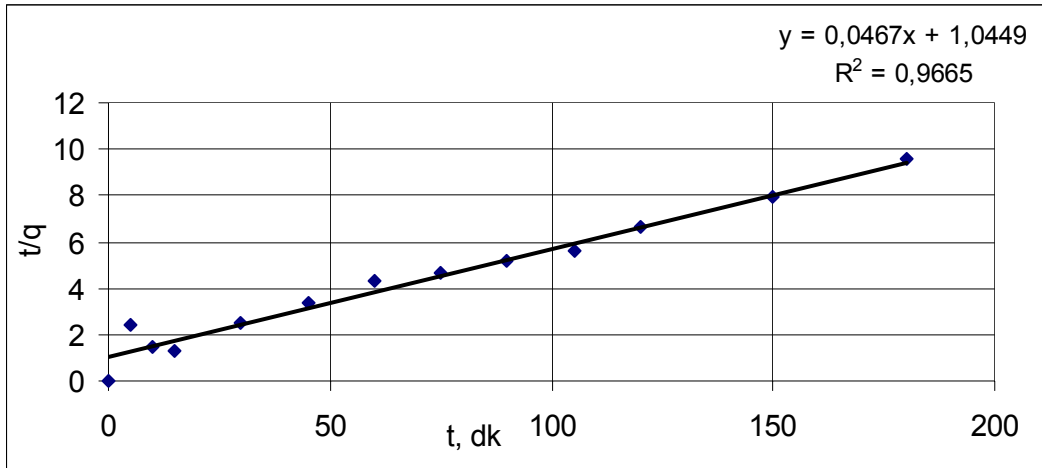
Şekil 4.8. Kurşun için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi



Şekil 4.9. Cıva için biyosorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi



Şekil 4.10. Kurşun için 1. derece kinetik grafiği



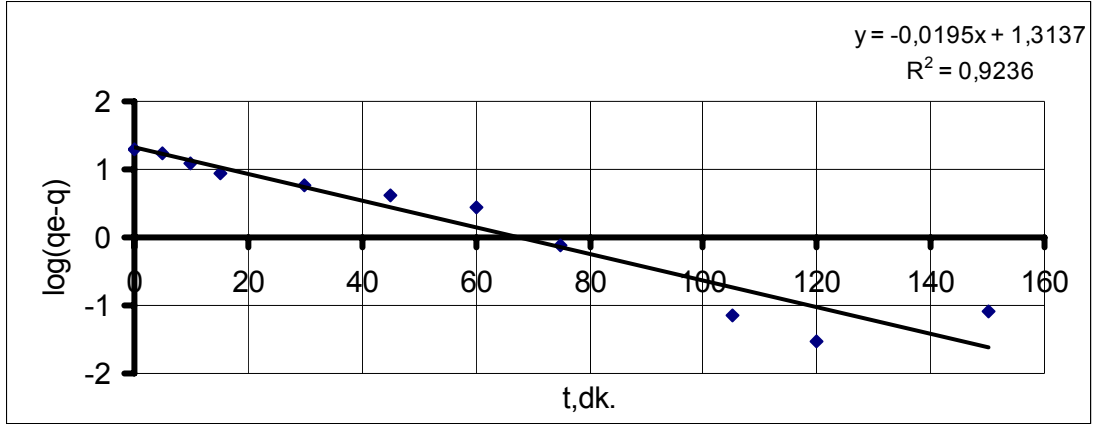
Şekil 4.11. Kurşun için 2. derece kinetik grafiği

Cıva için yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen 1. derece kinetik grafiği Şekil 4.12'de, 2. derece kinetik grafiği ise Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekil 4.12 ve 4.13'de verilen grafikler ve regresyon sayıları karşılaştırıldığında aktif çamur biyoması ile cıvanın biyosorpsiyonu 2. derece kinetiğe daha uyumlu olduğu görülmektedir. 1. derece reaksiyon kinetiği için çizilen grafiğin regresyon sayısı 0.9236 iken, 2. derece kinetik için çizilen grafiğin regresyon sayısı 0.9943 tür. Bunun yanı sıra 2. derece kinetik bütün zaman aralığını kapsar iken 1. derece kinetik sadece 0-120 dakikalık zaman aralığını kapsamaktadır. Çizelge 4.9'da çalışmalar sonucu elde edilen kinetik sabitler özetlenmiştir. Veriler incelendiğinde 2. derece kinetiğin kurşun ve cıva biyosorpsiyonunu temsil ettiği açıkça görülmektedir.

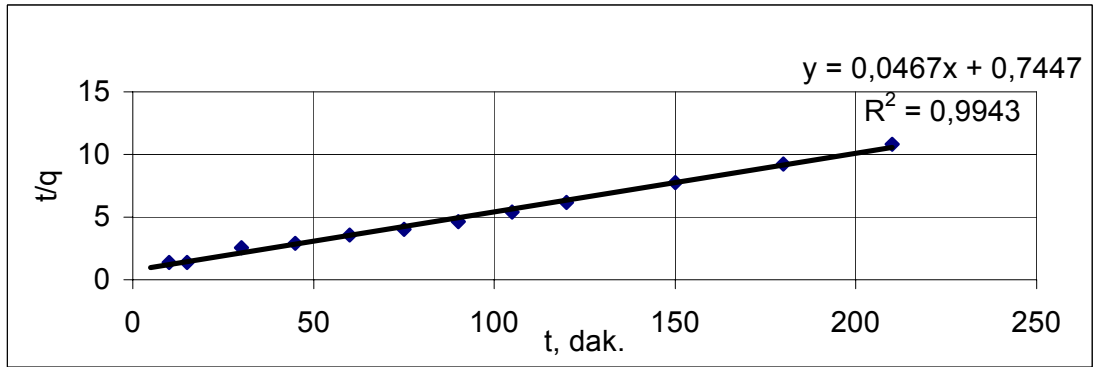
Ho ve McKay (1999a), bütün zaman aralığında yüksek regresyon veren 2. derece kinetiğin etkin mekanizmasının, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında elektron değişimi veya paylaşımını içeren kemisorpsiyon olabileceğini ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada da bu yapılan tespiti yakın sonuçlar vardır (Çizelge 4.9).

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen kinetik verilerden biyosorpsiyon hızının saf kültürler ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarına göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu durum çalışmada kullanılan biyomasın heterojen yapısının neticesi olabilir. Saf kültürler homojen hücre duvarlarına sahip oldukları için benzer fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bunun yanı sıra aktif çamurda çok sayıda farklı mikroorganizma türleri olmasından dolayı heterojen bir yapı söz konusudur. Norton

vd (2004), adsorpsiyonu sağlayan farklı grupların olmasının dengeye ulaşmada daha uzun zamana ihtiyaç duyduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.12. Cıva için 1. derece kinetik grafiği



Şekil 4.13. Cıva için 2. derece kinetik grafiği

Çizelge 4.9. Kurşun ve cıva için 1. ve 2. derece kinetik model sabitleri ve regresyon sayıları

	q_e	$K_{1,ad}$	R^2	$K_{2,ad}$	q_e	R^2
Kurşun	15.47	$4.34 \cdot 10^{-3}$	0.9113	$2.08 \cdot 10^{-3}$	21.4	0.9665
Cıva	18.38	$6.12 \cdot 10^{-3}$	0.9569	$2.92 \cdot 10^{-3}$	21.4	0.9943

4.4.1. Sıcaklığın Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi

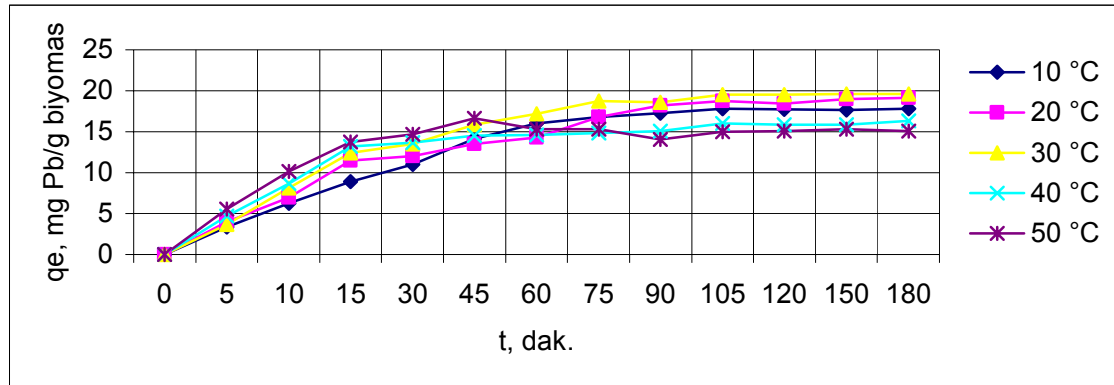
Adsorpsiyon sürecinin açıklanmasında kullanılan izoterm ve kinetik modeller belli sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Elde edilen izoterm ve kinetik sabitler sadece test

sıcaklığına ilişkindir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler kullanılarak biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olduğu ortaya konabilir. Böylelikle biyosorpsiyonu gerçekleştirmek için ısı ihtiyacı olup olmadığı belirlenebilir. Bunun yanı sıra sıcaklığın fiziksel ve kimyasal süreçler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Aksu. 2001).

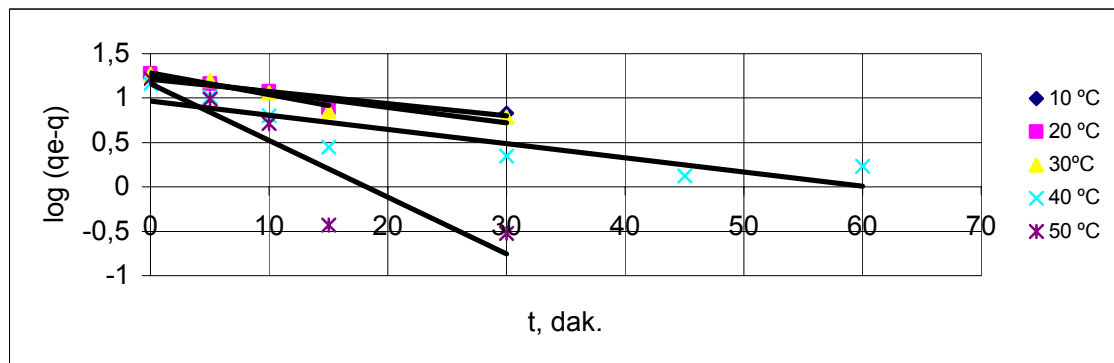
Kurşun biyosorpsiyon kinetiğine sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda 20 mg/l lik kurşun çözeltisinin pH değeri NaOH ile 3.5 e ayarlanmıştır. Bu çözeltiden 50 şer ml 250 ml lik erlenlere alınarak herbirine 50 mg biyomas eklenmiştir. Daha sonra 10, 20, 30, 40, 50 °C ler için 150 d/d'da karıştırma işlemi yapılarak. metal konsantrasyonundaki azalmalar gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiğine etkisi Şekil 4.14'deki grafikte sunulmuştur. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi sıcaklık 10 °C den 30 °C ye artarken biyosorpsiyon kinetiği olumlu etkilenmiş; 40 ve 50 °C sıcaklıklarda biyosorpsiyon sürecinin 1. fazında biyosorpsiyon hızı artmasına rağmen 2. fazda biyosorpsiyon hızı düşmektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen biyosorpsiyon süreçlerinin 1. derece kinetik grafikleri, Şekil 4.15'de, 2. derece kinetik model grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. 1. ve 2. derece kinetik sabitleri ve regrasyon katsayıları Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Çizelge 4.11'deki veriler yorumlandığında biyosorpsiyon süreci 2. derece kinetik ile açıklanmaktadır. 1. derece kinetik için regrasyon katsayıları 0.780-0.9855 aralığında değişirken 2. derece kinetikte 0.993-0.9981 arasında değişmektedir. Ayrıca 1. derece kinetik ile bütün zaman aralığındaki biyosorpsiyon hızı belirlenemezken, 2. derece kinetik ile 0-180 dakika aralığındaki biyosorpsiyon hızı açıklanabilmektedir. Ayrıca sıcaklık 40 ve 50 °C ler için daha yüksek regrasyon katsayılarının elde edilmesi, ikinci fazdaki baskın biyosorpsiyon fazının kemisorpsiyon olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Sıcaklık arttıkça muhtemelen bağlanma bölgelerinde bir bozunma gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.10. Kurşun için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 3.5)

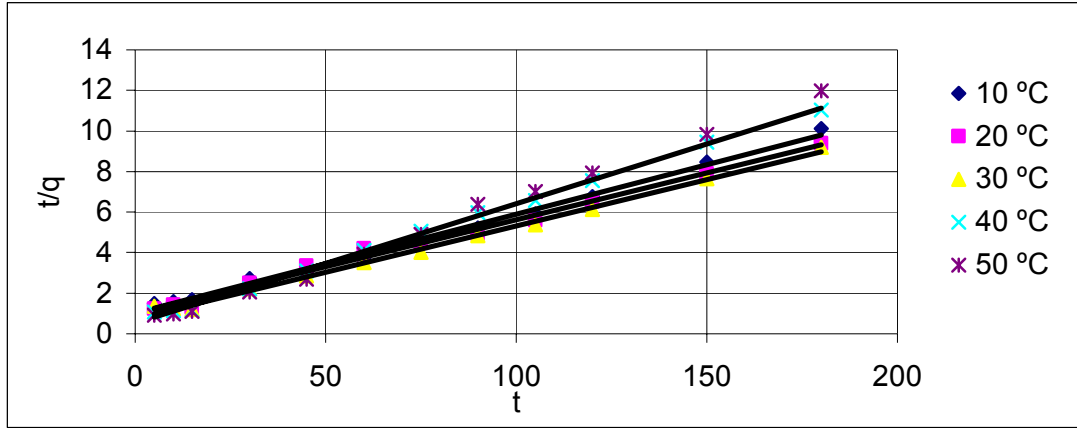
Süre,dk	$C_e, \text{mg Pb}^{2+}/\text{l}$				
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
5	16.65	15.98	16.31	15.35	14.47
10	13.73	13.02	11.89	11.30	9.82
15	11.12	8.54	7.54	6.80	6.28
30	8.95	7.96	6.50	6.36	5.32
45	5.88	6.52	4.14	5.47	3.33
60	4.00	5.74	2.82	5.40	4.67
75	3.24	3.24	1.27	5.18	4.66
90	2.74	1.78	1.42	4.96	5.91
105	2.21	1.24	0.43	4.00	5.02
120	2.25	1.54	0.45	4.14	4.89
150	2.31	1.04	0.39	4.14	4.72
180	2.19	0.84	0.42	3.70	4.96



Şekil 4.14. Kurşun kinetiğine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.15. Kurşun için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim



Şekil 4.16. Kurşun için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim

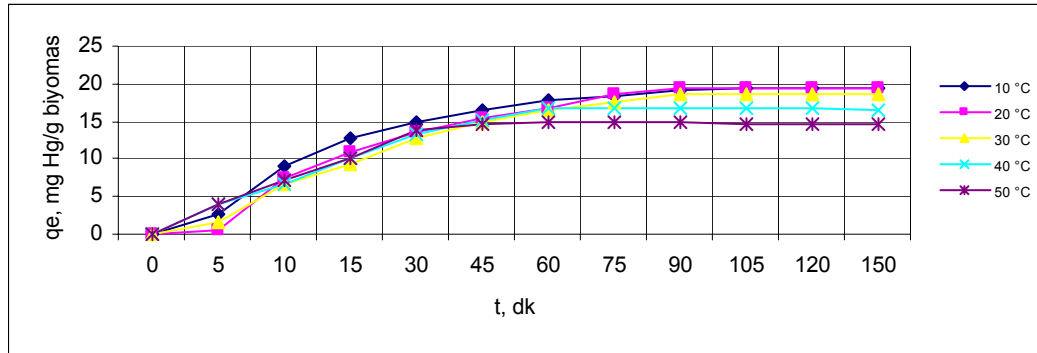
Çizelge 4.11. Kurşun için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim

Sıc. °C	1. Derece Reaksiyon Kinetiği				2. Derece Reaksiyon Kinetiği			
	$k_1 \cdot 10^{-2}$	q_e	Doğrunun denklemleri	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3}$	q_e	Doğrunun denklemleri	R^2
10	3.17	16.28	$-0.0138x + 1.2117$	0.9463	2.36	20.40	$0.0489x + 1.0101$	0.9951
20	7.70	19.37	$-0.0335x + 1.2873$	0.9855	2.13	21.60	$0.0462x + 0.9984$	0.993
30	3.90	17.30	$-0.0171x + 1.2388$	0.871	2.71	21.90	$0.0456x + 0.765$	0.9956
40	3.66	9.21	$-0.0159x + 0.9646$	0.78	6.60	17.00	$0.0588x + 0.5231$	0.9981
50	14.60	14.30	$-0.0636x + 1.158$	0.8053	20.9	15.40	$0.0647x + 0.2$	0.9963

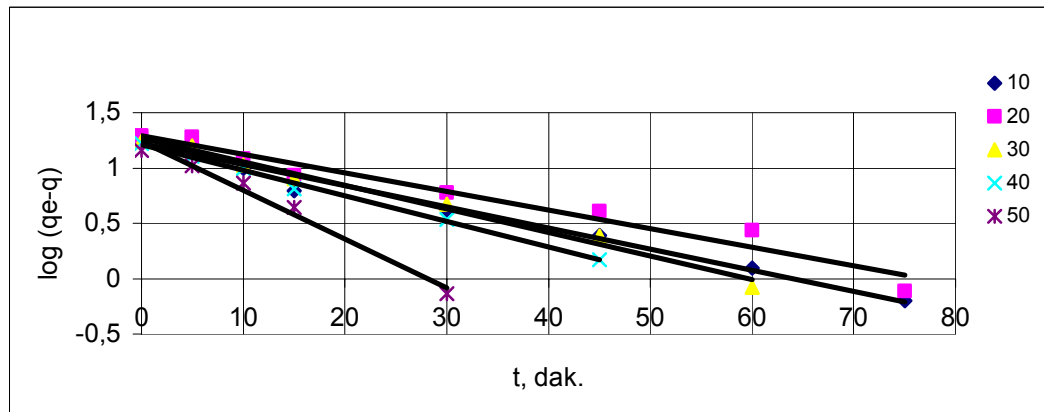
Cıva biyosorpsiyon kinetiğinin sıcaklık ile değişimine ilişkin deneysel bulgular Çizelge 4.12’de verilmiştir. Sıcaklık ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimler ise Şekil 4.17’de görülmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesinin en yüksek değeri 20 °C’de 19.47 mg Hg²⁺/g biyomas olarak ölçülürken, en düşük değeri de 50 °C’de 14.83 mg Hg²⁺/g biyomas değerinde ölçülmüştür. 1. derece kinetiğe ait grafik Şekil 4.18, ikinci derece kinetiğe ait grafik Şekil 4.19’da sunulmuştur. Kinetik sabitler ve regrasyon sayısı Çizelge 4.13’de özetlenmiştir. Bu veriler karşılaştırıldığında biyosorpsiyon kapasitesi bütün sıcaklıklarda 2. derece reaksiyon kinetiği ile açıklanabileceği söylenebilir.

Çizelge 4.12. Cıva için sıcaklığın denge konsantrasyonuna etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 5.8)

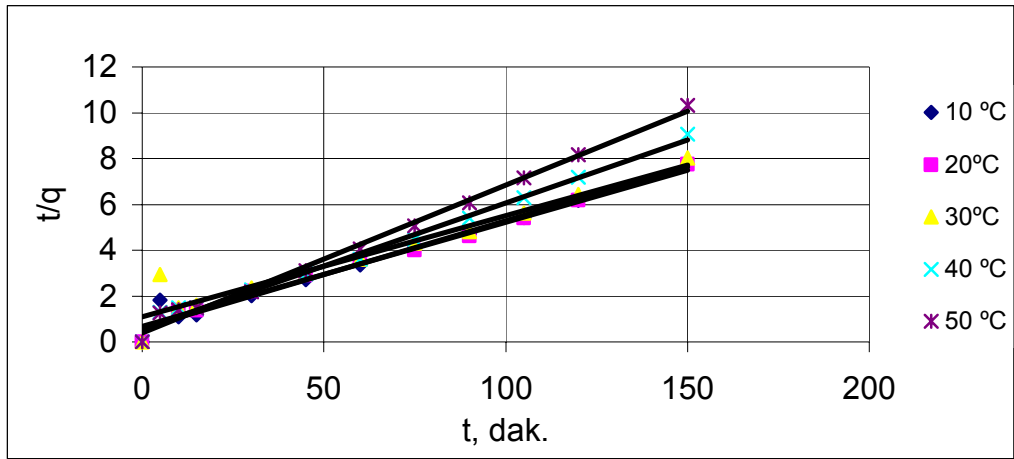
Süre, dk	$C_e, \text{mg Hg}^{2+}/\text{l}$				
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
5	17.26	19.48	18.30	16.12	16.00
10	10.88	12.66	13.24	13.27	12.80
15	7.16	9.12	10.60	9.83	9.90
30	5.12	6.50	7.30	6.76	6.22
45	3.38	4.59	5.00	4.81	5.49
60	2.17	3.27	3.40	3.32	5.17
75	1.56	1.30	2.57	3.27	5.22
90	0.93	0.53	1.28	3.30	5.18
105	0.64	0.60	1.30	3.32	5.32
120	0.60	0.56	1.32	3.28	5.30
150	0.59	0.61	1.32	3.46	5.46
Biyomassız	20.00	20.00	19.97	19.94	20.00



Şekil 4.17. Cıva kinetiğine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.18. Cıva için sıcaklık ile 1. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim



Şekil 4.19. Cıva için sıcaklık ile 2. dereceden reaksiyon kinetiğindeki değişim

Çizelge 4.13. Cıva için sıcaklık ile kinetik parametrelerindeki değişim

Sıc. °C	1. Derece Reaksiyon Kinetiği				2. Derece Reaksiyon Kinetiği			
	$k_1 \cdot 10^{-2}$	q_e	Doğrunun denklemi	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3}$	q_e	Doğrunun denklemi	R^2
10	4.39	16.61	$-0.0191 x + 1.2204$	0.9828	3.13	21.90	$0.0455 x + 0.661$	0.965
20	3.86	19.56	$-0.0168 x + 1.2914$	0.9567	3.70	21.20	$0.047 x + 0.5954$	0.9879
30	4.90	18.45	$-0.0213 x + 1.266$	0.9872	1.82	22.50	$0.0443 x + 1.0771$	0.9287
40	5.31	16.34	$-0.0231 x + 1.2135$	0.9955	5.42	18.18	$0.055 x + 0.5571$	0.9895
50	10.1	17.36	$-0.044 x + 1.2396$	0.9832	10.20	15.50	$0.0644 x + 0.4049$	0.993

Sıcaklığın biyosorpsiyon kinetiği üzerine etkisini belirleyebilmek için yapılan testlerde, optimum sıcaklık cıva için 20 °C, kurşun için 30 °C olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin düşmesi dikkat çekmektedir. Özer ve özer (2003), *S. cerevisia* ile kurşun biyosorpsiyonunda sıcaklığın 15-25 °C aralığında olması halinde biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını ve 25-40 °C aralığında ise biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca metal bağlama bölgelerinde sıcaklık arttıkça bozulma olabileceğini belirtilmiştir. İlbili çalışmadaki sonuçlar ile bu tez çalışmasında elde edilen veriler ile çakıştığı için aynı yorumu bizim de yapmamız mümkündür. Bu sonuç ve ifadelerden yola çıkılarak aktif çamur biyoması ile kurşun ve cıva biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik ve biyosorpsiyonun etkin mekanizmasının kemisorpsiyon olduğunu söyleyebiliriz. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmesinin sebebi de kimyasal olaylarla metallerin bağlanacağı bölgelerin sıcaklıktan zarar görmesidir. Ho ve McKay (1998), turba ile yapmış oldukları boyayı biyosorbe etme çalışmalarında sıcaklık arttıkça 2. derece kinetik sabitlerinde artış olduğunu gözlemişlerdir. Sıcaklık

18 °C olduğunda en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu belirtmiştir. Ayrıca verilerin 2. derece kinetiğe uyum sağlamasından dolayı kimyasal olayların biyosorpsiyon hızını belirleyici mekanizma olduğu belirtilmiştir. Kurşun ve cıva için farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalarında 2. derece kinetik hız sabiti k_2 değerlerine baktığımızda sıcaklık artıça sabitlerde de bir artış olduğu görülür (Çizelge 4.11 ve 4.13). Sadece kurşun için 20 ve cıva için 30 °C sıcaklıklarda elde edilen k_2 değerleri bu değere uyum sağlamaz. Bu sıcaklıklardaki k_2 değerlerini ihmal edersek yukarıda Ho ve McKay tarafından yapılan yorumu yaptığımız çalışma ile doğrulamış oluruz.

4.4.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Kinetiğine Etkisi

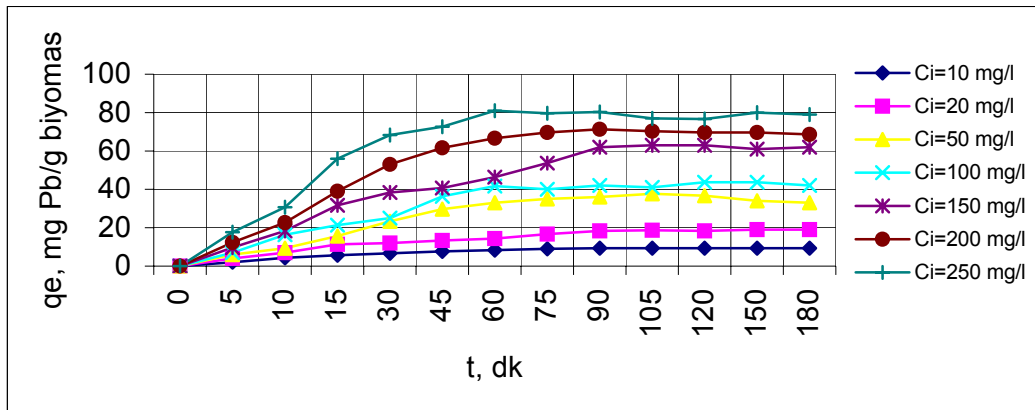
Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerin biyosorpsiyon kinetiğini ve kapasitesini nasıl etkilediğini belirlemek için kurşun için 7 farklı başlangıç konsantrasyonu, cıva için 4 farklı başlangıç konsantrasyonu seçilerek metal konsantrasyonundaki azalmalar 0-180 dakika aralığında gözlemlendi. Kurşun için seçilen başlangıç konsantrasyonu 10, 20, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg Pb²⁺/l cıva için 5, 10, 15 ve 20 mg Hg²⁺/l'dir.

Başlangıç konsantrasyonlarının kurşun biyosorpsiyon kinetiği üzerine etkisini belirlemek için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'de sunulmuştur. Şekil 4.20'de biyosorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekil 4.20'den de görüleceği üzere başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) birbirine yaklaşmaktadır. Prosesin verimi düşmesine rağmen q_e 'lerde bir artış söz konusudur. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile elde edilen 1. derece kinetikler Şekil 4.21'de, 2. derece kinetikler ise Şekil 4.22'de grafikler ile verilmiştir. Çizelge 4.15'de kinetik veriler ve regresyon katsayıları sunulmuştur. Regresyon katsayılarına bakıldığında biyosorpsiyon sürecinin 2. derece reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir. Tüm başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece kinetik modelin regresyon katsayıları 1. derece kinetik modelin regresyon katsayılarından daha büyük değere sahiptir (Çizelge 4.15).

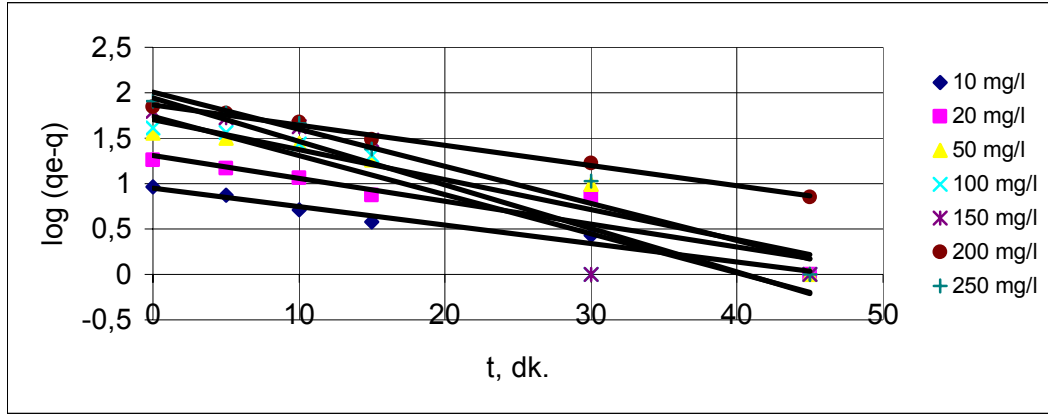
Cıva için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16’da, biyosorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi ise Şekil 4.23’de sunulmuştur. Biyosorpsiyon olayının kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmaların sonucu Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de görülmektedir. Şekil 4.24, 1. derece kinetik grafiklerini, Şekil 4.25 ise 2. derece kinetik grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik sabitler ve doğruların regresyon sayısı Çizelge 4.17’de özetlenmiştir. Çizelge 4.17’deki regresyon katsayıları karşılaştırıldığında cıvanın biyosorpsiyon kinetiğinin 2. derece kinetik ile açıklanabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.14. Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan kinetik çalışmaları (karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık; 30 °C, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı; 50 ml, pH 3.5)

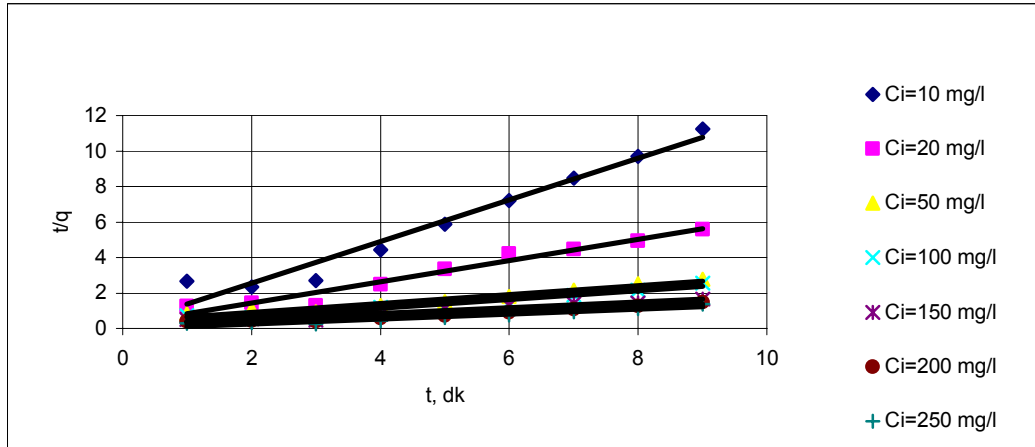
Başlangıç Kons. (mg/l)	10.00	20.00	50.00	100.00	150.00	200.00	250.00
Süre, (dk)	Çözeltide arta kalan Pb ²⁺ konsantrasyonu, mg/l						
0	10.00	20.00	50.00	100.00	150.00	200.00	250.00
5	8.12	15.98	44.01	92.9	140.28	187.65	232.41
10	5.74	13.02	40.78	83.71	131.51	177.17	219.49
15	4.48	8.54	34.27	78.52	118.22	161.03	193.86
30	3.21	7.96	26.74	74.88	111.74	147.15	181.73
45	2.36	6.52	20.26	63.81	109.19	138.39	177.22
60	1.68	5.74	16.86	58.19	103.68	133.24	169.11
75	1.13	3.24	15.08	60.00	96.41	130.42	170.37
90	0.71	1.78	14.15	58.12	88.16	128.57	169.64
105	0.66	1.24	12.20	58.98	87.02	129.50	173.12
120	0.62	1.54	13.19	56.32	87.00	130.19	173.21
150	0.68	1.04	16.02	56.3	88.91	130.26	169.97
180	0.52	0.84	16.90	58.14	88.14	131.27	171.09



Şekil 4.20. Başlangıç konsantrasyonunun kurşun kinetiğine etkisi



Şekil 4.21. Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece reaksiyon kinetiği



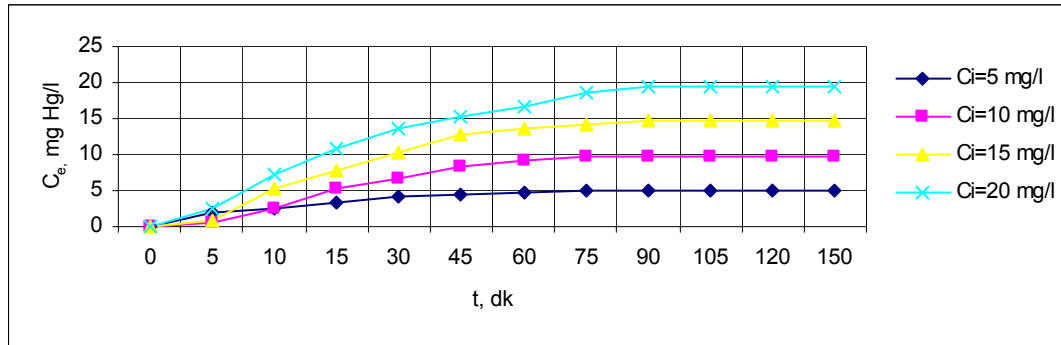
Şekil 4.22. Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği

Çizelge 4.15. Kurşun için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişimi

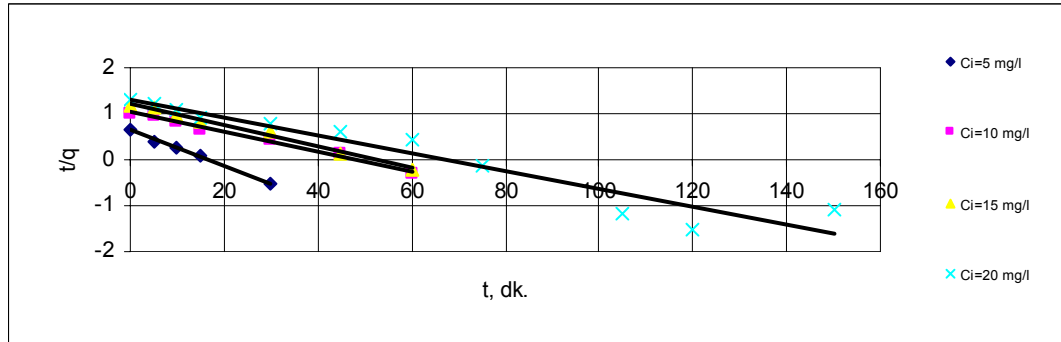
1. dereceden kinetik					2. dereceden kinetik			
C_i	q_e	$k_{1.ad}$	Formül	R^2	q_e	$K_{2.ad}$	formül	R^2
10	8.89	0.04675	$-0.0203x + 0.9493$	0.9741	10.48	0.00604	$0.0954x + 1.5062$	0.9969
20	20.30	0.0578	$-0.0251x + 1.3095$	0.8783	21.6	0.00213	$0.0462x + 0.9984$	0.993
50	50.58	0.07622	$-0.0331x + 1.704$	0.9094	34.48	0.00168	$0.0249x + 0.4994$	0.9686
100	54.94	0.099	$-0.043x + 1.7399$	0.8925	49.01	0.00101	$0.0204x + 0.4098$	0.9874
150	88.18	0.11	$-0.048x + 1.9454$	0.888	74.07	0.000478	$0.0135x + 0.3811$	0.9848
200	73.33	0.051	$-0.0222x + 1.8653$	0.9931	78.74	0.000779	$0.0127x + 0.2069$	0.9878
250	101.1	0.093	$-0.0408x + 2.0048$	0.958	85.47	0.0011	$0.0117x + 0.1244$	0.992

Çizelge 4.16. Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik çalışmaları (karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20 °C, karışım hacmi 50 ml, karışımdaki biyomas miktarı 50 ml, pH 5.8)

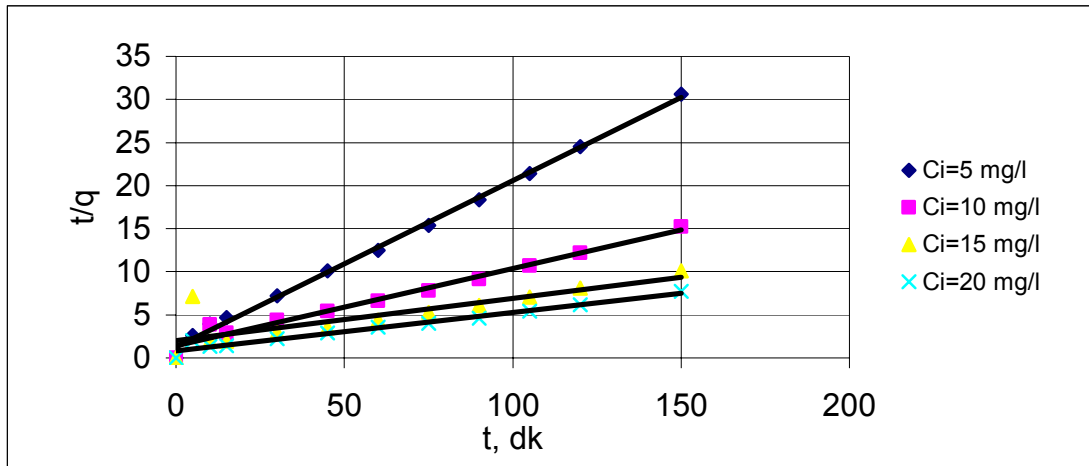
Başlangıç kons. (mg/l)	5.00	10.00	15.00	20.00
Süre, (dk)	Çözeltide arta kalan Hg^{2+} konsantrasyonu, mg/l			
0	5.00	10.00	15.00	20.00
5	3.10	9.50	14.30	17.48
10	2.46	7.40	9.80	12.66
15	1.80	4.80	7.30	9.12
30	0.85	3.20	4.80	6.50
45	0.56	1.70	2.10	4.59
60	0.19	0.90	1.30	3.27
75	0.13	0.40	0.70	1.30
90	0.10	0.15	0.18	0.53
105	0.10	0.18	0.18	0.60
120	0.10	0.16	0.20	0.56
150	0.10	0.15	0.19	0.61
Biyomassız	4.94	10.00	14.89	19.97



Şekil 4.23. Başlangıç konsantrasyonunun cıva kinetiğine etkisi



Şekil 4.24. Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece reaksiyon kinetiği



Şekil 4.25. Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece reaksiyon kinetiği

Çizelge 4.17. Cıva için farklı başlangıç konsantrasyonları ile kinetik parametrelerdeki değişim

1. dereceden kinetik					2. dereceden kinetik			
C_i	q_e	$k_{1,ad}$	Formül	R^2	q_e	$K_{2,ad}$	Formül	R^2
5	4.39	0.089	$-0.0388x + 0.6428$	0.9952	5.17	0.029	$0.1933x + 1.2619$	0.9969
10	10.70	0.049	$-0.0213x + 1.0292$	0.9879	11.12	0.0058	$0.0899x + 1.3877$	0.9754
15	16.03	0.053	$-0.0232x + 1.2052$	0.9888	16.33	0.0048	$0.0612x + 0.769$	0.9871
20	20.50	0.044	$-0.0195x + 1.3137$	0.9236	22.37	0.0024	$0.0447x + 0.826$	0.9691

Biyomasın maksimum biyosorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için çözültide metal konsantrasyonu eksikliği olmaması gerekir (Veglio ve Beolchini, 1997). Bu noktadan bakıldığında belli bir değere kadar başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde bir artış olacaktır. Aksu ve Akpınar (2001a), aktif çamur ile boya biyosorpsiyonu çalışması sonucunda başlangıç konsantrasyonundaki artışın kütle transferinden doğan direnci kırmada önemli olduğunu belirtmiştir. Bunun yanı sıra başlangıç konsantrasyonu arttıkça biyomasın biyosorpsiyon kapasitesindeki artış oranı bir önceki başlangıç konsantrasyonuna göre azalmaktadır. Belli bir noktadan sonra biyomas doygunluğa ulaştığında hiçbir artış söz konusu olmayacaktır. Özellikle kurşun için yapılan deneylerde bu durum açıkça görülmektedir (Şekil 4.20). Bu durum biyomasın ağır metali biyosorbe etme açısından gitgide doygunluğa ulaşması ve artık metal yakalayamayacak olması ile

açıklanabilir. Nuhoglu vd. (2002), *Ulothrix zonata* ile çözültiden bakır uzaklaştırmak için yapmış oldukları çalışmada başlangıç konsantrasyonundaki artış ile biyosorpsiyon kapasitesindeki artışı metal iyonları ve biyomasın birbirleri ile temasının daha fazla olabileceği şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca literatürde yer alan pek çok çalışmada biyosorpsiyon kapasitesi ile başlangıç konsantrasyonunun direkt ilişkisi olduğu belirtilmiştir (Veglio ve Beolchini. 1997).

Farklı başlangıç konsantrasyonları ile ilgili yapılan çalışmalar sonucu maksimum biyosorpsiyon kapasitesi kurşun için 80.36 mg/g biyomas, cıva için ise 19.47 mg/g biyomas olarak elde edilmiştir. Literatürde kurşun giderimi için yapılan çalışmaların özeti Ek 2’de görülmektedir (burada verilen çalışmalar saf mikroorganizma kültürleri ile gerçekleştirilmiştir). Bu çalışmada elde edilen maksimum kurşun biyosorpsiyon kapasitesi Ek 2’de verilen değerlerin bazılarında daha yüksek olmak ile birlikte bazı biyosorpsiyon kapasitesi değerlerindedir düşüktür. Fakat bu çalışmanın Ek 2’de verilen çalışmalar ile arasındaki fark kullanılan biyomasın karışık kültür olmasıdır. Saf kültürleri elde etmek ve çoğaltmak aktif çamura göre oldukça güçtür. Sağ vd., (2003), laboratuvar ortamında ürettikleri aktif çamur ile kurşun biyosorpsiyonu çalışmalarında 124.2 mg Pb²⁺/g biyomas lık bir maksimum biyosorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Buradan da anlaşılacağı üzere laboratuvar ortamında üretilen aktif çamur ile elde edilen biyosorpsiyon kapasitesi arıtma tesisinden elde edilen aktif çamurdan daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşabilmektedir (bunun yanında aktif çamuru laboratuvar ortamında üretmek güç olduğu gibi ek maliyette getirir). Yapılan literatür incelemesinde aktif çamur ile cıvanın biyosorpsiyonu çalışmasına rastlanılmamıştır. Arıca vd. (2003), ölü *Trametes versicolor* ve *Pleurotus sajur-caju* ile yapmış oldukları cıva biyosorpsiyon çalışmaları sonucu 80 mg Hg²⁺/g biyomas (*T. Versicolor*) ve 132 mg Hg²⁺/g biyomas (*P. Sajur-caju*) lık bir biyosorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Senthilkumaar vd. (2000), portakal, elma ve ananas posalarının karışımından oluşan meyve suyu fabrikasının atıklarını Hg²⁺ ve Pb²⁺ yi çözültiden giderme çalışmaları sırasında kullanmışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu her bir iyon için 20 mg/l olan çözültülerde biyosorpsiyon giderme verimi pH 4 de gerçekleşmiştir. Bu pH değerinde elde edilen giderim verileri Hg için %79, Pb için %84 olarak tespit etmişlerdir.

4.5. Kesikli İzoterm Testleri

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

Kesikli izoterm çalışmaları için 20 mg/l lik metal çözeltisinden 50 ml alınarak 250 ml lik erlenlere aktarıldı. Aynı erlenlere yaklaşık olarak 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg biyomas eklenerek denge süresi kadar karıştırıldı. Karışım sonrası çözeltilerdeki metal konsantrasyonları ölçüldü.

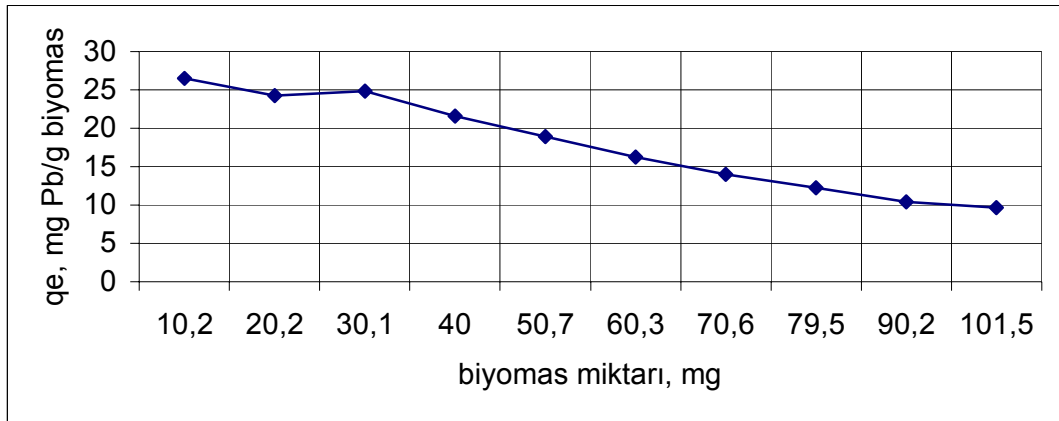
Kurşun için yapılan testlerden elde edilen veriler Çizelge 4.18’de sunulmuştur. Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.26’da görülmektedir. Biyomas miktarı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde azalma; sistem toplam veriminde ise artış görülmektedir. Langmuir izotermine uygunluğunu araştırmak için çizilen grafik Şekil 4.27’de sunulmuştur. Freundlich izotermi için elde edilen grafik ise Şekil 4.28’dedir. Her iki grafiğinde regresyon kat sayısına bakıldığında biyosorpsiyon olayının her iki izoterm ile açıklanabileceği görülmektedir. Langmuir izotermi için çizilen grafiğin regresyon katsayısı 0.9901 olarak elde edilirken (Şekil 4.27). Freundlich izotermi için çizilen grafiğin regresyon katsayısı 0.9621 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.28). Bunun yanı sıra aktif çamur ile kurşunun biyosorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm Langmuir İzotermidir. Literatürde her iki izoterm ile açıklanabilen biyosorpsiyon sürecine rastlanılmaktadır. Özer vd. (1999), *Schizomeris leibleinii* ile demir(II), kurşun(II) ve kadmiyum(II) biyosorpsiyonunu; Aksu (2001), *Chlorella vulgaris* ile kadmiyum(II) biyosorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanabileceğini göstermişlerdir. Yine Aksu ve Gönen (2004), canlı aktif çamur ile fenol

biyosorpsiyon etme çalışması sonucunda her iki izoterm ile biyosorpsiyon olayının açıklanabileceğini belirtmiş ve fenolün biyomas yüzeyinde heterojen biçimde tutulduğunu ve bu heterojen bölgelerde tek tabakalı olarak biyosorbe edildiğini belirtmiştir. Aktif çamur biyoması ile kurşun biyosorpsiyon çalışmaları sonucu Aksu ve Gönen (2004)'in yapmış olduğu yorum geçerli olabilir. Kurşun iyonları biyomas yüzeyinde heterojen bölgelerde tek tabakalı olarak tutulmuştur.

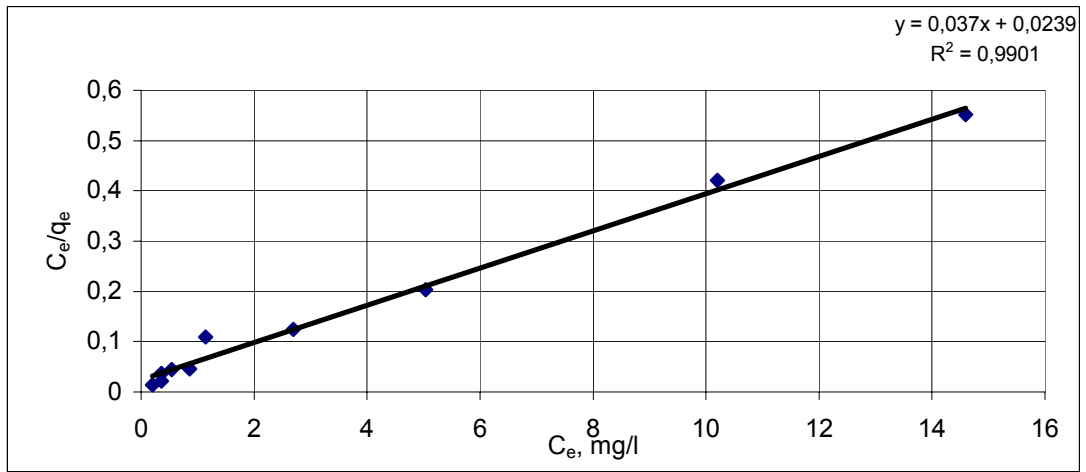
Çizelge 4.18. Kurşun için yapılan izoterm testleri sonuçları [karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 30 °C, karıştırma süresi 90 dk. (denge süresi) karışım hacmi 50 ml, pH; 3.5]

Biyomas miktarı (mg)	C _e mg Pb/l	Nihai pH	q _e mg Pb/l
10.20	14.60	4.90	26.47
20.20	10.20	6.49	24.25
30.10	5.04	6.76	24.85
40.00	2.70	6.97	21.62
50.70	0.86	7.13	18.87
60.30	0.36	7.22	16.28
70.60	0.20	7.26	14.02
79.50	0.54	7.32	12.23
90.20	1.14	7.35	10.45
101.50	0.36	7.45	9.67
biyomassız	19.96		

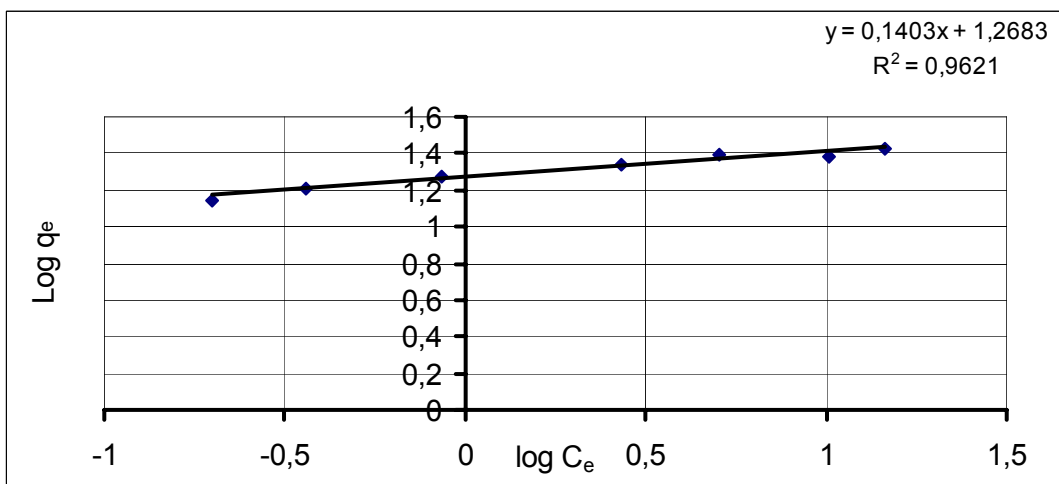
Cıva için yapılan kesikli izoterm çalışmalarında elde edilen veriler Çizelge 4.19'da sunulmuştur. Biyomas miktarı ile q_e değerlerindeki değişim Şekil 4.29'daki grafikte belirtilmiştir. Biyomas miktarı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Biyosorpsiyon olayının izotermi belirleme çalışmaları için yapılan çalışmalar sonucu elde edilen Langmuir ve Freundlich grafikleri Şekil 4.30 ve 31'de sunulmuştur. Şekiller incelendiğinde cıva biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanabileceği görülmektedir. Langmuir izotermi için çizilen grafiğin regrasyon katsayısı 0.9109 iken Freundlich için çizilen grafiğin regrasyon sayısı 0.8481'olmaktadır.



Şekil 4.26. Biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim (kurşun)



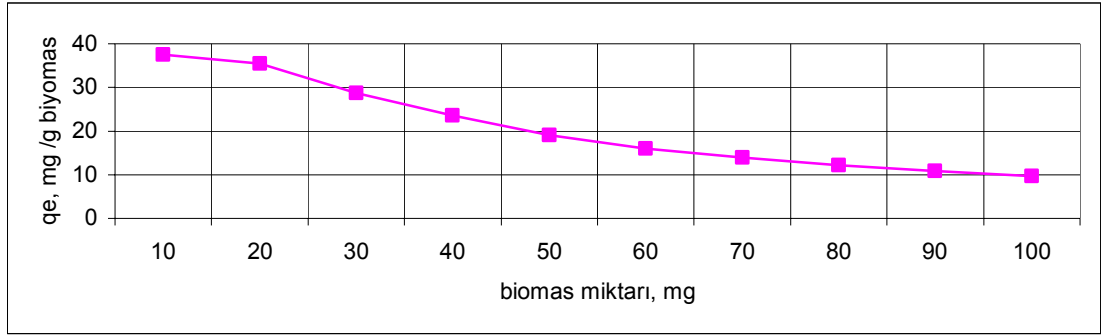
Şekil 4.27. Kurşun biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanması



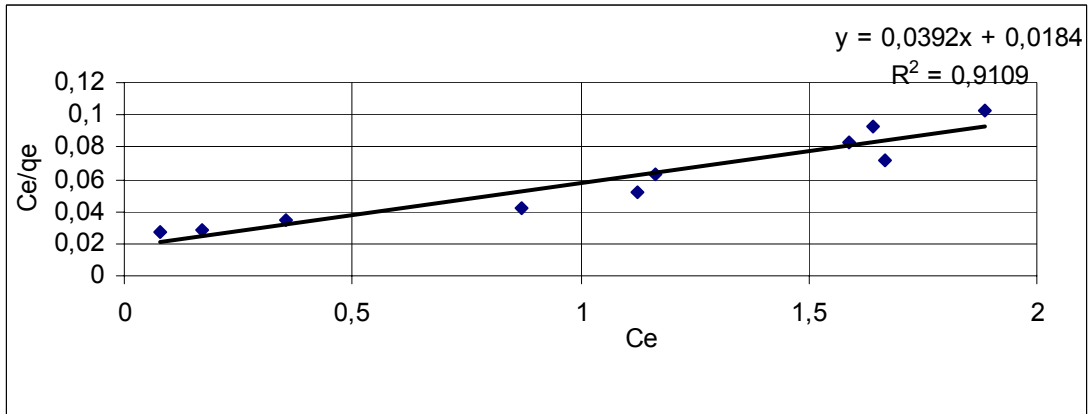
Şekil 4.28. Kurşun biyosorpsiyonunun Freundlich izotermi ile açıklanması

Çizelge 4.19. Cıva için yapılan izoterm çalışmaları sonuçları [karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20 °C, karıştırma süresi 105 dk. (denge süresi) karışım hacmi 50 ml, pH 5.8]

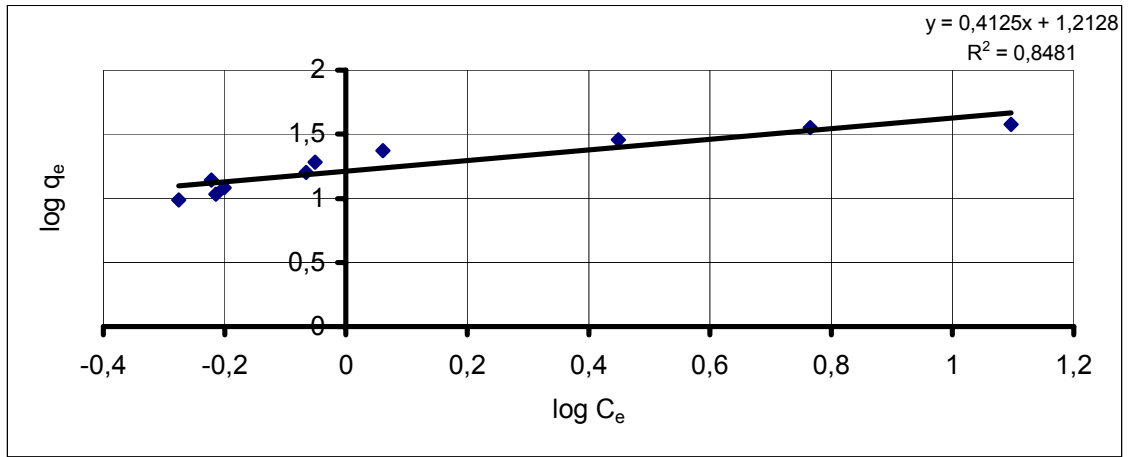
Biyomas miktarı (mg)	C_e (mg Hg/l)	q_e mg/g biyomas
0.01	12.5	37.50
0.02	5.83	35.42
0.03	2.81	28.65
0.04	1.15	23.56
0.05	0.89	19.11
0.06	0.86	15.95
0.07	0.60	13.85
0.08	0.63	12.10
0.09	0.61	10.77
0.10	0.53	9.73
biyomassız	19.93	



Şekil 4.29. Cıva için biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim



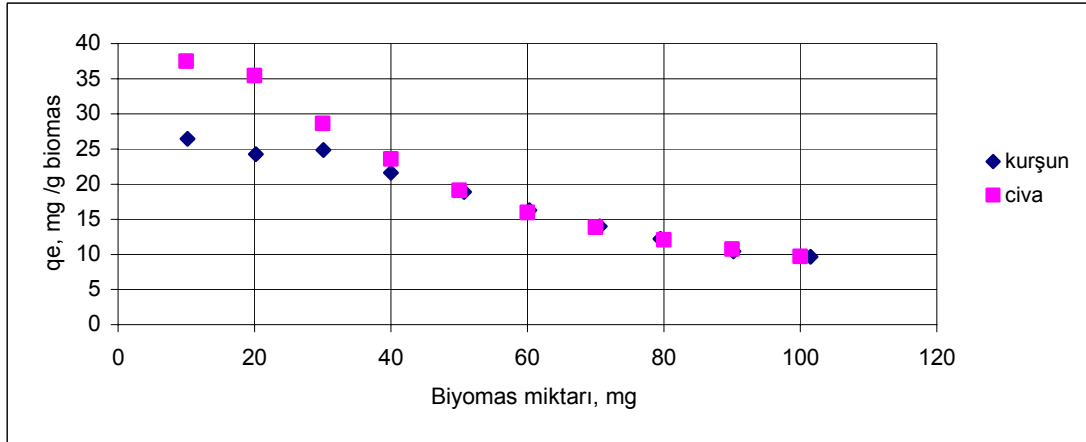
Şekil 4.30. Cıva biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.31. Cıva biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.20. Kurşun ve cıva için Langmuir ve Freundlich sabitleri

	Freundlich			Langmuir			
	n	K _F	R ²	a	b	R ²	R (Ayırma Faktörü)
Kurşun	0.788	1.38	0.9621	0.645	41.84	0.9901	0.0011
Cıva	0.824	2.58	0.8481	0.469	54.34	0.9109	0.00092



Şekil 4.32. Kurşun ve cıvanın biyosorpsiyon kapasitesinin biyomas miktarları ile değişimi

Biyosorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri Çizelge 4.20’de özetlenmiştir. Çizelge 4.20’de kurşun için biyosorpsiyon süreci her iki izoterm modeli ile açıklanabilmektedir. Cıva için ise Langmuir izotermi ile açıklanabilmektedir. Hesaplanarak elde edilen a ve b sabitleri sonucunda biosorbent ve metal iyonları arasında yatkinlığın yüksek olduğunu ve aktif çamurun kurşun ve cıva için iyi bir biosorbent olduğunu söyleyebiliriz (Çizelge 4.20).

Kratochvil ve Volesky (1998), iyi bir biosorbentin düşük a sabitine ve yüksek bir b sabitine sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Yapılan çalışmalarla literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldığında elde edilen a sabitleri daha düşüktür. a sabiti kurşun için 0.645, cıva için 0.469 olarak elde edilmiştir. Gülnaz vd. (2004), aktif çamur ile yapmış oldukları boya biyosorpsiyonunda Langmuir sabiti a'yı 1 den büyük elde etmiştir. Chen vd. (2002), kurutulmuş aktif çamur ile bakır(II) biyosorpsiyonu sonucunda Langmuir sabiti a'yı 0.741 olarak hesap etmiştir.

Kurşun için deneysel olarak en yüksek q_{eq} değeri 26.47 mg Pb^{2+} /g biyomas. cıva için 37.5 mg Hg^{2+} /g biyomas olarak elde edilmiştir. q_{eq} 'nin b'den küçük olması adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu ifade eder. Yani aktif çamur biyoması tam olarak metal ile kaplanmamıştır (Özer vd., 1999). Çizelge 4.20'de aynı zamanda Langmuir sabitleri baz alınarak ayırma faktörü R de sunulmuş ve R değerleri kurşun için 0.0011. cıva için 0.00092 olarak hesaplanmıştır. R değeri 0-1 arasında çıktığı için Hall vd. (1966)'e göre uygun adsorpsiyon olarak belirtilebilir. Aktif çamur biyoması ile kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması, aktif çamurun tüm yüzeyinin enerji bakımından uniform olduğu ve dolayısı ile aynı biyosorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir. Aktif çamur yüzeyinde biyosorbe olan kurşun veya cıva iyonları arasında bir etkileşim yada bir rekabet olmadığından kurşun ve cıva iyonları yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur. Bu durum aynı zamanda kemisorpsiyon mekanizmasının temel etken olduğunu işaret etmektedir.

4.6. Desorpsiyon Testleri

Biyomasın ekonomikliğini belirlerken, biyomasta tutulan metalin geri kazanımı ve yıkanan biyomasın tekrar kullanılabilirliği göz önüne alınmalıdır. Tekrar kullanım biyosorpsiyon prosesinin maliyetini önemli ölçüde düşürür. Yıkama çözeltilerinin fiyatı ve desorpsiyonda düşük düzeyde kullanımı önemli bir parametredir. (Brierley,1990).

Desorpsiyon testleri için ilk önce biyomasın ayrı ayrı kurşun ve cıvayı tutması sağlanmıştır. Bunun için 20 mg/l lik metal çözeltilerinin 500 ml sinin içine 500 mg biyomas eklenmiş ve biyosorpsiyon sürecinin gerçekleşmesi için 150 d/d'da denge zamanı kadar oda sıcaklığında, optimum pH değerinde karışıma bırakılmıştır. Biyomas 0.45 mikrometre filtre kağıdından süzülerek süzüntünün konsantrasyonu ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları neticesinde biyomas kurşun için 18.61 mg/g biyomaslık, cıva için 19.3 mg/g biyomaslık bir q_e değerine sahip olmuştur. Biyomas kurutulduktan sonra 0.05 N HNO₃, 0.2 M CaCl₂, 0.1 M Na₂CO₃, saf su ve 0.05 N HCl çözeltilerinin 10 ml sinin içine bırakılarak 1 saat 150 d/d'da karıştırılmış ve karışım sonrası biyomas 0.45 mikrometre filtre kağıdından süzülerek süzüntüde metal konsantrasyonu ölçülmüştür. Elde edilen değerler kurşun için Çizelge 4.21 ve cıva için Çizelge 4.22'de sunulmuştur. Kurşun için Şekil 4.33 ve cıva için Şekil 4.34 yıkama çözeltilerinin desorpsiyona olan etkisini göstermektedir. Şekil 4.35 kurşun için, Şekil 4.36 cıva için desorpsiyon verimlerindeki değişimleri göstermektedir. Şekil 4.37'de ise desorpsiyon çözeltilerinin kurşun ve cıva biyosorpsiyonunu nasıl etkilediği görülmektedir. Bütün yıkama çözeltileri biyomastan kurşunu yıkama verimleri farklı değerlerde olmuştur (Şekil 4.37). Kurşun için distile su %28 lik bir desorpsiyon sağlar iken CaCl₂ çözeltisi %61, Na₂CO₃ %70, HNO₃ çözeltisi %89 ve HCl çözeltisi %96'lık bir desorpsiyon verimi sağlamıştır. Cıva için distile su %13'lık bir desorpsiyon sağlar iken CaCl₂ çözeltisi %57, Na₂CO₃ %59, HNO₃ çözeltisi %93 ve HCl çözeltisi %95 lik bir desorpsiyon verimi sağlamıştır. Desorpsiyonda en etkin yıkama asidik çözeltilerde gerçekleşir iken, alkali çözeltilerde geri yıkama da bir miktar etkili olmuştur. Sonuçlardan görüldüğü üzere en etkili desorpsiyon çözeltisi HCl çözeltisi olmuştur.

Genç vd. (2003), tutuklu *Trametes versicolor* ile uranyumu biosorbe etme çalışmaları sonucu biosorbe edilen uranyumu 0.01 M HCl ile yıkayarak desorbe etmişler ve tutuklu biyomasın biosorbe ettiği uranyumun %98 ini biyomastan geri yıkamışlardır. Lewis ve Kiff (1988), mineral asitler ve karbonat/bikarbonat içeren bileşiklerin, bağlı metalleri yıkanmasında etkin olacağını önermiştir.

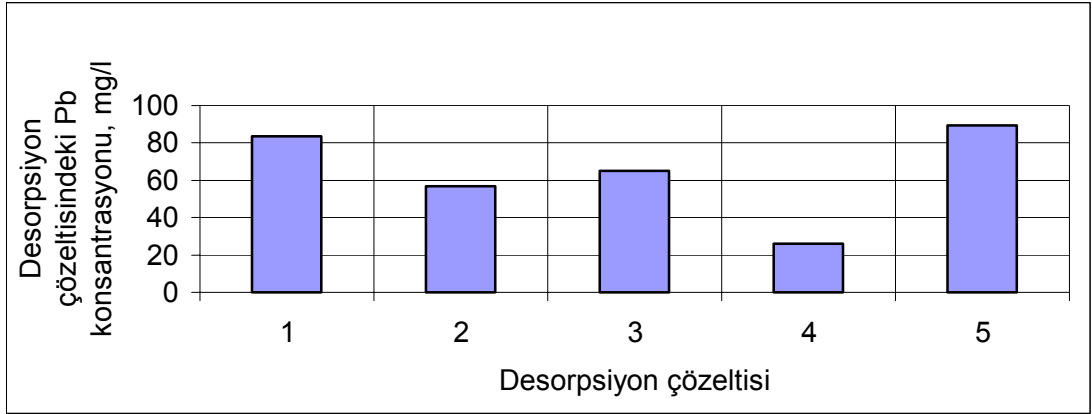
Yıkama çözeltisi hacimsel olarak biyosorpsiyona maruz bırakılan çözeltinin 1/5 ine eşdeğerdir ve zaman açısından yıkama işlemi desorpsiyon işleminden bir miktar daha az karışıma maruz bırakılmıştır. Kurşun için biyosorpsiyon işlemi 90 dakikada gerçekleştirilirken, desorpsiyon işlemi için 60 dakika yeterlidir. Aynı şekilde cıva biyosorpsiyonu 105 dakikada gerçekleştirilirken desorpsiyon işlemi için 60 dakikaya ihtiyaç vardır. Metal açısından yoğun konsantrasyona sahip yıkama işleminin gerçekleştirildiği çözelti içindeki metaller çözeltilerden uygun bir uzaklaştırma yolu ile giderilebilir ve geri kazanılabilir.

Çizelge 4.21. Kurşun için yıkama işlemi sonuçları (karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karıştırma süresi 60 dk., karışımdaki biyomas miktarı 50 mg, karışım hacmi 10 ml.)

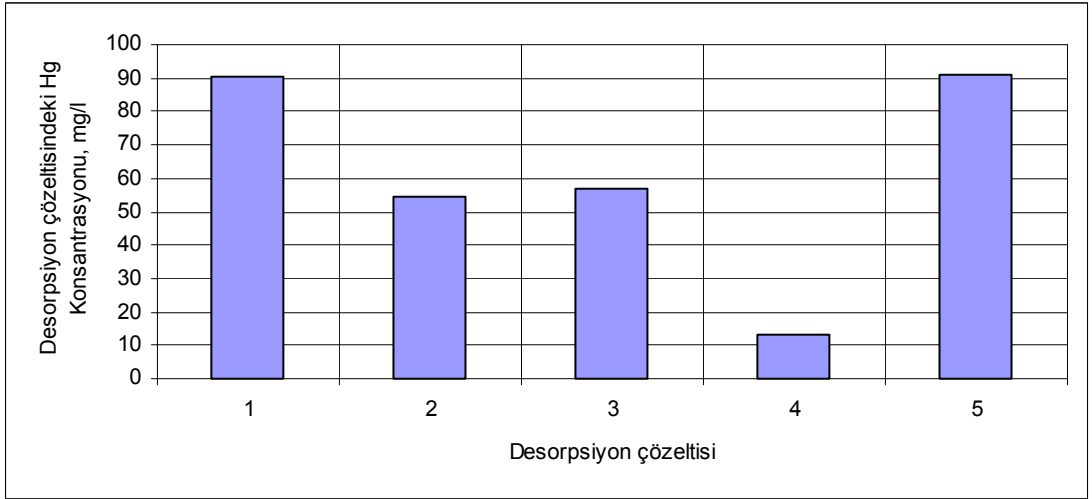
	Yıkama çözeltisi	Biyomasın tutmuş olduğu Pb(II) miktarı. mg Pb ²⁺ /g biyomas	Yıkama çözeltisindeki Pb(II) konsantrasyonları. mg/l	Desorpsiyon verimi %
1	0.05 N HNO ₃	18.61	83.50	90
2	0.2 M CaCl ₂	18.61	56.90	61
3	0.1 M Na ₂ CO ₃	18.61	65.20	70
4	Saf su	18.61	26.05	28
5	0.05 N HCl	18.61	89.51	96

Çizelge 4.22. Cıva için yıkama işlemi sonuçları (karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık oda sıcaklığı, karıştırma süresi 60 dk., karışımdaki biyomas miktarı 50 mg, karışım hacmi 10 ml.)

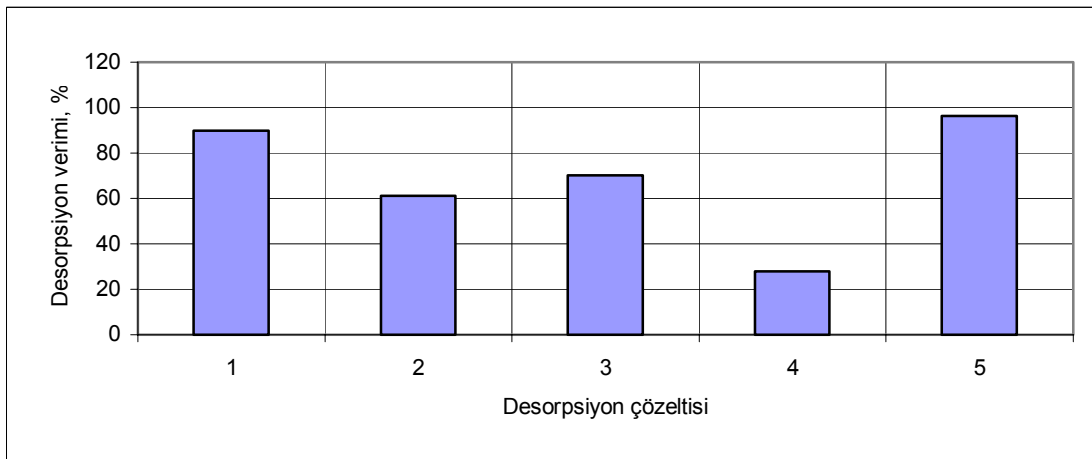
	Yıkama çözeltisi	Biyomasın tutmuş olduğu Hg(II) miktarı mg Hg ²⁺ /g biyomas	yıkama çözeltisindeki Hg(II) konsantrasyonları. mg/l	Desorpsiyon verimi %
1	0.05 N HNO ₃	19.30	90.50	94
2	0.2 M CaCl ₂	19.30	55.39	57
3	0.1 M Na ₂ CO ₃	19.30	56.93	59
4	Saf su	19.30	13.12	14
5	0.05 N HCl	19.30	91.67	95



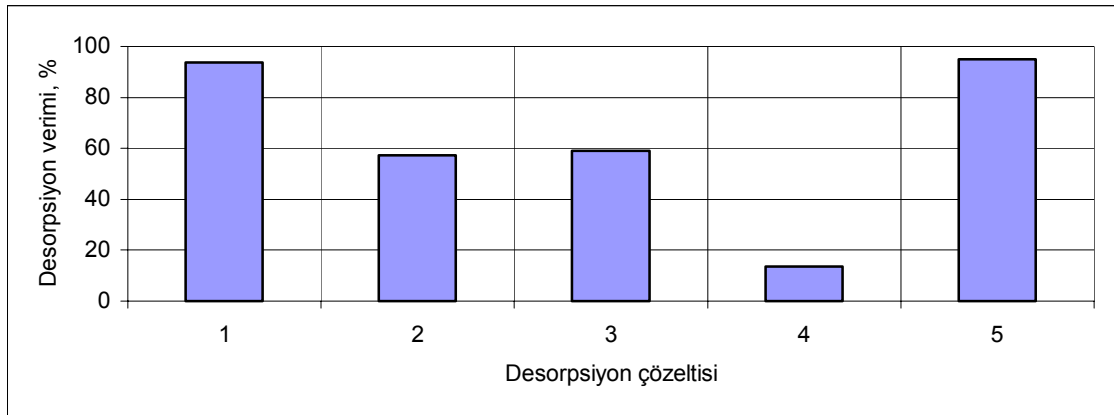
Şekil 4.33. Yıkama çözeltilerinin kurşun desorpsiyonuna etkisi



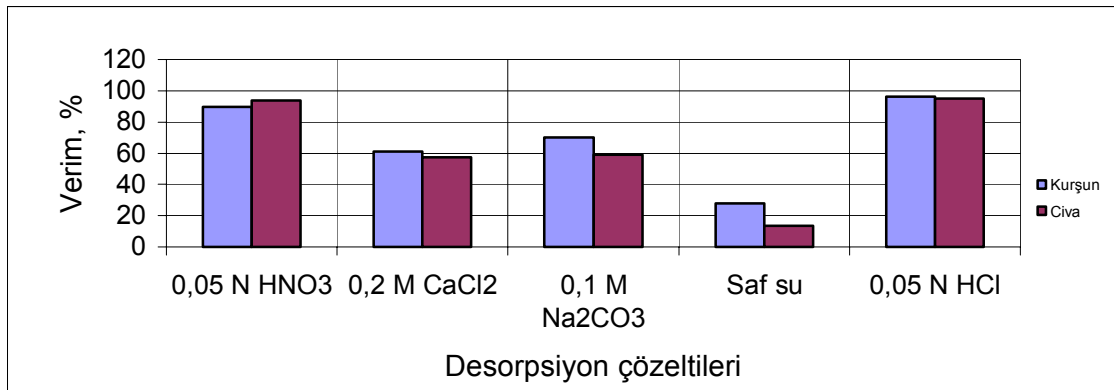
Şekil 4.34. Yıkama çözeltilerinin cıva desorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.35. Kurşun için desorpsiyon veriminin yıkama çözeltileri ile değişimi



Şekil 4.36. Cıva için desorpsiyon veriminin yıkama çözeltileri ile değişimi



Şekil 4.37. Kurşun ve cıva desorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

4.7. Desorpsiyon İşleminde Sonra Biyomasın Rejenere Edilmesi ve Tekrar Kullanılması

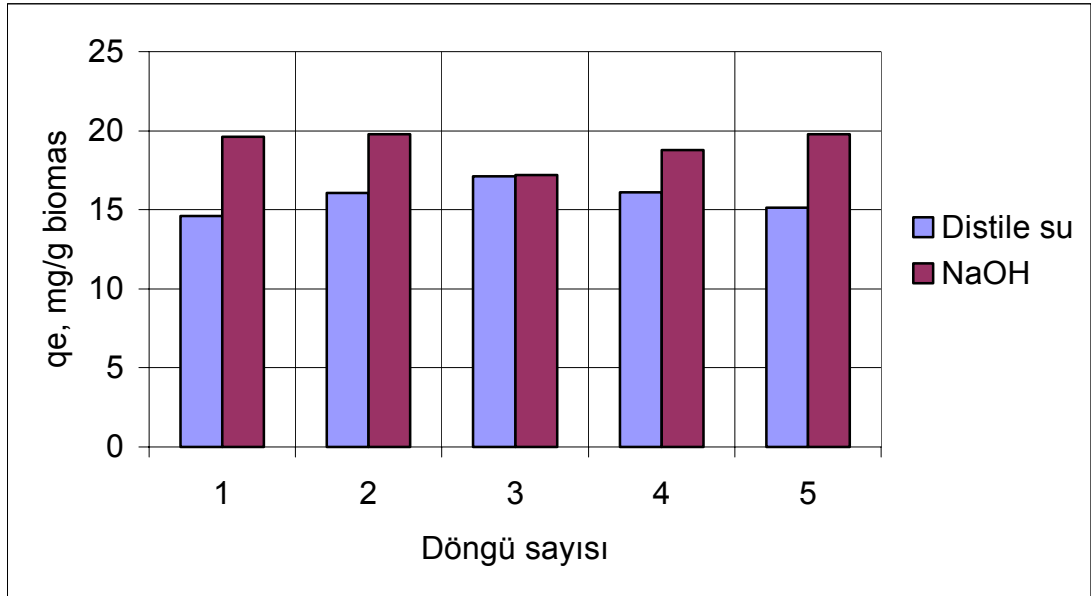
Biyomasın uygun bir biosorbent olarak kullanılabilmesi için biyomasın biyosorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilirliği önemlidir. Bu amaçla biyosorpsiyonda kullanılan biyomas HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra saf su ve 0.2 N NaOH çözeltisi ile rejenere edilerek tekrar biyosorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve bu işlem 5 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen veriler kurşun için Çizelge 4.23 ve cıva için Çizelge 4.24'de sunulmuştur. Rejenerasyon işlemi ile kurşunun ve cıvanın biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimler sırayla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.23. Saf su ve NaOH ile rejenerasyondan sonra biyomasın tekrar kullanımı sonucu kurşun biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim

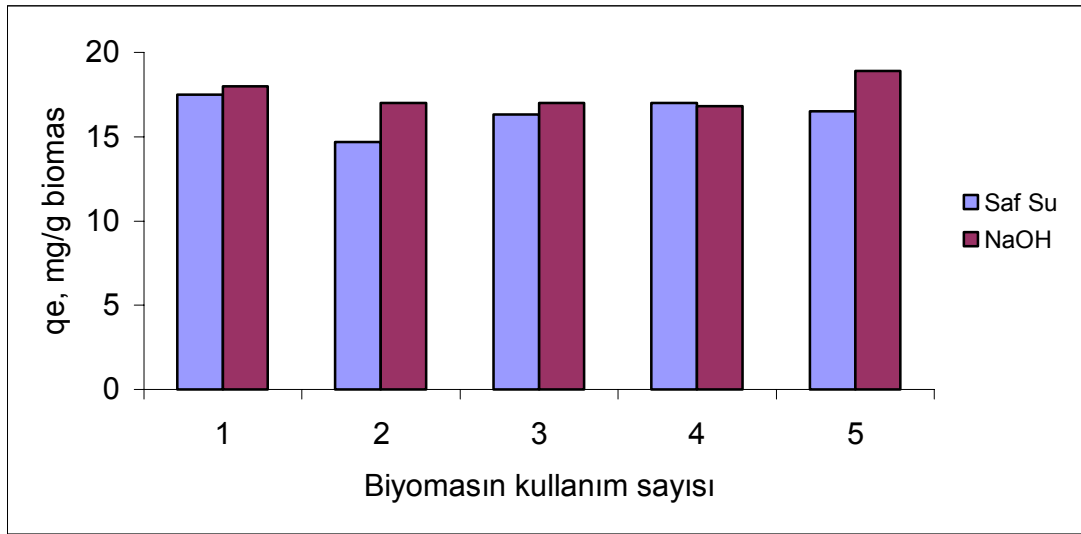
Gerçekleştirilen rejenerasyon ve desorpsiyon döngüsü sayısı	1	2	3	4	5
Kullanılan rejenerant	q_e , mg Pb ²⁺ /g biyomas				
Saf Su	14.59	16.07	17.11	16.12	15.12
NaOH	19.62	19.78	17.19	18.76	19.8

Çizelge 4.24. Saf su ve NaOH ile rejenerasyondan sonra biyomasın tekrar kullanımı sonucu cıva biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim

Gerçekleştirilen rejenerasyon ve desorpsiyon döngüsü sayısı	1	2	3	4	5
Kullanılan rejenerant	q_e , (mg Hg ²⁺ /g biyomas)				
Saf Su	17.50	14.70	16.30	17.00	16.50
NaOH	18.00	17.00	17.00	16.80	18.90



Şekil 4.38. Rejenere edilen malzemenin kurşun için tekrar kullanımı



Şekil 4.39. Rejenere edilen malzemenin cıva için tekrar kullanımı

Kurşun için saf su ile yapılan rejenerasyon işlemi, ilk biyosorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında 1. döngü sonucunda %23, 2. döngü sonucunda %15, 3. döngü sonucunda %9, 4. döngü sonucunda %14 ve 5. döngü sonucunda %15 oranlarında azalmalar gözlenmiştir. NaOH çözeltisinin rejenerasyonda kullanılması sonucunda ise biyosorpsiyon kapasitesinde. 1. döngü sonucunda %3.5'lik, 2. döngü sonucunda %4.5 ve 5. döngü sonucunda %4.5 değerinde bir artış görülürken, 3. döngü sonucunda %9, 4. döngü sonucunda %1. oranlarında azalmalar gözlenmiştir.

Cıva için saf su ile yapılan rejenerasyon işlemi, ilk biyosorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında 1. döngü sonucunda %10.2, 2. döngü sonucunda %24.6, 3. döngü sonucunda %16.4, 4. döngü sonucunda %12.8 ve 5. döngü sonucunda %13.8'lik azalmalar gözlenmiştir. NaOH çözeltisinin rejenerasyonda kullanılması sonucunda ise biyosorpsiyon kapasitesinde, 1. döngü sonucunda %7.7, 2. döngü sonucunda %12.8, 3. ve 4. döngü sonucunda %12.8, 5. döngü sonucunda %3'lük azalmalar tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlar dikkate alındığında aktif çamur biyoması için NaOH iyi bir rejenerant denilebilir. Biyomasın defalarca rejenere edilerek kullanılması sonucu biyosorpsiyon kapasitesinde büyük ölçüde bir azalma ile karşılaşılmağıdır. Aksine rejenerasyon sonucu biyosorpsiyon kapasitesinde bazı döngüler sonucu artış

gözlemlenmiştir. Buradan biyomasın yıkanması ve rejenerasyonunun bağlanma bölgelerini bozmadığını hatta yeni bağlanma bölgeleri ortaya çıkardığı söylenebilir. Kostik rejenerasyonu protonlaşmayı azaltır ve fonksiyonel gruplar üzerinde protonların yerine Na^+ iyonları geçer. Daha sonra bu iyonlar biyosorpsiyon sırasında ağır metaller ile yer değiştirirler (Brierley vd., 1985). Hunt (1986), sodyum hidroksit konsantrasyonundaki artışın aktif bağlanma bölgelerini arttırdığını deneysel olarak göstermişlerdir. Atkinson vd. (1998a), biyomas rejenere edilirken hücre duvarının bütünlüğü, yüzey metal bağlama bölgeleri yok olmazsa, biyosorpsiyon prosesinin çok faydalı bir proses olduğunu belirtmiştir.

4.8. Kesikli Biyosorpsiyon Testleri Sonucu Biyomasın Ortama Yayıdığı Toprak Alkali Metallerin Konsantrasyonu

Literatürde sunulan çalışmalarda biyosorpsiyon sırasında ortama toprak alkali metallerin (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) yayılabileceği görüşü ağırlık kazanmaktadır. Ağır metalleri biyosorplama işleminden sonra içinden ağır metal uzaklaştırılan çözeltide toprak alkali metallerin konsantrasyonları ölçülmüştür. Bununla birlikte biyomas, ağır metal içermeyen damıtılmış suyun içine bırakılarak biyosorpsiyon şartlarında çalkalanmış ve çalkalama işlemi sonucunda suda yukarıda bahsedilen ağır metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Kurşun için elde edilen değerler Çizelge 4.25’de, cıva için elde edilen değerler ise Çizelge 4.26’da sunulmuştur. Biyosorpsiyon testleri sonucu ortama yayılan toprak alkali metallerin konsantrasyonları, biyomasın çalkalanması ile ortama yayılan konsantrasyonlardan büyüktür. Bu olay biyosorpsiyon olayının en azından bir kısmının iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir. Tren-sears vd. (1984), *Rhizopus arrhizus* ile uranyum biyosorpsiyonunda ortama H^+ iyonlarının yayıldığını ve uranyum iyonları ile H^+ iyonlarının yer değiştirdiğini belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda biyosorpsiyon olayının temel mekanizmasının iyon değişimi olduğunu vurgulamışlardır. Mureleedharan vd. (1994), *G. Lucidum* ile Cu^{2+} biyosorpsiyonu sırasında Ca^{2+} ve H^+ iyonlarının ortama yayıldığını deneysel olarak yapmış oldukları çalışmada gözlemişlerdir. Literatürde yer alan çalışmalarda biyosorpsiyon sırasında biyomastan Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının ortama yayıldığı ifade edilmektedir (Akthar vd., 1996; Avery ve Tobin. 1993; Brady ve Tobin. 1994b). Biyosorpsiyon sürecinde yukarıda bahsedilen metallerin ortama

yayılması, iyon değişiminin bir neticesidir. Yapılan biyosorpsiyon testleri sırasında ortama Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının yayıldığı tespit edilmiştir. Bulgulardan, aktif çamur ile kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonunda iyon değişiminin etkin bir mekanizma olduğu düşünölmektedir.

Çizelge 4.25. Kurşun biyosorpsiyonu sırasında ortama yayılan toprak alkali metaller

Toprak alkali metaller	Biyosorpsiyon sonrası ortama yayılan toprak alkali metallerin Konsantrasyonu mg/l	Kurşunsuz damıtık suda biyomasın çalkalanması sonucu ortama yayılan toprak alkali metallerin konsantrasyonu, mg/l
Na^+	7.40	4.30
K^+	1.25	0.40
Mg^{2+}	3.67	0.80
Ca^{2+}	4.12	0.70

Çizelge 4.26. Cıva biyosorpsiyonu esnasında yayılan toprak alkali metaller

Toprak alkali metaller	Biyosorpsiyon sonrası ortama yayılan toprak alkali metallerin Konsantrasyonu mg/l	Cıvasız damıtık suda biyomasın çalkalanması sonucu ortama yayılan toprak alkali metallerin konsantrasyonu, mg/l
Na^+	5.10	4.30
K^+	4.30	0.40
Mg^{2+}	3.20	0.80
Ca^{2+}	1.71	0.70

4.9. Biyosorpsiyon Mekanizmalarını Belirleme Çalışmaları

Aktif çamur karışık bir mikroorganizma kültürüdür. Bakteri, protozoa, mantar gibi pek çok mikroorganizmaların bir araya gelmesinden oluşur. Aktif çamuru meydana getiren mikroorganizmaların hücre zarlarının yapısı ağır metalleri bağlama kapasitesine sahiptir. Hücre zarları ve duvarları temel yapı taşları olarak bilinen asidik polisakaritler, karboksil grupları, lipitler ve amino asitler gibi değişik organik

bileşiklerden oluşur. Bu temel yapı taşları amin, karboksil ve fosfat gibi fonksiyonel grupları içerirler. Biyosorpsiyonda bu temel yapı taşlarının bizzat kendileri veya fonksiyonel grupları aktif rol alırlar. Bu çalışmada aktif çamur içerisindeki karboksilik asit, amin ve fosfat fonksiyonel gruplarının ve lipidlerin biyosorpsiyona etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için biyomas Bölüm 3.6'da belirtilen ön işleme yöntemlerinden geçirilmiş ve ön işlemden geçirilen biyomaslar biyosorpsiyon testlerinde kullanılmıştır. Hiçbir ön işlemden geçirilmemiş biyomasın IR spektrumu çekilerek yukarıda bahsedilen grupların biyomasta olup olmadığı belirlenmiş, daha sonra muamele edilmiş biyomasların IR spektrumları çekilerek araştırılan grupların stabil hale gelip gelmediği ve lipidlerin biyomastan uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Hiçbir ön işlemden geçirilmemiş aktif çamur biyomasının (ham biyomas) IR spektrumu Ek 3A'da verilmiştir. Ek 3B'de metanol ve hidroklorik asit ile şartlandırılan biyomasın spektrası, Ek 3C'de formik asit ve formaldehit ile şartlandırılan biyomasın IR'si, Ek 3D'de nitrometan ve trietil fosfit ile şartlandırılan biyomasın IR'si, Ek 3E'de benzen ile ve Ek 3F'de aseton ile şartlandırılmış biyomasın IR spektrumları verilmiştir.

Karboksilik asitlerde karbonil gruplarına ait C=O gerilmesi 1700 cm^{-1} de, esterlere ait C=O gerilmesi ise 1740 cm^{-1} de gözlenebilir (Dikman, 1985). Ek 3B'de 1734 cm^{-1} de keskinleşen pik karboksil gruplarının esterleştiğinin göstergesidir. Karboksilik asitlere ait C-O gerilmesi 1250 cm^{-1} civarında görülür. Esterlere ait C-O-C gerilmesi ise 1240 cm^{-1} de görülür (Dikman, 1985). Ham biyomasın spektrumunda (Ek 3A) 1239 cm^{-1} de görülen pikin, esterleştirilmiş üründe (Ek 3B) 1231 cm^{-1} e kayması ester oluşumunu desteklemektedir.

Aminlere ait NH_2 gerilmesi 1600 cm^{-1} de görülür (Dikman, 1985). Ham üründe $1545\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pik şiddetinin metilleşmiş ürünün spektrasında (Ek 3C) azalması amin gruplarının işlem görmüş biyomasta eksildiğinin bir göstergesidir. Ayrıca C-N gerilmesine ait 1070 cm^{-1} civarında görülen omuzun metilleşmiş üründe belirginleşmesi C-N gerilmesinin arttığını (Ek 3C), ham biyomasın spektrasında (Ek

3A) 1543 cm^{-1} de görülen N-H gerilmesinin metilleşmiş biyomasın spektrasında (Ek 3C) kaybolması ve Ek 3C'de 1383 cm^{-1} de görülen $\text{CH}_3\text{-N}$ e ait pik metilleşmenin kanıtı olarak gösterilebilir.

Ek 3D, nitrometan ve trietil fosfit ile muamele edilmiş biyomasın IR spektrasıdır. Ek 3A ile karşılaştırıldığında 900 cm^{-1} civarındaki omuz açıkça görülmemektedir. Omuzun şartlandırılmış biyomasta görülmemesi fosfat gruplarının esterleştiği görüşünü destekler.

Ek 3E, benzen ile Ek 3F aseton ile muamele edilmiş biyomasın IR'sini göstermektedir. Her iki şekilde de Ek 3A'da 1740 cm^{-1} civarında görülen pik görülmemektedir. Bu durum biyomastan CH_2 gruplarının diğer bir ifade ile lipidlerin uzaklaştırıldıklarının bir göstergesidir.

Kurşun için elde edilen biyosorpsiyon verileri Çizelge 4.27'de, cıva için elde edilen veriler ise Çizelge 4.28'de sunulmuştur. Çizelge 4.27'ye bakıldığında çözeltide en yüksek kalıntı konsantrasyon BMI'dedir. BMI karboksil gruplarının esterleştiği biyomastır. Yani karboksil grubu biyosorpsiyon işlemine katılmamıştır. Elde edilen bu sonuca göre aktif çamur biyoması ile kurşunun biyosorpsiyonunda en etkin fonksiyonel grubun karboksil grubu olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra fosfat grubu ve lipidlerin de biyosorpsiyon olayına katkısı görülmektedir. Şekil 4.28 irdelendiğinde ise aktif çamur ile cıva biyosorpsiyonunda en etkin fonksiyonel grubun amin grubu olduğu anlaşılmaktadır. Amin grubunu, fosfat ve karboksil grubu izlemektedir. Tobin vd. (1984), metal bağlanmasının değişik bölgelerde değişik oranlarda olabileceğini belirtmişlerdir. Her fonksiyonel grup her metali farklı oranda yakalayabilir. Norton vd. (2004), aktif çamur ile kurşun(II) biyosorpsiyon çalışmasında karboksil fonksiyonel gruplarının en etkili grup olduğunu ortaya koymuşlardır. Böyle kanaate ulaşılmasında biyosorpsiyon öncesi ve sonrasına ait IR'ler etkili olmuştur. Kapoor ve Viraraghavan (1998b), bir mantar olan *Aspergillus niger* ile kurşun, bakır ve kadmiyumun biyosorpsiyon mekanizmasını belirleme çalışmalarında, bu çalışmada da kullanılan metodu kullanmışlardır. Kurşun ve kadmiyum biyosorpsiyonunda karboksil gruplarının, bakır biyosorpsiyonunda ise

amin gruplarının etkili olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada biyomasın ortama toprak alkali metal yaydığını da deneysel çalışmalar ile göstermişler ve sonuçta biyosorpsiyon sürecinin su ve atıksu arıtımında yaygın bir kullanıma sahip olan zayıf asidik katyon değiştiriciler ile aynı sonucu verdiğini kanıtlamışlardır.

Çizelge 4.27. Kurşun için giderim mekanizmasını belirleme çalışmaları sonuçları (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 30 °C, karıştırma süresi 90 dk., karışımdaki biyomas miktarı 50 mg, karışım hacmi 50 ml, pH 3.5)

Biyomas Tipi	Kurşun Konsantrasyonu (mg/l)	Karışım sonrası pH değeri
BMI	17.23	2.95
BMII	3.71	5.49
BMIII	15.83	5.30
BMIV	11.34	6.89
BMV	10.42	6.96

Çizelge 4.28. Cıva için giderim mekanizmasını belirleme çalışmaları sonuçları (başlangıç metal konsantrasyonu 20 mg/l, karıştırma hızı 150 d/d, sıcaklık 20 °C, karıştırma süresi 105 dk., karışımdaki biyomas miktarı 50 mg, karışım hacmi 50 ml, pH 5.8)

Biyomas Tipi	Cıva Konsantrasyonu (mg/l)	Karışım sonrası pH değeri
BMI	7.92	3.51
BMII	15.53	4.95
BMIII	11.81	7.00
BMIV	4.20	7.34
BMV	6.68	7.72

4.10. Tutuklu Malzeme İle Yapılan Çalışmalar

Aktif çamurun tutuklama yapılmadan kolonda kullanılması halinde çamur tanecikleri kolonu tıkayarak kolon içerisinde basınç düşüşüne neden olur. Bunun yanı sıra biyomas şişerek yüzmeye başlar. Ayrıca biyoması arıtılmış sudan ayırmak ve geri yıkama işlemi oldukça güçtür. Bu olumsuzluklardan dolayı kolon çalışmalarında biyomas kullanılmak istendiğinde biyomasın tutuklanması gerekir. Biyomasın

tutuklanarak kolonda biyosorpsiyon için kullanımı biyomasın biyosorpsiyon kapasitesini, mekanik dayanıklılığını ve kimyasal durumlara karşı direncini de artırır.

Bu avantajlarından dolayı biyomaslar kolonda tutuklanarak kullanılırlar. Tutuklu biyomasın kullanıldığı kolon ile biyosorpsiyon prosesleri çok düşük çıkış konsantrasyonu verirler. Atıksuyun miktarı çok fazla ise bu prosesi kullanmak daha verimli olur. Rejenerasyonu kesikli proseslere nazaran daha kolaydır ve kolon oldukça küçük hacimler ile rejenere edilebilir. Bunun sonucunda kirlilik açısından yoğun bir geri yıkama suyu elde edilir. Daha sonra bu sudan kirlilik değişik yöntemler ile ayrılabilir ve uygun yöntemlerle geri kazanılabilir (Rao ve Viraraghavan. 2002).

Ancak biyomasın tutuklanması işlemi maliyet açısından ve tutuklanan biyomasın destek materyali içerisinde sıkışık halde tutulmasıyla yüzey alanının azalması gibi dezavantajları da vardır (Aksu ve Gönen. 2004).

Bu çalışmada tutuklama maliyetini düşürmek için polimer yerine polistiren (PS) malzemedan imal edilmiş atık plastik ve plastiği çözmek için organik çözücü olarak endüstride yaygın olarak kullanılan kullanılmıştır. Tutuklama işleminde kullanılan kloroformun tamamına yakını uçurularak geri kazanılmıştır.

Bölüm 3.7'de belirtildiği üzere aktif çamur biyoması tutuklanmıştır. Tutuklanan biyomas bir karıştırıcıda parçalandıktan sonra tutuklu biyomas 30 nolu (elek çapı 590 mikrometre) elekten elenmiş ve 35 nolu (elek çapı 500 mikrometre) eleğin üzerinde kalan tutuklu biyomas ile kolon çalışmaları yapılmıştır.

Sürekli kolon prosesleri daha iyi çıkış suyu elde edilmesini ve biyomasın adsorpsiyon kapasitesinden daha fazla faydalanılmasını sağlar (Volesky ve Prasetyo, 1994). Bu amaçla yapılan kolon çalışmasında 20 mg/l konsantrasyona sahip metal çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltilerin pH değeri kesikli çalışmada elde edilen optimum pH değerine NaOH ile getirildi. 1.2 cm çapındaki kolona 25 cm kalınlığında bir yatak olacak şekilde 50 mg tutuklu malzeme yerleştirildi. 2.5 ml/dk

lık bir debi ile metal çözeltisi kolona verilerek kolon çalışması gerçekleştirildi. Belli zaman aralıklarında alınan numunelerde metal analizi yapıldı. Aynı zamanda numunelerin çıkış pH'ları da ölçüldü. Kurşun ve cıva için elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Kolon ile biyosorpsiyon çalışması, iyon değiştirme ve adsorpsiyon kolonları tasarımında oldukça sık kullanılan Thomas kinetik modeli ile açıklanmaya çalışılmış ve kinetik sabitleri hesaplanmıştır.

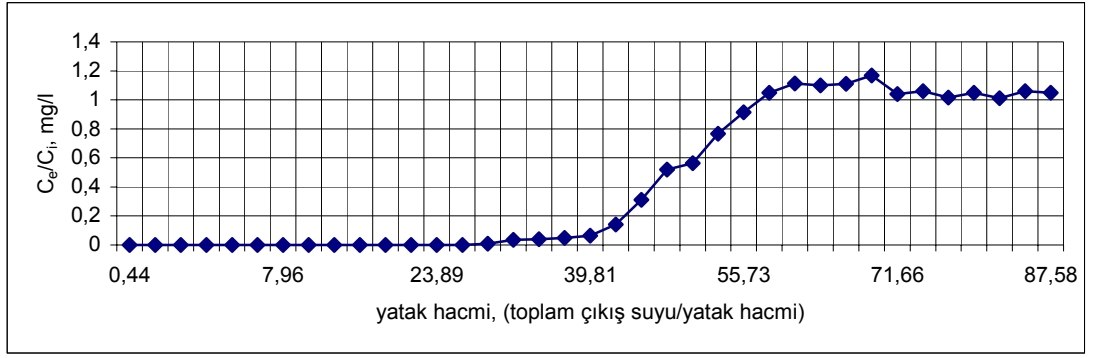
Kolonun işletim süresi ve buna bağlı olarak kırılma noktası eğrisi kurşun için Şekil 4.40, cıva için Şekil 4.41'den yararlanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.29. Tutuklu malzeme ile kurşun giderimi için yapılan kolon test çalışması sonuçları

Zaman, dk	Hacim, ml	Konsantrasyon, mg/l	pH _{çıkış}
5	12.5	0	7.31
10	12.5	0	7.28
15	12.5	0	7.28
30	37.5	0	7.24
45	37.5	0	7.18
60	37.5	0	7.08
90	75	0	6.97
120	75	0	6.83
150	75	0	6.82
180	75	0	6.74
210	75	0	6.60
240	75	0	6.58
270	75	0	6.52
300	75	0	6.52
330	75	0.17	6.46
360	75	0.69	6.41

Çizelge 4.29 (devam)

390	75	0.78	6.39
420	75	0.95	6.37
450	75	1.30	6.37
480	75	2.82	6.31
510	75	6.24	6.20
540	75	10.37	6.01
570	75	11.27	5.87
600	75	15.32	5.21
630	75	18.27	4.83
660	75	20.96	4.12
690	75	22.27	3.81
720	75	22.00	3.64
750	75	22.20	3.55
780	75	23.37	3.62
810	75	20.80	3.76
840	75	21.20	3.52
870	75	20.30	3.54
900	75	20.98	3.48
930	75	20.24	3.52
960	75	21.19	3.41
990	75	20.97	3.62



Şekil 4.40. Kurşun biyosorpsiyonunda kolondan geçen çözelti ile konsantrasyondaki değişim

Çizelge 4.30. Tutuklu malzeme ile cıva giderimi için yapılan kolon çalışması sonuçları

Zaman, dk	Hacim, ml	Konsantrasyon, mg/l	pH _{çıkış}
5	12.5	0	7.75
10	12.5	0	7.76
15	12.5	0	7.70
30	37.5	0	7.72
45	37.5	0	7.70
60	37.5	0	7.70
90	75	0	7.67
120	75	0	7.67
150	75	0.20	7.68
180	75	0.90	7.66
210	75	2.82	7.52
240	75	7.75	7.46
270	75	17.66	7.15
300	75	23.75	6.98
330	75	25.64	6.56
360	75	23.50	6.45
390	75	25.90	6.44
420	75	28.20	6.44
450	75	29.30	6.46
480	75	30.70	6.44
510	75	29.80	6.45



Şekil 4.41. Cıva biyosorpsiyonunda kolondan geçen çözelti ile konsantrasyondaki değişim

Şekil 4.40 incelendiğinde ilk başlangıçta yatak hacminin 26.53 katı kadar çözelti kolondan geçirildiğinde çıkış suyunda kurşun konsantrasyonuna rastlanmamıştır. 29.19 kat yatak hacmi kadar çözelti kolondan geçirildiğinde 0.173 mgPb²⁺/l lik bir konsantrasyona rastlanmıştır. 42.46 kat yatak hacmi çözelti kolondan geçirildiğinde 2.82 mgPb²⁺/l konsantrasyonuna rastlanırken, 47.77 kat yatak hacmi kadar çözelti geçirildiğinde çıkış kurşun konsantrasyonu 10.37 mgPb²⁺/l konsantrasyonuna ulaşmaktadır. Bu aşamaya gelinceye kadar kolon, maksimum verimde işletilmiştir. Giriş konsantrasyonunun %50'si, kolon yatak hacminin 47.7 katı kurşun çözeltisi kolondan geçirildiğinde kolonda biyosorbe edilmektedir. Bu aşamadan sonra yatak hacminin yaklaşık 10 katı çözelti daha kolondan geçirildiğinde artık çıkış konsantrasyonu 20.96 mgPb²⁺/l değerine ulaşmakta; yani kolondaki tutuklu biyomas artık biyosorpsiyon görevi görmemektedir.

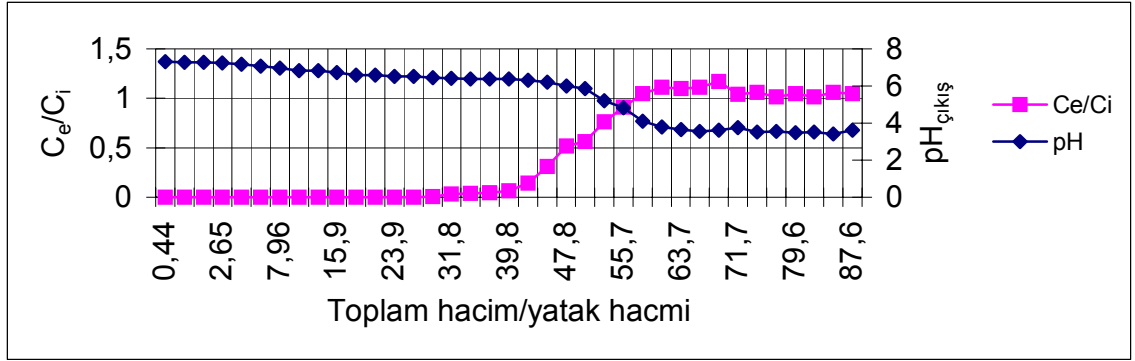
Şekil 4.41 incelendiğinde ilk başta cıva için yaklaşık 10.6 kat yatak hacmi kadar çözelti kolondan geçirildiğinde çıkış suyunda cıva konsantrasyonuna rastlanmamıştır. 18.57 kat yatak hacmi kadar çözelti kolondan geçirildiğinde 2.82 mgHg²⁺/l lik bir konsantrasyona rastlanmıştır. 21.23 kat yatak hacmi çözelti kolondan geçirildiğinde 7.75 mgHg²⁺/l konsantrasyonuna rastlanırken. 23.88 kat yatak hacmi kadar çözelti geçirildiğinde çıkış kurşun konsantrasyonu 17.66 mgHg²⁺/l konsantrasyonuna ulaşmaktadır. Bu noktada C_e/C_i oranı 0.88'e ulaşmaktadır. Artık kolon cıvayı biosorbe etme yeteneğini kaybettiği söylenebilir.

Çıkış suyunda pH değerleri ölçümleri kurşun için Çizelge 4.29 ve cıva için Çizelge 4.30'da verilmiştir. Konsantrasyonlardaki değişimler ile çıkıştaki pH'lardaki değişimler Şekil 4.42'de kurşun, Şekil 4.43'de cıva için verilmiştir. Giriş pH değeri kurşun için 3.5 tir. Şekil 4.42'ye bakıldığında başlangıçta çıkış pH sı 7.31 olarak görülmekte ve C_e/C_i yaklaşık 0.8 olana kadar kademeli olarak azalmaktadır. Burada çıkış pH değeri yaklaşık olarak 6 dır. Kolondaki tutuklu biyomas biyosorpsiyon kabiliyetini kaybettikten sonra çıkış pH değeri de ani olarak düşmekte ve sonuçta çıkış pH sı 3.5 e ulaşmaktadır. Cıva için kolona verilen çözeltilinin pH değeri 5.8 dir. Kolon işletilmeye başladıktan 5 dakika sonra çıkış suyunun pH değeri 7.75 olarak ölçülmüştür. C_e/C_i yaklaşık 0.4 olana kadar çıkış pH'sı kademeli olarak 7.46 ya düşmektedir. Kolon biyosorpsiyon kapasitesini kaybedince çıkış pH'sı 6.98 değerine, en son ise 6.45 değerine düşmektedir. pH 7.15 den sonra çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonundan büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.43). Bunun anlamı kolonun kendi kendini yıkamasıdır. Bu noktadan sonra kolon biosorbe ettiği cıvayı giriş çözeltilisine salmaktadır. Çıkış suyunda pH değerinin artmasının sebebi biyomastan ortama OH^- ve toprak alkali iyonlarının yayılması olabilir.

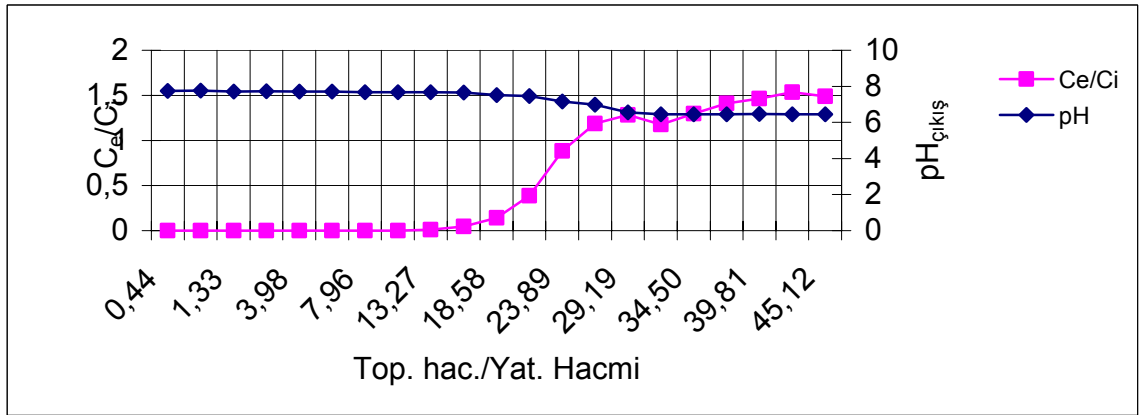
Kolonun biyosorpsiyon kinetiği için uygulamada adsorpsiyon kolonu ve iyon değiştirici kolonların tasarımında kullanılan Thomas Kinetik Modeli ile kolondaki biyosorpsiyon olayı açıklanmıştır. Thomas kinetik modeli sabitlerini elde etmek için oluşturulan doğrusal grafikler kurşun için Şekil 4.44, cıva için Şekil 4.45'de sunulmuştur. Grafikler yardımı ile elde edilen kinetik sabitler ve grafiklerin regrasyon sayıları Çizelge 4.31'de sunulmuştur. Çizelgede q_0 değerleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon kolonu, kurşunu cıvadan daha fazla tercih ettiği söylenebilir. Thomas modeli için çizilen grafiğin regrasyon sayısı yüksek bir doğru vermesi biyosorpsiyon kinetiğinin Thomas modeli ile açıklanabilir olduğunu göstermektedir.

Aksu vd. (2002), aktif çamur biyomasını Mowital®B3OH reçinesi ile tutuklayarak Cr(VI) yı kolon prosesi ile biyosorbe etmiştir. Çalışmanın sonucunda biyomasın kolondaki biyosorpsiyon kapasitesini 16.4 mg/g biyomas olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonucu aktif karbon ile karşılaştırdıklarında yüksek akış hızında (3.2

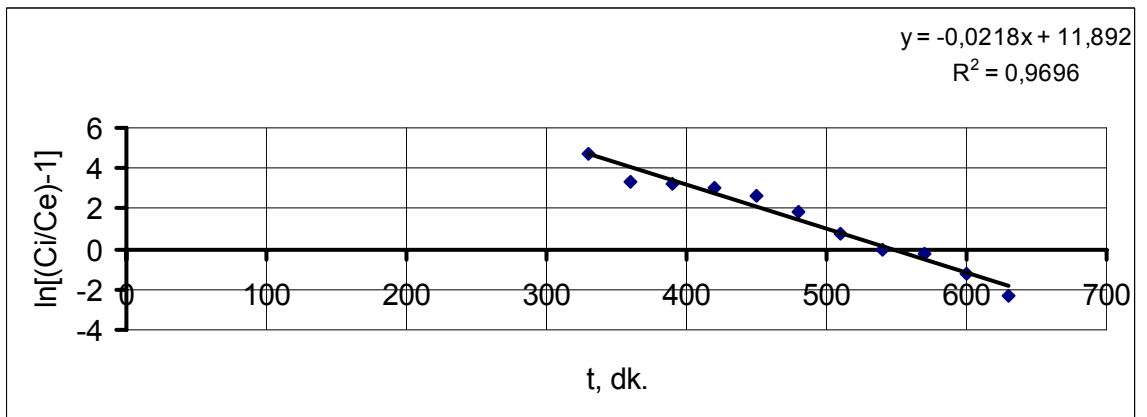
ml/dk) aynı sonucu elde etmişler ve elde ettikleri malzemeyi krom giderimi için aktif karbona alternatif olarak sunmuşlardır.



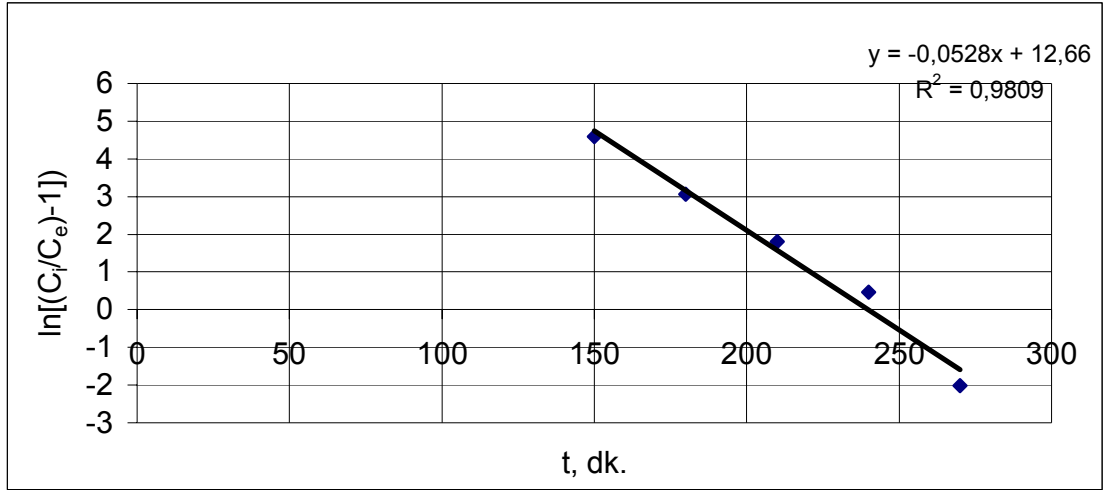
Şekil 4.42. Kurşun biyosorpsiyonunda çıkış pH değeri ve C_e/C_i nin toplam hacim/yatak hacmine oranı grafiği



Şekil 4.43. Cıvanın kolonda biyosorpsiyonu sırasında çıkış pH değerlerindeki değişim



Şekil 4.44. Kurşun için doğrusallaştırılmış Thomas Kinetik Modeli



Şekil 4.45. Cıva için doğrusallaştırılmış Thomas Kinetik Modeli

Çizelge 4.31. Kurşun ve cıva için kolon çalışması sonucu elde edilen Thomas sabitleri

	K	q ₀	R ²
Kurşun	0.0478	25.878	0.9696
Cıva	0.0489	25.86	0.9809

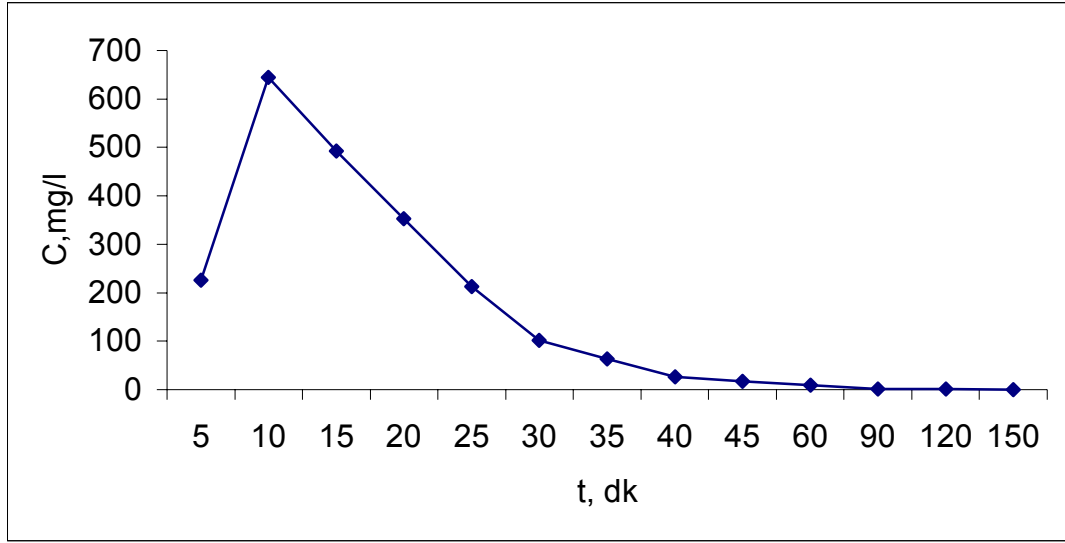
4.10.1. Ağır Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılmış Biyomasın Desorpsiyonu

Kolon çalışmasında desorpsiyon işlemi için yukarıda metali yakalayan kolon, 0.05 N lik HCl çözeltisi ile geri yıkanmıştır. Yıkama işleminde de akış hızı 2.5 ml/dk olarak alınmıştır. Belli sürelerde alınan numunelerin metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen veriler kurşun için Çizelge 4.32'de, cıva için Çizelge 4.33'de sunulmuştur. Zamana karşı yıkama çözeltisi konsantrasyon grafikleri Şekil 4.46'da kurşun için, Şekil 4.47'de ise cıva için görülmektedir. Şekil 4.46'ya bakıldığında ilk 10 dakika sonunda en yüksek konsantrasyona ulaşılmaktadır. Cıva için ise 20 dakika sonunda pik değere ulaşılmaktadır (Şekil 4.47). Daha sonra yıkama çözeltisi çıkış konsantrasyonunda kademeli olarak azalma gözlenmiştir. Kurşun için 90 dakika sonunda yıkama işlemi hemen hemen tamamlanmıştır. Bu noktada kurşun konsantrasyonu 1.5 mg/l dir. 150 dakikanın sonunda da bu değer 0.1 mg/l ye düşmüştür. Cıva içinde ilk 20 dakikadan sonra yıkama çözeltisindeki cıva konsantrasyonu kurşundaki gibi kademeli olarak azalmış ve 120 dakikanın sonunda 0.28 mg/l lik bir konsantrasyon değerine düşmüştür.

Çizelge 4.32. Kurşunu biyosorbe etmiş kolonun geri yıkanması

Süre, dk	Pb ²⁺ Konsantrasyonu, mg/l
5	226.00
10	644.00
15	492.00
20	353.00
25	212.00
30	102.30
35	63.00
40	27.00
45	17.00
60	9.00
90	1.50
120	0.80
150	0.10

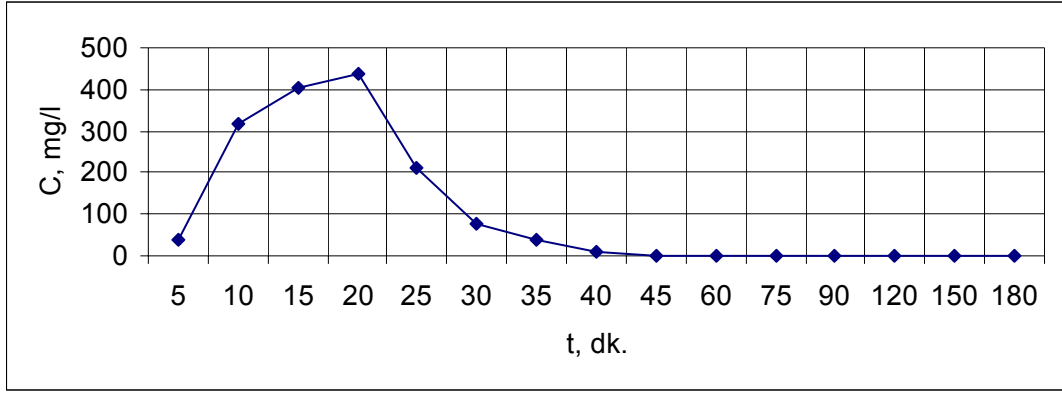
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda HCl tutuklu aktif çamur biyomasından kurşun ve cıvayı geri yıkamada etkili bir çözelti olarak belirlenmiştir. Yan ve Viraraghavan (2001), *M. Rouxii* ile yapmış oldukları kolon çalışmasında kolonu HNO₃ çözeltisi ile yıkamışlar ve hemen hemen tutulan metalin tamamına yakınıni biyomastan geri yıkamışlardır. Lewis ve Kiff (1988), kadmiyumu biyosorbe etmiş bir kolonu 0.1 M HCl ile yıkamış ve bu sayede bağlı metalin %95 inden fazlasını uzaklaştırmışlardır. Tutuklu biyomaslar için Ferguson vd.(1989), metal adsorplamış polysulfone üzerinde tutuklu biyoması sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit ile yıkamışlardır. Biyoması 120 defadan daha fazla biyosorpsiyon işleminde kullanmışlar ve biyosorpsiyon kapasitesinde hiçbir değişim olmadığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.46. Kolonda kurşunun geri yıkanması sırasında geri yıkama çözeltisinde kurşun konsantrasyonunun değişimi

Çizelge 4.33. Cıvayı biyosorbe etmiş kolonun geri yıkanması

Süre, dk	Hg ²⁺ konsantrasyonu, mg/l
5	39.20
10	319.00
15	403.00
20	436.00
25	211.00
30	78.00
35	39.00
40	8.60
45	0.80
60	0.60
75	0.30
90	0.30
120	0.28
150	0.30
180	0.24



Şekil 4.47. Kolonda cıvanın geri yıkanması sırasında geri yıkama çözeltilisinde cıva konsantrasyonunun değişimi

4.11. Cıva İle Kurşunun Rekabete Dayalı Biyosorpsiyonu

Kurşunun rekabetli biyosorpsiyon çalışması için yapılan izoterm çalışmalarında çözeltilinin pH sı 4.5'e ayarlandı. Ancak kurşun(II) un ve cıva(II) nın giderimi için yapılan izoterm çalışmasında başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l, kurşun ve cıvanın rekabetli biyosorpsiyon çalışmalarında her iki metalin başlangıç konsantrasyonları 10 ar mg/l olarak alınmıştır. Biyosorpsiyon işleminin karışım hızı 150 d/d karışım süresi 105 dakika ve karışım hacmi 50 ml olarak alınmıştır. Karışım süresi sonunda çözeltide arta kalan metal konsantrasyonları ölçülmüş ve elde edilen ölçüm sonuçları Çizelge 4.34 ve Çizelge 4.35'de sunulmuştur. Kurşun ve cıva çözeltilisinin birlikte olduğu çözeltide kurşun biyosorpsiyonunun biyomas miktarı ile biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim. Şekil 4.48'de, cıvanın biyosorpsiyon kapasitesindeki değişim ise Şekil 4.49'da görülmektedir. Şekil 4.50'de ise kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonundaki değişim bir grafik üzerinde gösterilmiştir. Biyomas miktarı düşük olduğunda kurşunun biyomas tarafından daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonunda biyomas kurşunu daha fazla tercih etmektedir. Biyomas miktarı arttığında, biyomasın kurşun ve cıva için biyosorpsiyon kapasitesi birbirlerine yaklaşmaktadır.

Özer ve Özer (2003), yapmış oldukları çalışma sonucu ağır metallerin biyosorpsiyonunda atom numarasının etkili olduğunu belirtmiştir. Atom numarası büyük olan ağır metal biyomas tarafından daha fazla tercih edilir. Bu çalışmada kullanılan kurşunun atom numarası 82, cıvanın atom numarası ise 80 dir. Kapoor vd.

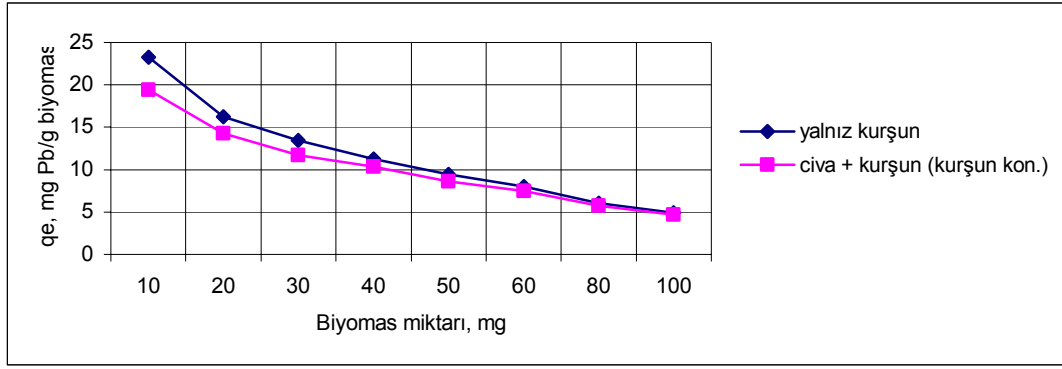
(1999), metal iyonlarının biyosorpsiyonunun metal iyonlarının kovalent indeksi ile (x_e^2/r) orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Kovalent indeksi büyük olan metallerin biyosorbe olma potansiyeli düşük olanlara göre daha fazladır. Kurşunun kovalent indeksi 3.9 iken cıvanın kovalent indeksi 3.7 dir. Kapoor vd. (1999)'nin belirttiğine göre kurşunun biosorbe olma potansiyeli cıvaya göre biraz daha fazladır. Yapılan çalışmalarda da aktif çamurun kurşunu cıvadan daha fazla biyosorbe etme eğilimi olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.34. Kurşun ve cıvanın beraber olduğu ortamda kurşun için biyosorpsiyon testi sonuçları

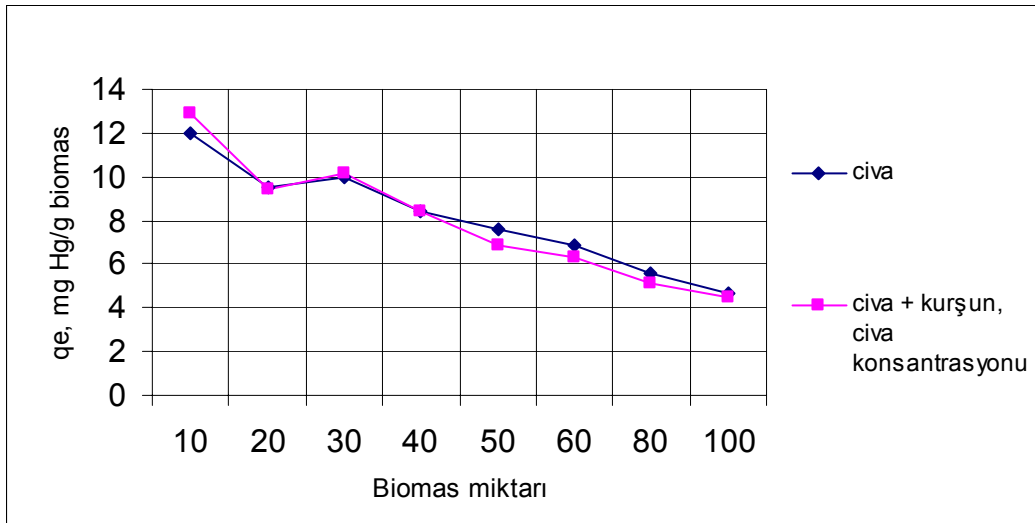
Çözeltide tek başına kurşun olduğu zaman ki kurşun konsantrasyonu (mg/l)		Çözeltide cıva olduğu zaman kurşun konsantrasyonu (mg/l)	
Biyomas miktarı (mg)	Kurşun konsantrasyonu (mg/l)	Biyomas miktarı (mg)	Kurşun konsantrasyonu (mg/l)
10	5.34	10	6.12
20	3.49	20	4.28
30	1.92	30	2.96
40	0.97	40	1.75
50	0.57	50	1.37
60	0.38	60	1.01
80	0.28	80	0.80
100	0.25	100	0.65
Biyomassız Çözelti	9.94	Biyomassız çöz.	9.89

Çizelge 4.35. Kurşun ve cıvanın beraber olduğu ortamda cıva için biyosorpsiyon testi sonuçları

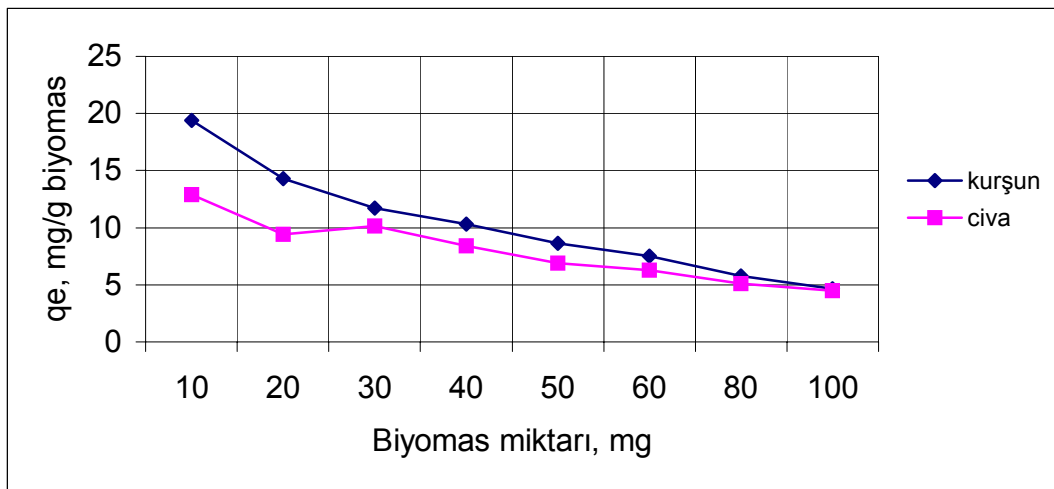
Çözeltide tek başına cıva olduğu zaman ki cıva konsantrasyonu (mg/l)		Çözeltide kurşun olduğu zaman cıva konsantrasyonu (mg/l)	
Biyomas miktarı (mg)	Cıva konsantrasyonu (mg/l)	Biyomas miktarı (mg)	Cıva konsantrasyonu (mg/l)
10	7.60	10	7.42
20	6.19	20	6.24
30	4.00	30	3.92
40	3.23	40	3.28
50	2.40	50	3.11
60	1.71	60	2.46
80	1.06	80	1.80
100	0.69	100	1.06
Biyomassız Çözelti	10.00	Biyomassız çöz.	9.92



Şekil 4.48. Cıva ve kurşunun aynı anda çözeltide bulunması halinde biyosorpsiyon kapasitesinin değişimi



Şekil 4.49. Kurşun ve cıvanın birlikte bulunduğu çözeltide cıvanın biosorbe edilebilme kapasitesindeki değişim



Şekil 4.50. Kurşun ve cıvanın aynı anda çözeltide olması halinde biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimi

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında yaşamsal faaliyetleri sona erdirilmiş olan aktif çamurun kurşun ve civa iyonlarını sulu çözülden biosorbe edebilme kapasitesi araştırılmış olup, bununla birlikte bu biyomasın biyosorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Bu kapsamda biyosorpsiyon süreci için optimum çevresel şartlar, biyosorpsiyonda kullanılacak aktif çamur biyoması için optimum ön işlem yöntemi, biyosorpsiyon sürecinin mekanizması, kinetiği ve biyosorpsiyon sürecini açıklayan izoterm çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak yapılmıştır. Bu çalışmalardan sonra biyosorpsiyonda kullanılan biyomasın desorpsiyonu, rejenerasyonu ve tekrar biyosorpsiyon testlerinde kullanılabilirliği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aktif çamur biyoması tutuklanarak kolon çalışmalarında kullanılmış ve kolon çalışması sırasında biyosorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir.

Biyosorpsiyon test çalışmaları sonucunda kurşun için denge süresi 90 dakika, civa için 105 dakika olarak bulunmuştur. Belirlenen denge süresinden sonra biyomasın ağır metalleri biosorbe etme kapasitesinin çok az arttığı gözlenmiştir (bknz Şekil 4.1 ve 4.2). Biyosorpsiyon olayının optimum olarak gerçekleştiği pH değeri kurşun için 3.5, civa için 5.8 olarak belirlenmiştir.

Biyomasın optimum ön işleme yöntemini ortaya koymak için fiziksel, kimyasal ve fiziksel ve kimyasal ön işlem yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Sonuçta biyomasın 0.5 N NaOH çözeltisinde 15 dakika kaynatılması ve kaynatılan çözeltinin otoklavda 121 °C, 18 psi'de 30 dakika bekletilerek ön işlemden geçirilmesi ile elde edilen biyomasın en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirlenmiştir. Yapılan optimum ön işlem yöntemini belirleme çalışmaları sırasında alkali ön işlem yöntemlerinin asidik ön işlem yöntemlerine göre biyosorpsiyon kapasitesini artırmada daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon sürecinin 2. derece kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir. Biyosorpsiyon kinetiği üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirleme çalışmalarında

başlangıç konsantrasyonunun artmasının biyosorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Farklı başlangıç konsantrasyonları için yapılan çalışmalar sonucu maksimum biyosorpsiyon kapasitesi kurşun için 80.36 mg/g biyomas, cıva için 19.47 mg/g biyomas olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda biyosorpsiyon süreci için optimum sıcaklık kurşun için 30 °C ve cıva için 20 °C olarak tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklar ile yapılan çalışmaların sonuçları literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik bir süreç olduğu gözlenmiştir.

İzoterm çalışmaları sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde aktif çamur ile kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha iyi bir şekilde açıklanabileceği görülmüştür. Aktif çamur biyoması ile kurşun ve cıvanın biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması, aktif çamurun tüm yüzeyinin enerji bakımından uniform olduğunun göstergesidir. Aktif çamur yüzeyinde biyosorbe olan kurşun ve cıva iyonları arasında bir etkileşim ya da bir rekabet olmadığından kurşun ve cıva iyonlarının yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulduğu tahmin edilmektedir. Bu durum aynı zamanda biyosorpsiyon sürecinde kemosorpsiyon mekanizmasının temel etken olduğuna işaret etmektedir.

Ağır metali biosorbe etmiş biyoması desorbe ederken, asidik ve alkali çözeltiler ve saf su kullanılmıştır. Asidik çözeltiler ile yapılan desorpsiyon işleminde en iyi desorpsiyon verimi gerçekleşmiştir (bkz. Çizelge 4.21 ve 4.22). Kurşun iyonlarını biosorbe etmiş çözeltinin desorpsiyonu 0.05 N HCl çözeltisi ile %96.2 oranında gerçekleşmiştir. Cıvayı biosorbe etmiş biyomasın geri yıkanmasında da 0.05 N HCl çözeltisi en yüksek oranda cıvayı geri yıkarken (%95), 0.05 N HNO₃ çözeltisinde %93.7 oranında tutulan cıvayı desorbe etmiştir.

Desorpsiyon işleminden sonra biyomas saf su ve NaOH çözeltisi ile rejenere edilmiştir. Rejenere edilen biyomas biyosorpsiyon işleminde kullanılmış tekrar desorpsiyon ve rejenerasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu döngü 5 kere tekrarlanarak biyomasın biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimler gözlenmiştir. Bu gözlemler sonucunda NaOH çözeltisinin saf suya oranla daha iyi bir rejenerant

olduğu görülmektedir (Bknz Şekil 4.33 ve 4.34). Ayrıca yapılan rejenerasyon iŐlemlerinin biyomasın ağır metali bağlama bölgelerini olumsuz etkilemediği sonucuna varılabilir.

Biyosorpsiyon olayı gerçekleşirken biyomastan ortama Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi toprak alkali metallerin yayıldığı gözlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bu toprak alkali metallerin ortama yayılmasının iyon değişiminin bir neticesi ve göstergesi olduğu kanaati oluŐmuŐtur.

Biyosorpsiyonda kullanılan biyomasta fonksiyonel gruplar ve lipitlerin varlığı biyomasın spektral analizi ile belirlenmiştir (Bakınız Ek 3A.). Bu fonksiyonel gruplardan hangisinin daha etkin olduğunu belirlemek için yapılan çalışmalarda kurşun biyosorpsiyonunda karboksil, cıva biyosorpsiyonunda amin gruplarının en etkin grup olduğu belirlenmiştir (Bknz izelge 4.27 ve 4.28).

Yapılan kolon çalışması sonucunda kurşun için, yatak hacminin yaklaşık 26.5 katı kadar metal içeren sentetik çözeltinin kolondan geçirilmesine rağmen çıkış suyunda kurşun konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Cıva için ise yatak hacminin 10.6 katı cıva çözeltisi kolondan geçirildiğinde çıkış suyunda cıva konsantrasyonuna rastlanılmamıştır. Bunun yanı sıra kolon, aktif karbon ve iyon değiştirici kolonların tasarımında oldukça geniş kullanıma sahip olan Thomas modeli kullanılarak açıklanmıştır. Thomas kinetik modeli sabitleri belirlenerek literatürdeki sonuçlar ile karŐılaŐtırılmıŐtır. Ağır metalleri biosorbe etmede doğgunluğa ulaŐan kolon, HCl zeltisi ile desorbe edilmiş ve geri yıkama suyundaki kurşun konsantrasyonu 150 dakika sonunda 0.1 mg/l ye, cıva çözeltisi ise 120 dakika sonunda 0.28 mg/l'ye dŐmŐtur.

Atık plastik (PS) ve kloroform ile yapılan tutuklama işlemi sonucu elde edilen biyomas, çözeltiden kurşun ve cıvayı uzaklaştırmada başarılı olmuştur. Böylelikle biyomas materyalinin bu yöntem ile tutuklanması, maliyeti oldukça dŐrmŐtur.

Cıva ve kurşun için yapılan rekabete dayalı biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda biyomas kurşunu cıvadan daha fazla tercih ettiği gözlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında kurşun ve cıva gideriminde, çok sayıda çeşitli mikroorganizma içeren yaşamsal faaliyetleri durdurulmuş aktif çamurun ağır metalleri yüksek düzeyde biyosorbe etme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen tüm bu sonuçlar doğrultusunda yaşamsal faaliyetleri durdurulmuş aktif çamurun ağır metal gideriminde asidik katyon değiştirici reçineler gibi kullanılabileceğini söylemek mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- Aksu, Z. (2001). Equilibrium And Kinetic Modelling Of Cadmium(II) Biosorption By *C. vulgaris* In Batch System: effect Of Temperature. Separation And Purification technology. 21, 285-294.
- Aksu, Z., Açıkel, Ü., Kabasakal, E., Tezer, S., (2002). Equilibrium Modelling Of Individual And Simutaneous Biosorption Of Chromium (VI) And Nickel (II) Onto Dried Activated Sludge. Water Research. 36, 3063-3073.
- Aksu, Z., Akpınar, D., (2000). Modelling Of Simultaneous Biosorption Of Phenol And Nickel (II) Onto Dried Aerobic Activated Sludge. Separation And Purification Technology. 21, 87-99.
- Aksu, Z., Akpınar, D. (2001a). Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Anaerobic Activated Sludge; Equilibrium and Kinetic Modelling. Chemical Engineering. 7, 79-84.
- Aksu, Z., Akpınar, D., (2001b). Competitive Biosorption Of Phenol And Chromium(VI) From Binary Mixture Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal. 7, 183-193.
- Aksu, Z., Gönen, F. (2004). Biosorption Of Phenol By Immobilized Activated Sludge In A Continuous Packed Bed: Prediction Of Breaktrough Curves . Process Biochemistry. 39, 599-613.
- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z. (2002). Biosorption Of Chromium (VI) Ions By Mowital B3OH resin Immobilization Activated Sludge In A Packed Bed: Comparison With Granular Activated Carbon. Process Biochemistry. 38, 175-186.
- Aksu, Z., Kutsal, T. (1990). A Comparative Study For Biosorption Characterisrics Of Heavy Metals Ions With *C. vulgaris*. Environmental Technology. 11, 979-987.
- Akthar, N.M., Sastry, K.S. Mohan, P.M. (1996). Mechanim Of Metal Ion Biosorption By Fungal Biyomas. Biometals. 9, 21-28.
- APHA, (1995), Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Assoc., 19th Ed., New York.,
- Arıca, M. Y., Arpa, Ç., Kaya, B., Bektaş, S., Denizli, A., Genç, Ö., (2003). Comperative Biosorption Of Mercuric Ions From Aquatic Systems By İmmobilized Live And Heat-inactivated Trametes Versicolor And *Pleurotus Sajur-caju*. Bioresource Technology. 89, 145-154.

- Atkinson, B. W., Bux, F., Kasan, H. C. (1998a). Considerations For application Of Biosorption Technology To Remediate Metal Contaminated Industrial Effluents. *Water Science And Technology*. 24, 129-135.
- Atkinson, B.W., Bux, F., Kasan, H.C. (1998b). Waste Activated Sludge Remediation Of Metal-Plating Effluents. *Water S. A*. 24, 355-359.
- Avery, S.V., Tobin, J.V. (1993). Mechanism Of Adsorption Of Hard And Soft Metal Ions To *Saccharomyces cerevisiae* And Influence Hard And Soft Amions. *Apply Environmental Microbiology*. 59, 2851-2856.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). *Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment*. Prentice-Hall. New Jersey.
- Beszedits, S. (1983). Heavy Metals Removal From Wastewaters. *Engineering Digest*. March, 18-25.
- Beyhan, M. (2002). Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. YÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, İstanbul.
- Brady, D., Stoll, A., Duncan, J. R., (1994a). Biosorption Of Heavy Metals Cations By Non-viable Yeast Biomass. *Environmental Technology*. 15, 429-438.
- Brady, J.M., Tobin, J.M. (1994b). Adsorptions Of Metal Ions By *Rhizopus arrhizus* Biomas: Characterization Studies. *Enzyme Microbiology Technology*. 6, 671-675.
- Brierley, C.L., Brierley, J.A., Davidson, M.S. (1985). Applied Microbial Process For Metals Recovery And Removal From Wastewater. In *Metal Ions And Bacteria*, eds. T.J. Beveridge And R.J. doyle, Wiley, New York, pp359-382.
- Brierley, J. A., Brierley, C. L., Decker, R. F., Goyak, G. M. (1990). Metal Recovery. U. S. Patent No: 4, 898, 827.
- Bux, F., Kasan, H. C. (1994). Comparison Of Selected Methods For Relative Assessment Of Surface Charge On Waste Biomass. *Water Science And Technology*. 20, 73-76.
- Chen, J.P., Lie, D., Wang, L., Wu, S., Zhang, B. (2002). Dried Waste Activated Sludge As Biosorbents For Metal Removal: Adsorptive Characterization And Prevention Of Organic Leaching. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 77, 657-662.
- Dikman, E. (1985). *Enstrümental Analiz*. Çağlayan Kitapevi. 271s. İstanbul.
- Drake, L.R., Lin, S., Rayson, G.D., Jackson, P.J. (1996). Chemical Modification And Metal Binding Studies Of *Datura innoxia* . *Environmental Science And Technology*. 30, 110-114.

- Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., (1947). Proc. Acad. Sci. Physico Chemistry. 550, 331-340.
- Ersoy, B., (2000). Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İstanbul.
- Ferguson, C. R., Peterson, M. R., Jeffers, T. H. (1989). Removal Of Metal Contaminants From Wastewater Using Biomass Immobilized In Polysulfone Beads. In Biotechnology And Metal Processing. (Scheiner, B. J., Doyle, F. M., Kawatra, S. K- eds.). 193-199. Society Of Mining Engineers Of AIME, Colorado.
- Fourest, E., Canal, C., Roux, J. C., (1994) Improvement Of Heavy Metal Biosorption By Mycelial dead Biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): Control And Cation Activation. FEMS Microbiology review. 14, 325-332.
- Fourest, E., Volesky, B. (1996). Contribution Of Sulphonate Groups And Alginate To Heavy Metals Biosorption By The Dry Biomass Of *Sargasum Fluitans*. Environmental Science And Technology. 30, 277-282.
- Fuhrmann, R., Rothstein, A., (1968). The Transport Of Zn^{+2} , Co^{+2} And Ni^{+2} Into Yeast Cells. Biochemica Et Biophysica Acta. 163, 325-330.
- Gadd, G. M., (1988). Accumulations Of Metals By Microorganisms And Algae. In Biotechnology—A Comprehensive Treatise. 8, 401-403, Weinheim.
- Gadd, G. M., (1990). Biosorption. Journal Of Chemistry And Industry. 2nd July, 421-426.
- Galun, M., Keller, P., Feldstein, H., Galun, E., Siegel, S. Siegel, B. (1983). Recovery Of Uranium (VI) From Solution Using Fungal II. Release From Uranium-Loaded Penicillium Biomass. Water, Air, And Soil Pollution. 20, 277-285.
- Galun, M., Galun, E., Siegel, B. Z., Keller, P., Lehr, H., Siegel, S. M., (1987). Removal Of Metal Ions From Aqueous Solutions By Penicillium Biomass: Kinetic And Uptake Parameters. Water, Soil, And Soil Pollution. 33, 359-371.
- Genç, Ö., Yalçınkaya, Y., Büyüktünel, E., Denizli, A., Arıca, M.Y., Bektaş, S. (2003). Uranium Recovery By Immobilized And Dried Powdered Biomass: Characterization And Comparison. International Journal Of Mineral Processing. 68, 93-107.

- Guiball, E., Roulph, C. Le Cloirec, P. (1992). Uranium Biosorption By A Filamentous Fungus *Mucor Meihi* pH Effect On Mechanisms And Performances Of Uptakes. *Water Research*. 26, 1139-1145.
- Gülnaz, O., Kaya, A., Natyar, F., Arıkan, B. (2004). Sorption Of Basic Dyes From Aqueous Solution By Activated Sludge. *Journal Of Hazardous Materials*. 108, 183-188.
- HACH Water Analysis Handbook, (1989). HACH Company, Colorado, USA, 691p.
- Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T. (1966). Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 5, 212-223.
- Hammamni, A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J. (2002). Effect Of The Presence Of Lead On The Biosorption Of Copper, Cadmium And Zinc By Activated Sludge. *Hydrometallurgy*. 67, 109-116.
- Hill, C. G. J., (1977). *An Introduction To Chemical Engineering Kinetics And Reactor Design*. Willey. New York
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F. (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Peat. *Chemical Engineering Journal*. 70, 115-124.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999a). Pseudo-second Order Model For Sorption Process. *Process Biochemistry*. 34, 451-465.
- Ho, Y. S., McKay, G., (1999b). The Sorption Of Lead (II) İons On Peat. *Water research*. 33, 578-584.
- Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K., Huang, J. P., (1988). The Removal Of Cadmium (II) From Dilute Aqueous Solutions By Fungal Adsorbent. *Water science And Technology*. 20, 369-376.
- Huang, C. Huang, C.P., Morehart, A.L. (1990). The Removal Of Cu(II) From Dilute Aqueous Solutions By *Saccharomyces cerevisiae*. *Water Research*. 24, 433-439.
- Huang, C. Huang, C.P. (1996). Application Of *Aspergillus Oryzae* And *Rhizopus oryzae* For Cu(II) Removal. *Water Research*. 30, 1985-1990.
- Hughes, M.N., Poole, R.K. (1989). *Metals And Microorganisms*. Chapman And Hall. 10s. London.

- Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z. (2001). Bioadsorption Of Lead(II) From Aqueous Solution By Fungal Biomass Of *Aspergillus niger*. Journal Of Biotechnology. 87, 273-277.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. (1997). Heavy Metal Biosorption Sites In *Aspergillus niger*. Bioresource Technology. 61, 221-227.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., (1998a). Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass In Continuous Mode. Water Research. 32, 1968-1977.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., (1998b). Biosorption Of Heavy Metals On *Aspergillus niger*: Effect Of Pretreatment. Bioresource Technology. 63, 109-113.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. (1999). Removal Of Heavy Metals Using Fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Technology. 70, 95-104.
- Khalid, A. M., Shemsi, A. M., Akhtar, K., Anwar, M. A. (1993). Uranium Biosorption By *Trichoderma harzianum* Entrapped In Polyester Foam Beads. Biohydrometallurgical Technologies, The Minerals, Metals And Materials Society. 2, 309-317. New York.
- Kiff, R. J., Little, D. R., (1986). Biosorption Of Heavy Metals By Immobilized Fungal Biomass. In Immobilization Of Ions By Biosorption. Ellis Hunt Publishers. 649s. Chichester.
- Kuyucak, N., Volesky, B., (1988). Biosorbents For Recovery Of metals From Industrial Solutions. Biotechnology Lett. 10, 2, 137-142.
- Letterman, R.D. (1999). Water Quality And Treatment. A Handbook Of Community Water Supplies. Fifth Edition. McGraw-Hill. New York.
- Levenspiel, O. (1972). Chemical reaction Engineering. Willey. New York.
- Lewis, D., Kiff, R. J. (1998). The Removal Of Heavy Metals From Aqueous Effluents By Immobilized Fungal Biomass. Environmental Technology. 9, 991-998.
- Liu, K.T., Weber, J.Jr. (1981). Characterization Of Mass Transfer Parameters For Adsorber Modeling And Design. Journal Of Water Pollution Control Federation. 53, 1542-1550.
- Liu, Y., Fang, S.F., Xu, H., Woon, K.H., Lin, Y.M., Tay, J.H. (2002) Biosorption Kinetics Of Cadmium(II) On Aerobic Granular Sludge. Process Biochemistry. Article in Press.

- Loaec, M., Olier, R., Guezennec, J. (1997). Uptake Of Lead, Cadmium And Zinc By Novel Bacterial Expolysaccharide. *Water Research*. 31 (5), 1171-1179
- Macaskie, L. E., Dean, A. C. R. (1989). Microbial Metabolism, Desolubilization, And Deposition Of Heavy Metals: Metal Uptake By Immobilized Cells And Application To The Detoxification Of Liquid Wastes. *Biological Waste Treatment*. 159-201.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A. (1999). Batch Zinc Biosorption By A Bacterial Nonliving *Streptomyces rimosus* Biomass. *Water Research*. 33/6, 1347-1354.
- Matheickal, J.T., Iyengar, L., Vencobar, C. 1991. Sorption And Desorption Of Cu (II) By *Genoderma lucidum*. *Water Pollution Research Journal Of Canada*. 26, 187-200.
- McGahren, W.J., Perkinson, G.A., Growich, J.A., Leese, R.A., Ellestad, G.A. 1984. Chitosan By Fermentation. *Process Biochemistry*. 19, 88-90.
- Muraleedharan, T.R., Vencobar, C. (1990). Mechanism Of Cobalt Biosorption. *Biotechnology And Bioengineerind*. 33, 823-831.
- Muraleedharan, T.R., Venkobachar, L.I. (1994). Further Insight Into The Mechanism Of Biosorption Of Heavy Metals By *Genoderma lucidum*. *Environmental Technology*. 15, 1015-1027.
- Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. (2004). Biosorption Of Zinc Aqueous Solutions Using Biosolids. *Advances In Environmental Research*. 8, 629-635.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, A., Canpolat, N. (2002). The Removal Of Cu(II) From Aqueous Solutions By *Ulothriz zonata*. *Bioresource Technology*. 85, 331-333.
- Özer, A., Özer, D., Ekiz, İ. (1999). Application Of Freundlich And Langmuir Models To Multistage Purification Process To Remove Heavy Metal Ions By Using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry*. 34, 919-927.
- Paton, W. H. N., Budd, K. (1972). Zinc Uptake *Neocosmospora vasinfecta*. *Journal Of General Microbiology*. 72, 173-184.
- Prakasham, R.S., Merrie, J.S., Sheelea, R., Sarswathi, N., Ramakrishna, S.V. (1999). Biosorption Of Chromium VI By Free And Immobilized *Rhizopus arrhizus*. *Environmental Pollution*. 104, 421-427.
- Rao, J.R., Viraraghavan, T. (2002). Biosorption Of Phenol From A Aqueous Solution By *Aspergillus niger* Biyomass. *Bioresource Technology*. 85, 165-171.

- Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). Unit Operation And Processes In Environmental Engineering, 2nd edition PWS, Boston.
- Ross, I. S., Townsley, C. C. (1986). The Uptake Of Heavy Metals By Filamentous Fungi. In Immobilization Of Ions By Biosorption. Ellis Hunt Publishers. 542s. Chichester.
- Sağ, Y., Tatar, D., Kutsal, T. (2003). Biosorption Of Pb(II) And Cu(II) By Activated Sludge In Batch And Continous-Flow Stirred Reactors. Bioresource Technology. 87, 27-33.
- Senthilkumaar. S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V. (2000). Biosorption Of Toxic Heavy Metals From Aqueous Solutions. Bioresource Technology. 75, 163-165.
- Shumate, S.E., Strandberg, G. W. (1985). Accumulation Of Metals By Microbial Cell. In Compherensive Biotechnology. 4, 235-240, New York.
- Siegel , S. M., Galun, M., Siegel , B. Z. (1990). Filamentous Fungi As Biosorbent: A Review. Water air And Soil Pollution. 53, 335-344.
- Smith, J.M. (1981). Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill. London.
- Smith, J. K., Vesilind, P. A. (1995). Dilatometric Measurement Of Bound Water İn Wastewater Sludge. Water Research. 29 2621-2626.
- Spinti, M., Zhuang, H., Trujillo, E. M. (1995). Evaluation Of Immobilized Biyomass Beads For Removing Heavy Metals From Wastewaters. Water Environmental Research. 67, 943-954.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. (1988). T.C. Resmi Gazete. Başbakanlık Basımevi. Ankara.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. (1991). Wastewater Engineering Treatment, Disposal And Reuse. McGraw-Hill, Inc. S.1136. New York.
- Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufeld, R.J. (1984). Uptake Of Metal Ions By *Rhizopus arrhizus* Biomass. Applied Environmental Microbiology. 47, 821-824.
- Tobin, J. M., Roux, J. C. (1998). Mucor Biosorption For Chromium Removal From Tanning Effluent. Water Research. 32, 1407-1416.
- Tren-Sears, M.E., Volesky, B., Neufeld, R.J. (1984). Ion-Exchange/Complexation Of Uranyl Ion By *Rhizopus* Biosorbent. Biotechnology And Bioengineering. 25, 2035-2040.
- Tsezos, M., Volesky, B. (1981). Biosorption Of Uranium And Thorium. Biotechnology And Bioengineering. 23, 583-588.

- Tsezos, M., Volesky, B. (1982a). The Mechanism Of Uranium Biosorption By *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology And Bioengineering*. 29, 385-401.
- Tsezos, M., Volesky, B. (1982b). The Mechanism Of Throium Biosorption By *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology And Bioengineering*. 29, 955-969.
- TSE. (1997). Türk Standartları Enstitüsü Yayınları. Standart No: 266, Ankara.
- Uslu, O., Türkman, A. (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları. 364s. Ankara.
- Veglio, F., Beolchini, F. (1997). Removal of Metals By Biosorption: A Review. *Hydrometallurgy*. 44, 301-316.
- Volesky, B., Prasetyo, I. (1994). Cadmium Removal In A Biosorption Column. *Biotechnology And Bioengineering*. 43, 1010-1015.
- Weber, W.J., Crittenden, J.C. (1975). A Numeric Method for Design Of Adsorption Systems. *Journal Of Water Pollution Control Federation*. 47, 924-940.
- Weber, W. J. Jr., (1972). Adsorption, In *Physicochemical Process For Water Quality Control*. John Willey and Sons Ins. New York.
- Weber, W. J. Jr., Morris, J. C. (1982). Kinetics Of Adsorption On Carbon from Solution. *Journal Of The Sanitary Engineering Division*. 89, 31-59.
- Weber, W. J. Jr., DiGiano, F. A. (1996). *Process Dynamics In environmental Systems*. John Willey and Sons Ins. New York.
- Whistler, R., Daniel, T.R. (1985). Carbonhydrates In Owen R Fennema. *Food Chemistry*. 96-105.
- Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., Van Benschoten, J.E., Kathuria, A. (1995). Characteristics Of Heavy Metals In Contaminated Soils. *Journal Of Environmental Engineering, ASCE*. 121, 277-288.
- Yan, G., Viraraghavan, T. (2001). Heavy Metal Removal In A Biosorption Column By Immobilized *M. Rouxii* Biyomas. *Bioresource Technology*. 78, 243-249.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. T., Chen, C. Z. (1998). Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus nigricans*. *Water research*. 32, 1437-1444.
- Zhou, J.L., Kiff, R.J. (1991). The Uptake Of Copper From Aqueous Solution By Immobilized Fungal Biomass. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*. 52, 317-330.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet KILIÇ

Doğum Yeri : ÜNYE

Doğum Yılı : 1970

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1983-1986, Ünye Lisesi

Lisans : 1987-1992, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Çevre
Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 1996-1998, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre
Mühendisliği Anabilim Dalı

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi:

1995-2000 Araştırma Görevlisi, Süleyman Demirel Üniversitesi
MühendislikMimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

2000-2002 Öğretim Görevlisi, Süleyman Demirel Üniversitesi
MühendislikMimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

2002-2003 Mühendis, T.C. Sanayi Bakanlığı Burdur Sanayi ve Ticaret İl
Müdürlüğü

2003- Mühendis, Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi

EKLER

EK 1A. Türkiye için içme suyu standardı (TS 266, 1997)

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

EK 1B. Kurşun ve cıva açısından su kirliliği kontrol yönetmeliğinin özeti (SKKY, 1988)

Endüstriler	İzin verilen maksimum kurşun konsantrasyonu, mg/l		İzin verilen maksimum cıva konsantrasyonu, mg/l	
	Kompozit numune 2 saatlik	kompozit numune 24 saatlik	kompozit numune 2 saatlik	kompozit numune 24 saatlik
Kurşun ve çinkonun rafinize edildiği tesisler ve kalsiyum florit, grafit ve benzeri cevherlerin hazırlanması	0.5			0.05
Seramik ve topraktan kap-kaçak yapımı	1			
Klor-alkali üretimi				0.05
Cam sanayi		1		
Boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri	2	1		
Petrokimya tesisleri (hidrokarbon, heksaklorosikloroheksanve linden ekstraksiyonu ve üretimi yapan tesisler	1	0.5		0.05
Demir-çelik üretimi		0.5		
Kurşunlama ve patentleme üniteleri		2		
Metal hazırlama ve işleme	2	1	0.05	0.01
Galvanizleme	1			
İletken plaka imalatı	1			
Akü, batarya , pil ve benzeri imalatı	2		0.05	
Sırlama, mineleme, ve emayeleme tesisleri	1			
Metal taşlama ve zımparalama tesisleri	1			
Laklama/boyama	1			
Aleminyum hariç demir dışı metal üretimi	2			0.05
Demir ve demir dışı metal dökümlenme	2			0.05
Yedek parça sanayi	2	1		
Taşıt fabrikaları	0.3		0.005	
Sektör belirlenmesi yapılmayan diğer sanayiler	2	1		0.05
Katı atık bertaraf ve değerlendirme tesisleri	2	1		
Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine deşarj standartları	3	3	0.2	0.2

EK 1C. Sulama suyu için müsaade edilebilecek değerler (Uslu ve Türkman, 1987)

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

Ek 2. Literatürde gerçekleştirilmiş biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997)

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

Ek 2. (devam)

Metal	Biyosorbent materyal ^a	q _H ^b (mg/l)	İşletme şartları			
			PH	T C	C _c	Biomass (g/l)
Bakır	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	25,4	n.a	22	0-13(i)	0,28
Bakır	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	9	5,5	30	0,6-65(i)	3,5
Bakır	<i>Arthrobacter sp</i> (1)	148	3,5-6	30	180 (e)	0,4
Bakır	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	3	5,5	25	10-50(e)	6,5
Bakır	<i>Aureobasidium pullulans</i> (2)	6	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Cladosporium lesinae</i> (2)	16	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Melanin of Aureobasidium pullulans</i>	9	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Melanin of Cladosporium lesinae</i>	25,4	5,5	25	1-320 (i)	1
Bakır	<i>Aspergillus niger</i> (2)	4	5	n.a	5-100 (e)	n.a.
Bakır	<i>Ganoderma lucidum</i> (2)	24	5	n.a	5-50(e)	n.a.
Bakır	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	9,5	5,5	25	0,6-25 (i)	n.a.
Bakır	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3) (canlı)	0,8	4	25	3,2(i)	2
Bakır	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3) (cansız)	0,4	4	25	3,2(i)	2
Bakır	<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	42,9	4	25	10-260 (i)	n.a.
Çinko	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	8	n.a	22	0-13 (i)	0,28
Çinko	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	1,6	5,8	30	0,6-65 (i)	3,5
Çinko	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	13,5	6-7	n.a	10-600(i)	3
Çinko	<i>Rhizopus nigricans</i> (2)	14	n.a	n.a	5-200(e)	n.a.
Çinko	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	17	n.a	n.a	5-200(e)	n.a.
Çinko	<i>Aktif çamur</i>	138	6-8	20	25-450 (i)	0,38
Kadmiyum	<i>Alcaligenes sp.</i> (1)	10	4-8	25	10(i)	0,38
Kadmiyum	<i>Arthrobacter globiformis</i> (1)	0,2	7	20	1(i)	0,6
Kadmiyum	<i>Arthrobacter viscosus</i> (1)	1,4	7	20	1(i)	0,6

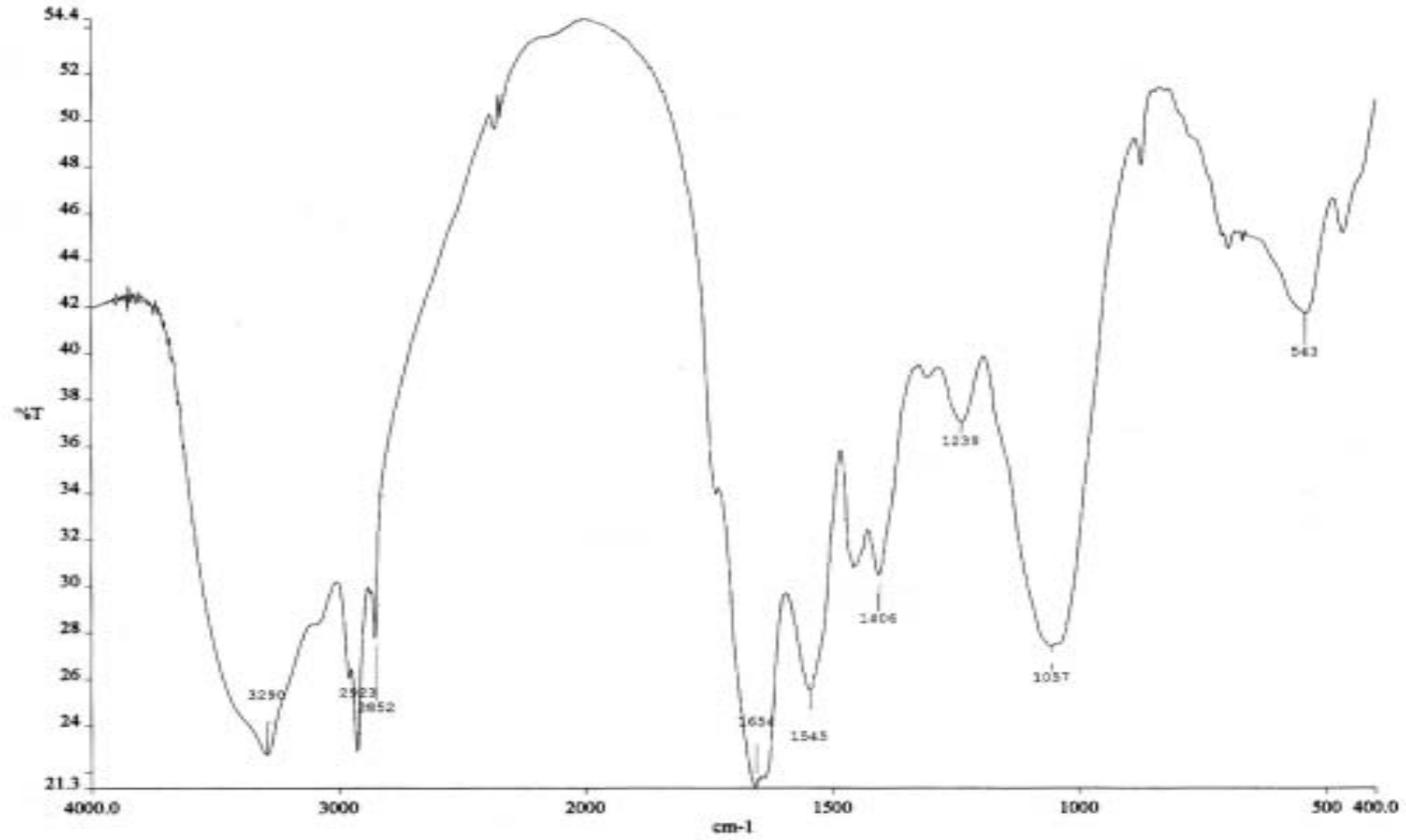
Ek 2. (devam)

Metal	Biyosorbent materyal ^a	q _H ^b (mg/l)	İşletme şartları			
			PH	T C	C _c	Biomass (g/l)
Kadmiyum	<i>Exopolisaccarides of Arthrobacter viscosus</i>	3,3	7	20	1(i)	0,6
Kadmiyum	<i>Gram pozitive bacteria (1)</i>	18,5	6,6	30	10(i)	0,2
Kadmiyum	<i>Gram negative bacteria (1)</i>	13,5	6,6	30	10(i)	0,2
Kadmiyum	<i>Streptomyces noursei (1)</i>	3,4	6	30	1-110(i)	3,5
Kadmiyum	<i>Penicillium digitatum (2)</i>	3,5	5,5	25	10-50(e)	6,5
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus (2)</i>	26,8	6-7	n.a ^d	10-600(i)	3
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus (2)</i>	25	3,5	26	10-400(e)	n.a.
Kadmiyum	<i>Saccharomyces cerevisiae (3)</i>	1	5	25	5,6(i)	2
Kadmiyum	<i>Sargassum natans (4)</i>	115	3,5	26	10-400(e)	n.a.
Kadmiyum	<i>Ascophyllum nodosum (4)</i>	195	4,9	26	10-600(e)	2-5
Kadmiyum	<i>Ascophyllum nodosum (4)</i>	125	3,5	26	10-600(e)	2-5
Gümüş	<i>Streptomyces noursei (1)</i>	38,6	6	30	1-100(i)	3,5
Altın	<i>Aspergillus niger (2)</i>	200	2,5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Altın	<i>Sargassum natans (4)</i>	420	2,5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Kurşun	<i>Streptomyces longwoodensis (1)</i>	100	3	28	50-200(i)	0,3
Kurşun	<i>Streptomyces noursei (1)</i>	36,5	6,1	30	2-207(i)	3,5
Kurşun	<i>Arthrobacter sp. (1)</i>	130	5-5,5	30	250(e)	1,4
Kurşun	<i>Penicillium digitatum (2)</i>	5,5	5,5	25	10-50(e)	6,5
Kurşun	<i>Penicillium chrysogenum (2)</i>	116	4,5	23	2-20(e)	n.a.
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus (2)</i>	75	3,5	26	10-300(e)	n.a.
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus (2)</i>	55,6	5-7	n.a	10-600(i)	3
Kurşun	<i>Saccharomyces cerevisiae (3)</i>	2,7	5	25	10,4(i)	2
Kurşun	<i>Sargassum natans (4)</i>	310	3,5	26	10-300(e)	n.a.
Kurşun	<i>Ascophyllum nodosum (4)</i>	280	6	25	200(e)	n.a.
Kurşun	<i>Fucus vesiculosus (4)</i>	336	6	25	200(e)	n.a.
Toryum	<i>Pseudomonas fluorescens (1)</i>	15	4,5	23	30-1000(i)	n.a.

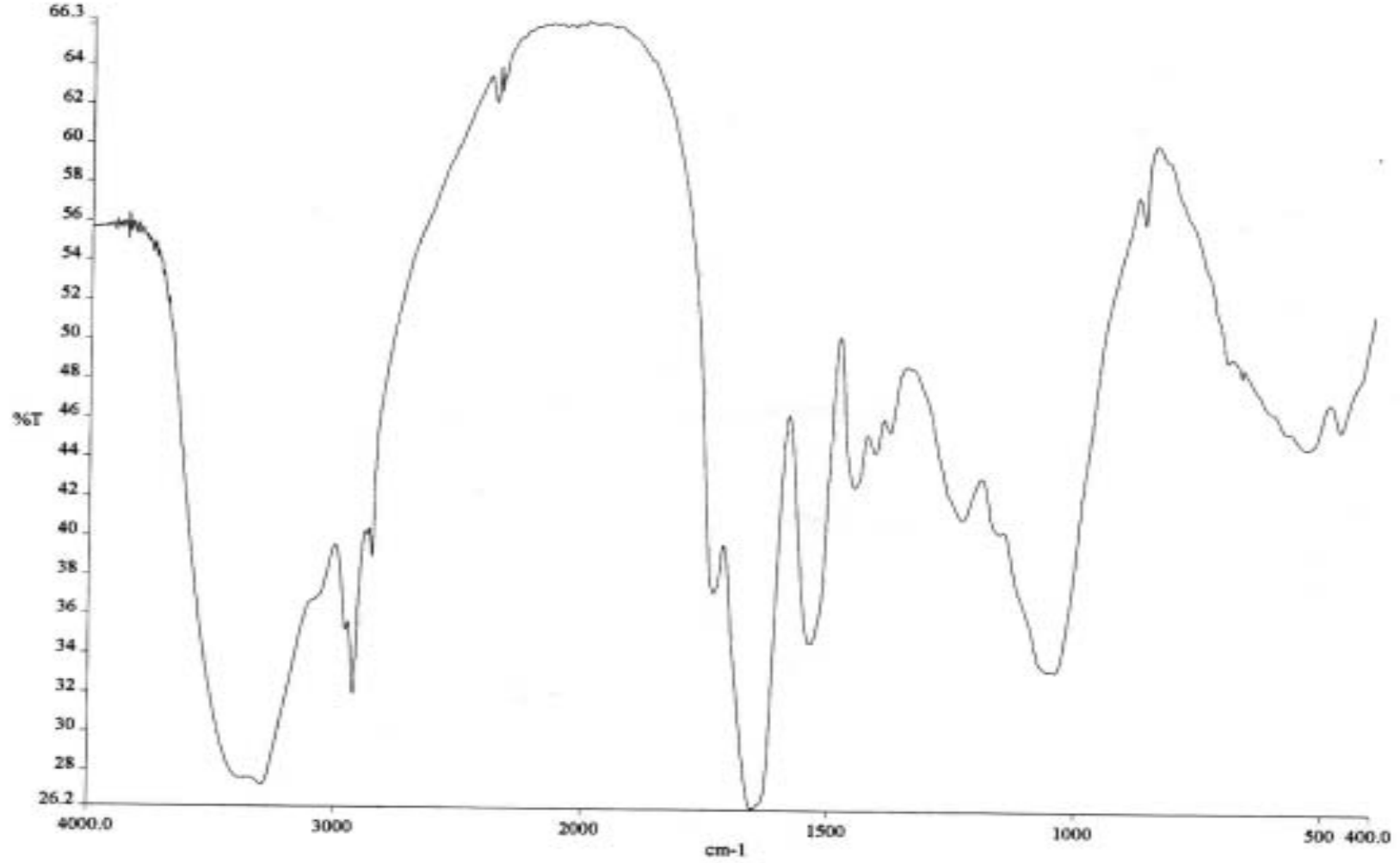
Ek 2. (devam)

Metal	Biyosorbent materyal ^a	q _H ^b (mg/l)	İşletme şartları			
			PH	T C	C _c	Biomass (g/l)
Toryum	<i>Saccharomyces niveus</i> (1)	34	4-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	22	2-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	162	0-1	25	100-700(e)	0,3-9
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	185	2-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	116	0-1	25	100-700(e)	1-13
Toryum	<i>Penicillium chrysogenum</i> (2)	150	4-5	23	30-1000(i)	n.a.
Toryum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	116	0-1	25	100-700(e)	0,8-24
Uranyum	<i>Streptomyces niveus</i> (1)	40	4-5	23	50-1000(i)	n.a.
Uranyum	<i>Streptomyces longwoodensis</i> (1)	450	5	28	5-250(i)	0,3
Uranyum	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (1)	6	2-5	23	50-1000(i)	n.a.
Uranyum	<i>Pseudomonas saccharophilia</i> (1)	87	4,6	30	10(i)	0,05
Uranyum	<i>Arthrobacter simplex</i> (1)	58	4,6	30	10(i)	0,05
Uranyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	180	2-5	23	50-1000(i)	n.a.
Uranyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	34	4,6	30	10(i)	0,05
Uranyum	<i>Chitin of Rhizopus arrhizus</i>	10	4	22	100(i)	n.a.
Uranyum	<i>Chitin of Rhizopus arrhizus</i>	1	2	22	100(i)	n.a.
Uranyum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	43	4-5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Uranyum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	29	4,6	30	10(i)	0,05
Uranyum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	157	4-5	23	8,5-1000(i)	n.a.
Uranyum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	12	4,6	30	10(i)	0,05
Uranyum	<i>Chlorella vulgaris</i> (4))	3,95	8	30	1(i)	0,9-2,6

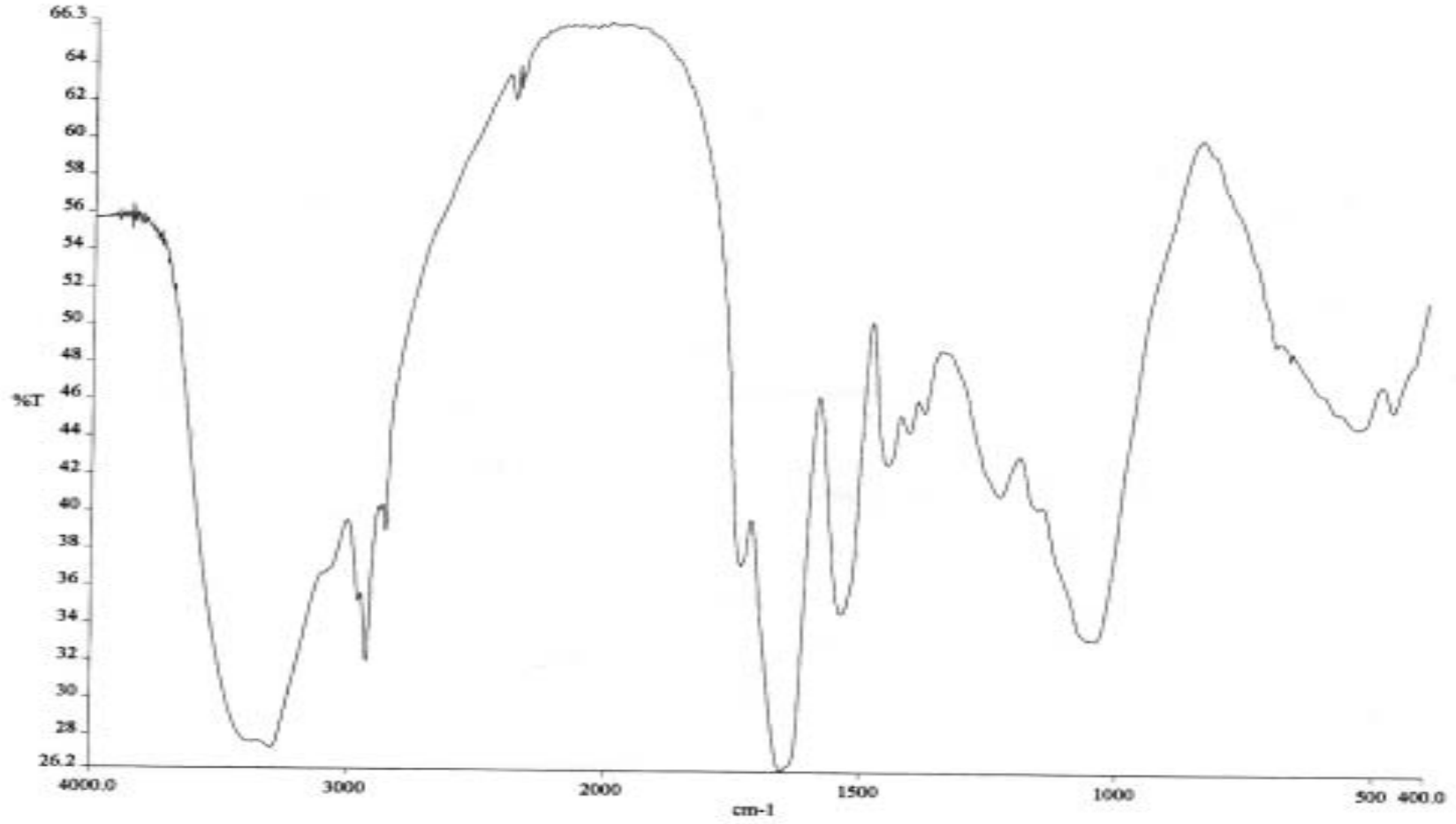
^a 1; bakteri, 2; mantar, 3; maya, 4; alg. ^b özgül yakalamanın deneysel olarak gözlemlendiği en yüksek değer. ^c i; başlangıç metal konsantrasyonu, e; metal denge konsantrasyonu, n.a.; belirlenemedi.



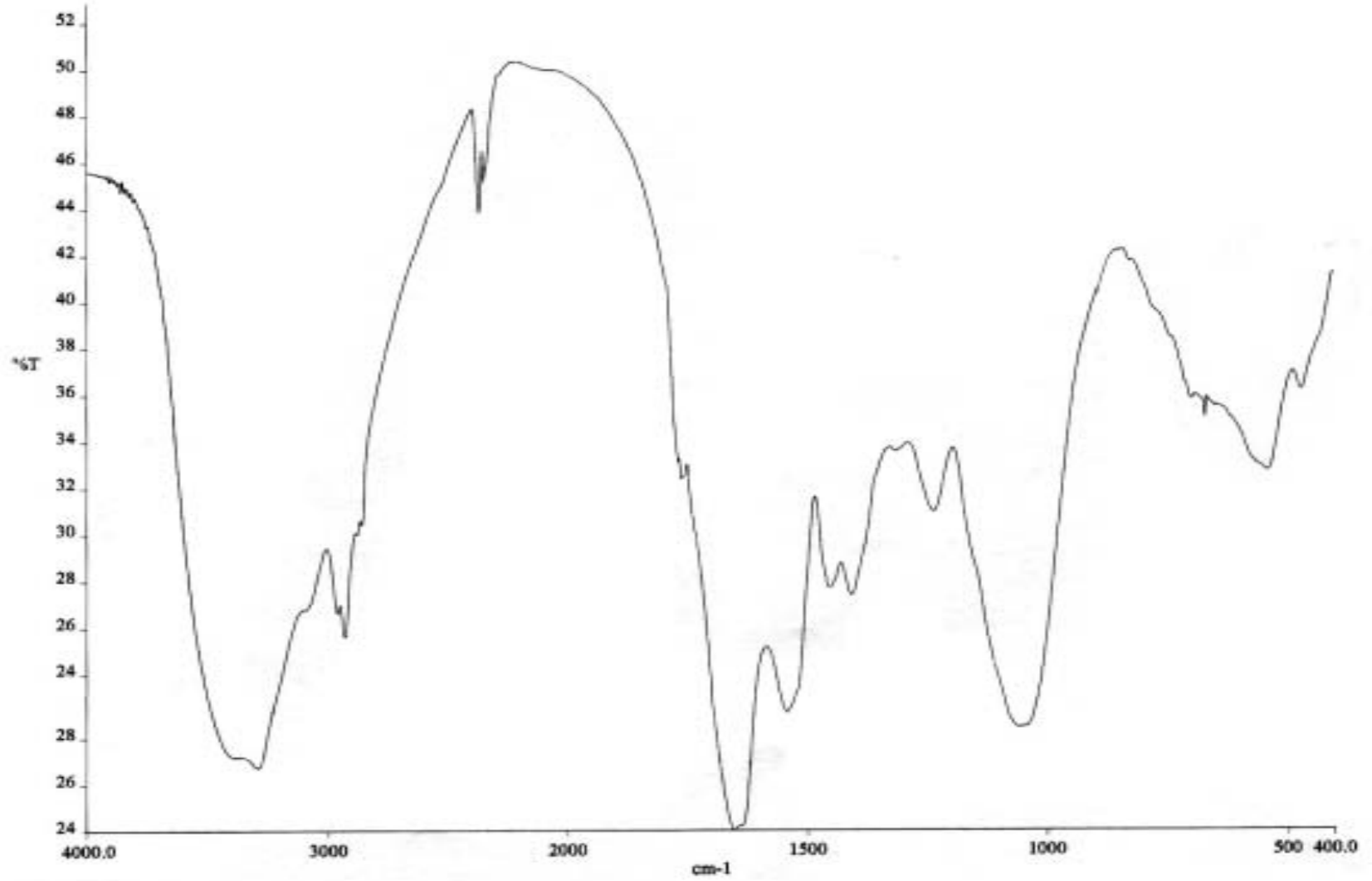
EK 3A.Ham Bivomasın IR spektrumu (BM 0)



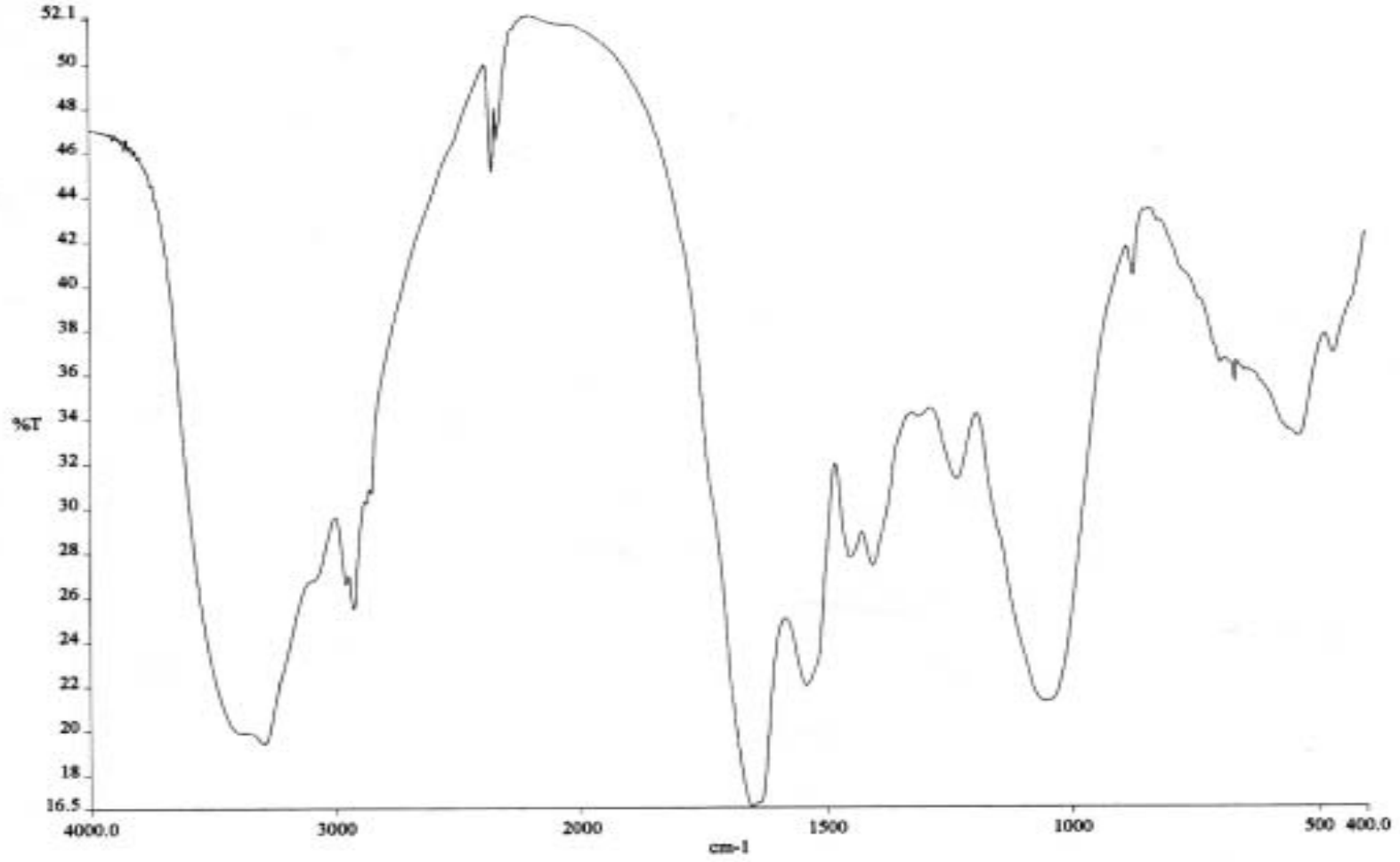
Ek 3B. Asidik ortamda susuz metanol ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMI).



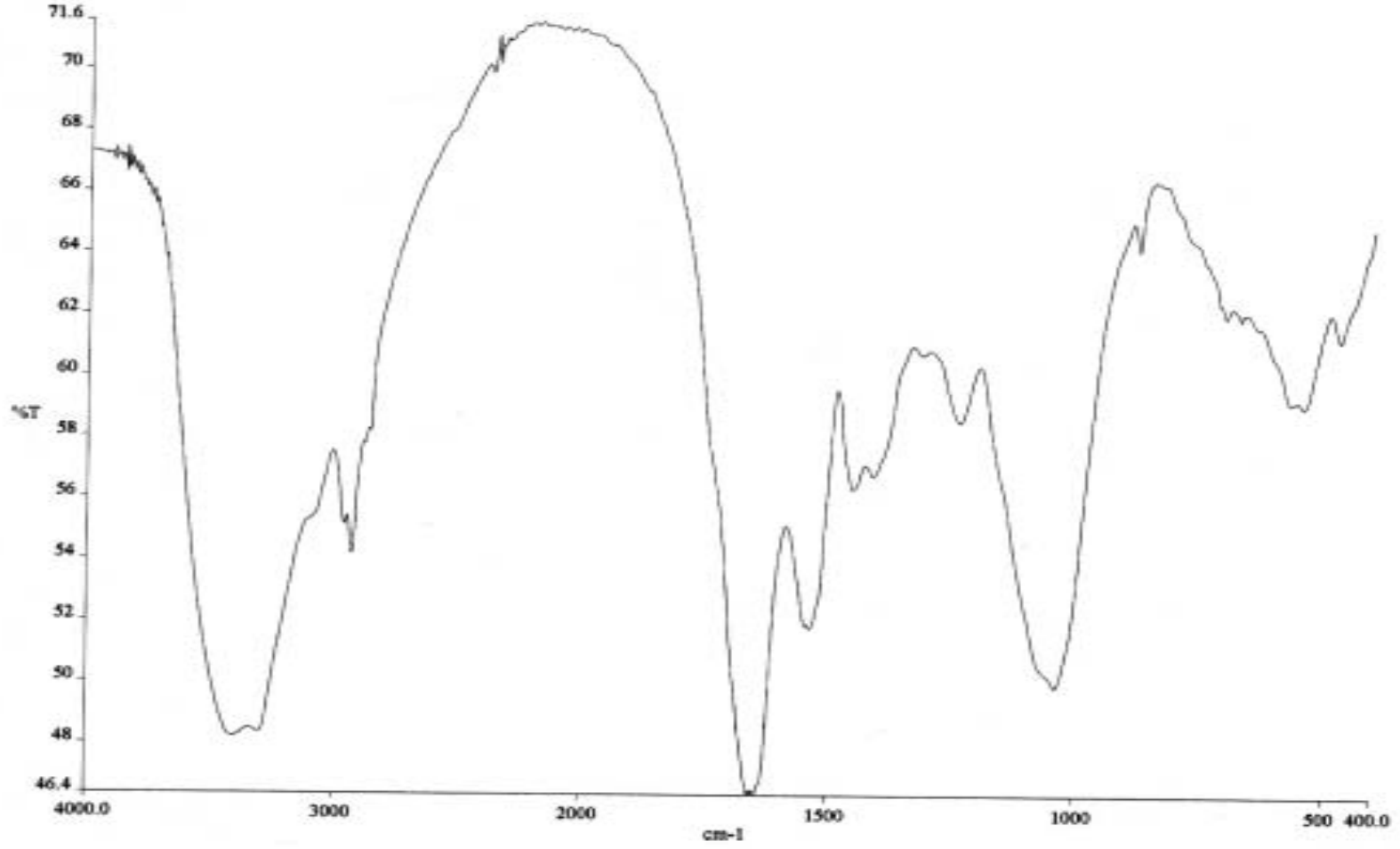
Ek 3C. Formaldehit ve formik asit ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMII).



Ek 3D. Triethylfosfit ve 30 ml nitromethan ile muamele edilmiş aktif çamur biyomasının IR spektrumu (BMIII).



Ek 3E. Benzen ile lipitlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın çekilen IR spektrumu (BMIV).



Ek 3F. Aseton ile lipidlerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen biyomasın çekilen IR spektrumu (BMV).

