

**BAKIR(II) İYONLARININ AKDENİZ'DE ÜREYEN  
KAHVERENGİ ALGLERDEN *Padina pavonia* VE  
*Dictyota dichotoma*'YA BİYOSORPSİYONUNA  
ÇEVRESEL KOŞULLARIN VE ALGLERİN ALJİNAT  
İÇERİĞİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**NAZIM ÖZKAYA**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2012**

**BAKIR(II) İYONLARININ AKDENİZ'DE ÜREYEN  
KAHVERENGİ ALGLERDEN *Padina pavonia* VE  
*Dictyota dichotoma* 'YA BİYOSORPSİYONUNA  
ÇEVRESEL KOŞULLARIN VE ALGLERİN ALJİNAT  
İÇERİĞİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**NAZIM ÖZKAYA**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


**Danışman  
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN  
HAZİRAN - 2012**

Nazım ÖZKAYA tarafından Prof. Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan "Bakır(II) İyonlarının Akdeniz'de Üreyen Kahverengi Alglerden *Padina pavonia* ve *Dictyota dichotoma*'ya Biyosorpsiyonuna Çevresel Koşulların ve Alglerin Aljinat İçeriğinin Etkisinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER



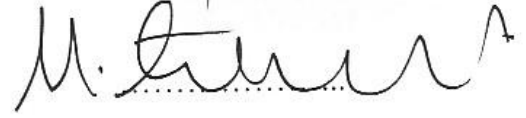
Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ



Prof. Dr. A. Murat GİZİR



Doç.Dr. Meral TURABİK



Yrd. Doç.Dr. Bahadır K. KÖRBAHTI



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/09/2012 tarih ve 2012-18/519 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. A. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü



# BAKIR(II) İYONLARININ AKDENİZ’DE ÜREYEN KAHVERENGİ ALGLERDEN *Dictyota dichotoma* VE *Padina pavonia*’ YA BİYOSORPSİYONUNA ÇEVRESEL KOŞULLARIN VE ALGLERİN ALJİNAT İÇERİĞİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Nazım ÖZKAYA

## ÖZ

Bu çalışmada, bakır(II) iyonlarının kahverengi alglerden *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH’sı, sıcaklık, başlangıç bakır(II) derişimi ve biyosorbent derişiminin etkisi ile alglerin aljinat içeriğinin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda optimum başlangıç pH değeri 5.0, optimum sıcaklık 25°C, optimum başlangıç bakır(II) iyon derişimleri 100 mg/L ve biyosorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu saptanmıştır. Cu(II)’nin biyosorpsiyonunda *D. dichotoma* ve *P.pavonia*’nın maksimum biyosorplama kapasiteleri sırasıyla 32.05 mg/g ve 24.75 mg/g olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Cu(II)’nin biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası her iki alg türünün de SEM ve FTIR analizleri yapılarak Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonunun gerçekleştiği doğrulanmıştır. Çalışmada ayrıca bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ ya biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için alglerin aljinat içeriği de belirlenmiştir. Bu amaçla alglerden aljinat ekstrakte edilerek alg içeriğindeki aljinatın <sup>1</sup>H-NMR analizi yapılarak aljinatın yapısındaki M /G bileşimleri oranı bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, Aljinat, *D.dichotoma*, *P.pavonia*, Bakır(II).

**Danışman:** Prof. Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**RESEARCH ON THE EFFECT OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS AND  
CONTENT OF ALGAE'S ALGINATE ON THE BIOSORPTION OF  
COPPER(II) IONS FROM BROWN ALGAE GROWN IN  
MEDITERRANEAN TO *Dictyota dichotoma* AND *Padina pavonia***

**NAZIM ÖZKAYA**

**ABSTRACT**

In this study, the effects of initial pH, initial solute concentration, temperature and biosorbent concentration and content of algae's alginate on the biosorption of copper(II) ions on *D.dictyota* and *P.pavonia*, a brown algae, were investigated. The optimum biosorption conditions for the biosorption of Cu(II) were determined to be initial pH 5.0, initial solute concentration 100 mg/L, temperature 25°C and biosorbent concentration 1.0 g/L. The biosorption equilibrium for Cu(II) was detected to fit very well to the Langmuir isotherm model. The biosorption capacities of algae for biosorption of Cu(II) on *D.dichotoma* and *P.pavonia* were respectively found as 32.05 mg Cu(II)/ g algae and 24.75 mg Cu(II)/ g algae. For each experiment, the equilibrium, kinetic and termodinamic parameters were determined in order to set the biosorption mechanism. Before and after the biosorption of Cu(II), the instrumental analysis including infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersion analysis (EDAX) for each type of algae were made and confirmed the biosorption of Cu(II). In addition to the study, alginate content of algae was determined to clarify the mechanism of biosorption of copper(II) ions on *D.dictyota* and *P.pavonia*. For this purpose, <sup>1</sup>H-NMR analysis of alginate was performed to determine the ratio of M ve G compositions.

**Keywords:** Biosorption, Alginate, *D.dichotoma*, *P.pavonia*, Copper(II)

**Advisor:** Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, deneysel ve teorik aşamalarında ve yazımı esnasında yardım, öneri ve desteğini gördüğüm saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Ayla ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım alg örneklerinin toplanmasında yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Tuba TERBİYİK ve Arş. Gör. Sinan MAVRUK'a,

NMR ve SEM analizlerinin yapılmasında gerekli titizliği gösteren Tuncay İNCE ve Aynur GÜRBÜZ'e,

FTIR ve NMR sonuçlarının yorumlanmasında Doç Dr. Nermin ŞİMŞEK KUŞ ve Arş. Gör. Özgür YILMAZ'a,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bütün imkanlarını sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve manevi desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Ayrıca bütün eğitim hayatımda olduğu gibi çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen AİLEME teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. ATIK SULAR .....	3
2.1.1. Atık sular ve Özellikleri .....	3
2.1.2. Atık Su Parametreleri .....	3
2.1.2.1 Fiziksel Parametreler.....	4
2.1.2.2. Kimyasal Parametreler .....	4
2.1.2.3. Biyolojik Parametreler .....	5
2.2. AĞIR METAL İYONLARI İÇEREN ATIK SULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ.....	6
2.2.1. Ağır metallerden bakır(II) iyonunu özellikleri.....	8
2.3.ADSORPSİYON.....	11
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	11
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	13
2.3.3. Adsorpsiyon Denge İzotermi.....	15
2.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	15
2.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	16
2.3.3.3. Temkin İzoterm Modeli.....	17
2.3.3.4. Redlich-Peterson İzoterm Modeli.....	18
2.3.3.5. Koble-Corrigan İzoterm Modeli.....	18
2.4. BİYOSORPSİYON .....	19
2.4.1. Biyosorpsiyon Mekanizması .....	20
2.4.1.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model .....	21
2.4.1.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model .....	23
2.4.1.3. Sınır Tabaka Difüzyon (Boundary Layer) Modeli.....	24
2.4.1.4. Tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) Modeli .....	25
2.4.2. Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	25

2.4.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar.....	27
2.5. ALGLER .....	27
2.5.1. Kahverengi(Esmer) Algler .....	28
2.5.1.1. Kahverengi Alglerin Genel Özellikleri .....	28
2.5.1.2. Alglerden Elde Edilen Önemli Polisakkaritler.....	29
2.6. ALJİNAT .....	30
2.6.1. Aljinatın Kimyasal Yapısı.....	30
2.6.2. Aljinatın Genel Özellikleri .....	31
2.6.3. Aljinat Üretim Metodu .....	33
2.6.4. Aljinatın Kullanım Alanları .....	34
2.7. LİTERATÜRDEKİ BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	35
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>40</b>
3.1.KESİKLİ KARIŞTIRMALI KAPTA BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	40
3.1.1.Biyosorbent Seçimi .....	40
3.1.2.Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması.....	41
3.1.3.Stok Metal Çözeltisinin Hazırlanması .....	41
3.1.4.Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	42
3.1.5.Analiz Yöntemi .....	42
3.1.5.1.Bakır(II) derişimi analiz yöntemi.....	42
3.2.VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	43
3.2.1.Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	43
3.2.2. İzotermelerin oluşturulması .....	43
3.2.3.Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi.....	44
3.2.4. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	44
3.2.5. SEM Analizi.....	44
3.2.6. FTIR Analizi .....	44
3.2.7. Aljinat Ekstraksiyonu.....	45
3.2.8. NMR Spektroskopisi.....	45
3.2.8.1. <sup>1</sup> H-NMR Analizi .....	45
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>46</b>
4.1. BAKIR(II) İYONLARININ <i>D.dichotoma</i> VE <i>P.pavonia</i> 'YA BİYOSORPSİYONU.....	46
4.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması.....	46
4.1.1.1. Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi.....	46
4.1.1.2. Başlangıç bakır(II) derişiminin biyosorpsiyona etkisi .....	48



4.1.1.3. Biyosorbent derişiminin biyosorpsiyona etkisi.....	50
4.1.1.4. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi .....	52
4.1.2. İzoterm Modellerinin Uygulanması .....	53
4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	58
4.1.3.1. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model .....	58
4.1.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon) .....	60
4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli.....	62
4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması .....	64
4.1.5. FTIR Analizleri .....	67
4.1.6. SEM (Scanning Electron Microscopy) .....	68
4.1.7. Aljinata Ait Analizler .....	71
4.1.7.1. <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’dan Ekstrakte Edilen Aljinat Miktarı .....	71
4.1.7.2. Aljinatın FTIR Analizi .....	71
4.1.8. <sup>1</sup> H-NMR Analiz.....	72
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>86</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1.	Sektörlere göre bakır metali için belirlenmiş bazı standartlar.....	10
Çizelge 4.1.1.	Farklı pH’larda Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25°C, X <sub>o</sub> =1.0g/L, deneysel Co=100mg/L) .....	47
Çizelge 4.1.2.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> derişimi ile değişimi.....	52
Çizelge 4.1.3.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=5.0, deneysel Co=100 mg/L, X <sub>o</sub> =1.0 g/L).....	53
Çizelge 4.1.4.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.0, X <sub>o</sub> =1.0 g/L).....	56
Çizelge 4.1.5.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda alglerin maksimum giderim kapasitelerinin literatür ile karşılaştırılması.....	57
Çizelge 4.1.6.	Cu(II)’nin <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorbsiyonunda yalancı ikinci mertbe kinetik model sabitleri ile deneysel ve hesaplanan q-değerleri.....	59
Çizelge 4.1.7.	Cu(II)’nin <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorbsiyonunda yalancı ikinci mertbe kinetik model sabitleri ile deneysel ve hesaplanan q-değerleri.....	60
Çizelge 4.1.8.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonuna farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri.....	62
Çizelge 4.1.9.	Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonuna farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon katsayıları ve kayma değerleri.....	62
Çizelge 4.1.10.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış	

kütle aktarım katsayıları.....	63
Çizelge 4.1.11. Cu (II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorbsiyonunda termodinamik parametreler ( $X_o=1.0$ g/L,deneysel $Co=100$ mg/L, pH=5.0).....	66
Çizelge 4.1.12. Cu (II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorbsiyonunda termodinamik parametreler( $X_o=1.0$ g/L, $Co=100$ mg/L, pH=5.0).....	66
Çizelge 4.1.13. Bakır(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası alglerin yapısındaki elementlerin % bileşimi.....	70

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1.	Aljinatın kimyasal yapısı a) Aljinat monomerleri (M ve G blokları), b) Aljinat polimerinin moleküler yapısı ve c) Zincir dizilişi.....	32
Şekil 3.1	a) <i>Padina pavonia</i> b) <i>Dictyota dichotoma</i> .....	41
Şekil 4.1.1.	Bakır(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Cu(II)'nin zamanla değişimi.....	47
Şekil 4.1.2.	Bakır(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan Cu(II)'nin zamanla değişimi.....	47
Şekil 4.1.3.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P. pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonunda, biyosorplanan Cu(II) miktarlarının başlangıç Cu(II) derişimi ile değişimi.....	48
Şekil 4.1.4.	Farklı bakır(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorpsiyonunda biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.1.5.	Farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonunda biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.1.6.	Farklı biyosorbent derişimlerinde <i>D.dichotoma</i> 'ya biyosorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi.....	50
Şekil 4.1.7.	Farklı biyosorbent derişimlerinde <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi.....	50
Şekil 4.1.8.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde birim biyosorbent başına biyosorplanan bakır(II) iyon miktarının biyosorbent derişimi ile değişimi.....	51
Şekil 4.1.9.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> 'ya biyosorpsiyonunda, biyosorplanan bakır(II) miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	53

Şekil 4.1.10.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ve <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda optimum koşullarda elde edilen deneysel denge izotermi	54
Şekil 4.1.11.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi	54
Şekil 4.1.12.	Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi	55
Şekil 4.1.13.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi	55
Şekil 4.1.14.	Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi	55
Şekil 4.1.15.	Cu(II)’nin <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı Cu(II) başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin uygulanması	59
Şekil 4.1.16.	Cu(II)’nin <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı Cu(II) başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin uygulanması	60
Şekil 4.1.17.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri	61
Şekil 4.1.18.	Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri	61
Şekil 4.1.19.	Cu(II) iyonlarının <i>D.dichotoma</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi	63
Şekil 4.1.20.	Cu(II) iyonlarının <i>P.pavonia</i> ’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi	63
Şekil 4.1.21.	1/T - lnKc grafiği (Van’t Hoff) (Xo=1 g/L, Co=100 mg/L, pH=5.0, T=25-50°C)	65
Şekil 4.1.22.	Biyosorpsiyon işlemi öncesi (a) <i>P.pavonia</i> ve (c) <i>D.dichotoma</i> ’nın FTIR spektrumları, bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu sonrası (b) <i>P.pavonia</i> ve (d) <i>D.dichotoma</i> ’nın FTIR spektrumları	67
Şekil 4.1.23.	Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası <i>D.dichotoma</i> ’nın SEM görüntüsü	69

Şekil 4.1.24.	Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası <i>P.pavonia</i> 'nın SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.1.25.	(a) Ticari sodyum aljinatın FTIR spektrumu (b) <i>D.dichotoma</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (c) <i>P. pavonia</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu.....	72
Şekil 4.1.26.	<i>D.dichotoma</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu....	74
Şekil 4.1.27.	<i>P.pavonia</i> 'dan ekstrakte edilen aljinatın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	Herhangi bir t anında metal iyonu derişimi (mg/L)
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
C <sub>d</sub>	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi(mg/L)
D	Dictyota
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G	Aljinatın yapısında bulunan guluronik asit monomerleri
$\Delta G^\circ$	Standart serbest enerji değişimi
$\Delta H^\circ$	Standart entalpi değişimi
<sup>1</sup> H-NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi proton NMR tekniği
k <sub>2ad</sub>	Yalancı ikinci mertebeye hız sabiti (g/mg.min)
K <sub>a</sub>	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg)
K <sub>c</sub>	Reaksiyon denge sabiti
K <sub>F</sub>	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit
K	Tanecik içi difüzyon hız sabiti (g/mg.min <sup>1/2</sup> )
M	Aljinat yapısında bulunan manuronik asit monomerleri
n	Adsorpsiyon şiddeti ilgili sabit
q	Herhangi bir t anında dengede birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarı (m/g)
q <sub>d</sub>	Dengede birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g)
q <sub>hes</sub>	Yalancı ikinci mertebeye kinetik modelinden hesaplanan dengede birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g)
Q <sup>o</sup>	Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
P	Padina
R	Evrensel gaz sabiti, 8.314 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup>	Korelasyon katsayısı
S	Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
$\Delta S^\circ$	Standart entropi değişimi(kj/mol)

T	Mutlak sıcaklık (K)
X <sub>o</sub>	Biyosorbent derişimi (g/L)
$\beta$	Redlich-Peterson izotermine ait üs
$\beta_L$	Sınır tabaka difüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> .min/g)



## 1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği ve kontrolü, insan sağlığı açısından son derece önemli bir konudur. Birçok endüstrinin atık sularında bulunan ağır metal iyonlarının alıcı ortamlara verilmeden önce kullanım amacına uygun olarak ağır metal içeriğinin bazı standartlara uygun hale getirilerek arıtılması gerekmektedir.

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde indirgenme-çökeltme, yükseltgenme-çökeltme, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi klasik yöntemler kullanılmakla beraber daha ucuz ve verimli yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma sürdürülmektedir [1, 2, 3, 4]. Özellikle ağır metal iyonlarının aktif karbon gibi yüksek maliyetli bir adsorbent ile giderimi sonucu oluşan çamurların ikincil kirlilik unsurları içermesi daha etkin ve kirlilik yükü düşük yöntemlerin araştırılmasını gerekli kılmıştır. Aktif karbona alternatif olarak düşünülebilen özellikle alıcı sularda yaşayan ve bazen biyolojik kirlilik unsuru olarak da nitelenen alglerle ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu, etkin ve ucuz bir yöntemdir. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon prensipleri ile açıklanabilen, inaktif biyokütle kullanarak ağır metal iyonlarının, radyoaktif elementlerin ve boyar maddelerin giderilmesi işlemidir [5].

Literatürde alg, fungi ya da bakteri gibi biyosorbentler ile metal iyonu giderimi çalışmaları mevcuttur [6]. Alglerle yapılan çalışmalarda daha etkili bir giderimin sağlandığı görülmüştür [7]. Algler, dünyanın birçok yerinde denizlerde bol miktarda bulunan biyolojik kaynaklardır. Deniz alglerinin hücre duvarının lifimsi bir iskelet ve amorf boş bir matriksten oluşması deniz alglerine olağanüstü biyosorbent özelliği kazandırmaktadır. Alglerin hücre duvarında bulunan polisakkaritlerden aljinat genellikle iyon alışverişinden sorumludur [8]. Manuronik(M) ve guluronik(G) asit bloklarından oluşan aljinat, kahverengi alglere ağır metallerin bağlanmasını sağlayan en önemli bileşen olarak tanımlanır. Kahverengi alglerin yapısındaki mevcut aljinatın kompozisyonu (M/G oranı) onların buldukları ortam koşullarına ve yaşadıkları popülasyonuna göre değişmektedir [9]. M/G oranının düşük olması ya

da G bloklarının fazlalığı metal bağlama kapasitesini önemli derecede etkilemektedir.

Bu çalışmada, endüstriyel atık sularda bulunan Cu(II) iyonlarının Mersin Davultepe ve Adana Yumurtalık sahilinde kendi doğal ortamında üreyen kahverengi alglerden *Dictyota dichotoma* ve *Padina pavonia*'ya biyosorpsiyonu kesikli bir sistemde araştırılmıştır. Bakır(II) iyonlarının *Dictyota dichotoma* ve *Padina pavonia*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'ı, biyosorbent derişimi, başlangıç çözünen derişimi ve sıcaklığın etkisinin araştırılarak optimum şartların ve denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca her iki alg türünde mevcut aljinatlar için <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemi ile M/G oranının belirlenerek; biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. ATIK SULAR**

#### **2.1.1. Atık sular ve Özellikleri**

Dünyada nüfusun artması ve endüstrinin gelişmesi ile suyun yerküre üzerindeki doğal yapısı bozulmaktadır. Su kirliliği, kaynak suyu veya herhangi bir doğal suyun fiziksel kimyasal biyolojik veya radyoaktif katkılarla etkilenmesinden doğar, suyun kalitesini kötüleştirebilecek miktar ya da konsantrasyonlarda suya, kanalizasyon suyunun, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıkların, diğer zararlı ve istenmeyen maddelerin ilave edilmesiyle su kirlenir [10].

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer uygulamalar sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sulara atık su denilmektedir. Yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağı atık sulardır.

Suyun kullanım amacına göre belli standartlara uygun olması gerekmektedir. Örnek olarak içme suyu toksik elementler(arsenik, bakır, çinko, krom, nikel, kalay, antimon), mikroorganizmalar ve mikroplar içermemeli içerisinde fenol, organik klor bileşikleri gibi maddeler, nitrit, nitrat, amonyum, sülfür gibi anyonlar bulunmamalıdır, buna karşılık içinde çözünmüş oksijen, alkali ve toprak alkali elementleri iyonlarından az miktarda bulunmalıdır.

#### **2.1.2. Atık Su Parametreleri**

Atık suların özelliklerini belirleyen parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç kısımda incelenmektedir. Bu parametrelerin su ortamının doğal dengesini bozacak yönde değişmesi atık su kirliliğini meydana getirmektedir.

#### 2.1.2.1. Fiziksel Parametreler

Suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi, bulanıklığı ve atık sudaki katı maddelerin derişimi atık suyun en önemli fiziksel parametreleridir.

Sıcaklık ve pH, nehirlerde ve göllerde bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen en önemli fiziksel parametrelerdir. Yüksek sıcaklıkta alıcı sulara bırakılan atık sular, ortamın sıcaklığını arttırarak oksijenin sudaki çözünürlüğünü azaltacağından ortamda biyolojik hayat için gerekli çözünmüş oksijen yetmeyecektir.

Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katılar ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar (kaba kirleticiler) basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yer çekimi etkisi ile çökerler ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan kısım çözünmüş maddeleri oluşturur.

#### 2.1.2.2. Kimyasal Parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler.

Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler proteinler, karbonhidratlar ve lipitlerdir. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ(Biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir.

Azot ve fosfor mikrobiyolojik gelişim açısından oldukça önemli elementlerdir. Protein sentezinde kullandıklarından, tüm canlılar için önemlidir. Yüksek miktarda azot ve fosfor içeren atık suların arıtılmadan doğaya verilmesi durumunda alıcı ortamda mikroorganizmaların, özellikle alglerin, kontrolsüz bir büyüme göstermelerine sebep olur. Bu durum ortamdaki oksijen miktarı azaltır ve

diğer canlı formların yok olmasına kadar varan ekosistem bozulmalarına sebep olur. Bu yüzden azot ve fosforca zengin atık sular arıtılmadan atık sulara verilmemelidir.

Biyolojik yöntemlerle atık suların arıtılmasında kullanılan bakteriler, azotlu ve fosforlu bileşiklerle beslenmektedirler. Bu bileşiklerin ortamda yeteri kadar bulunmadığında mikroorganizmaların faaliyetlerini gösterememesi sonucu organik maddeler parçalanamaz ve arıtma istenilen düzeyde gerçekleşemez [11].

### 2.1.2.3. Biyolojik Parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılarak sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır.

Atık sular arıtılsın ya da arıtılmasın son noktada bir su kaynağına, genellikle deniz, nehir, göl gibi yüzeysel su kaynağına verilir. Atık sular arıtılmadan deşarj edildikleri takdirde aşırı beslenmeye (ötrifikasyon), yüzeysel suların anaerobik bir ortama dönüşmesine, balık ölümlerine, koku yayılmasına sebep olurlar. Bundan dolayı atık sular alıcı ortamlara verilmeden önce mevcut şartlara ve ortama uygun arıtma yöntemleri ile arıtılmalıdırlar.

Arıtma yöntemleri kullanılan yöntemler bakımından üç grupta incelenebilir [12];

**Mekanik Arıtma Yöntemi:** Mekanik arıtma fiziksel yöntemlerle yapılan arıtma işlemlerini içermektedir. Gözle görülebilir nitelikli kirleticiler giderilir. Çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), kum ve yağ tutucu, öğütücü, elek gibi fiziksel işlemleri içerir.

**Biyolojik Arıtma Yöntemi:** Mikroorganizmaların ve biyokimyasal

reaksiyonların rol oynadığı arıtma yöntemleridir. Biyolojik arıtma da çözülmüş ve kolloid halde bulunan kirletici maddelerin aerobik/anaerobik şartlarda giderilmesiyle organik maddelerin zararsız formlara dönüştürülerek atık sulardan ayrılması amaçlanır. Biyolojik arıtma ile karbonlu maddelerin giderimi ve organik içeriğinin azaltılması çeşitli mikroorganizmaların yaşamsal aktivitelerinden yararlanılarak gerçekleştirilir. Organik maddelerin ayrıştırılmasında çeşitli mikroorganizmalardan en yaygın olarak bakteriler kullanılmıştır. Mikroorganizmalar kolloidleri ve çözülmüş karbonlu organik maddeleri çeşitli gazlara dönüştürür ya da yeni çözülmüş mikroorganizma hücrelerine dönüştürerek çöktürürler. Evsel atık suların arıtılmasında uygulanan yaygın bir yöntemdir.

Kimyasal Arıtma Yöntemi: Mekanik arıtma ile giderilmesi mümkün olmayan kirliliklerin çeşitli kimyasal maddelerle giderilmesi amaçlanır. Nötralizasyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, yüzdürme (flotasyon) başlıca kimyasal arıtma işlemleridir.

## 2.2. AĞIR METAL İYONLARI İÇEREN ATIK SULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Biyosorpsiyon prosesi alanında incelenen ağır metaller genellikle zehirli metaller (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn gibi), değerli metaller (Pd, Pt, Ag, Au, Ru gibi) ve özgül ağırlıkları genellikle  $5,0 \text{ g/cm}^3$ 'den büyük olan radyonüklitler (U, Th, Ra gibi) olmak üzere 3 grupta toplanırlar [13].

Metal içerikli kirleticiler genellikle sularda yüksek ya da düşük derişimlerde toplanırlar. Sularda çözülmüş bir şekilde ya da çözünmeden su tabanında bulunurlar. Organik kirleticiler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar fakat başka bir bileşiğe dönüşebilirler.

Metallerin sucul ortamlara girişleri, doğal ya da insan kaynaklı olabilmektedir. Bu girişler, kayaların aşınması, topraktan süzölmeler, volkanik aktiviteler, madencilik çalışmaları, maden cevherinin ayrıştırılması, fosil yakıtların

kullanımı, tekne ve gemi aktiviteleri, kentsel ve endüstriyel atıkların deşarjı ile olmaktadır [14,15,16]. Bunun dışında yağmurlar, atmosferden okyanuslara kadmiyum, bakır, çinko ve özellikle kursunun önemli miktarlarını taşımaktadır. Atmosferdeki bu metaller fosil yakıtların yanmasından ve uçucu organo-metal bileşiklerinden kaynaklanır. Sucul ortamlara en önemli metal girdileri ise endüstriyel deşarjlarla olmaktadır [16].

Sularda kirlilik oluşturan ağır metallerin birçoğu ekolojik sistemi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Ağır metal içeren atık sular BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte olurken arıtmada etkin mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır [17]. Atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atık sularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atık suların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atık suların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir.

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir:

**Kimyasal Çöktürme:** Atıksulardaki bazı ağır metaller, çeşitli inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüm, kireç ya da demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır. Kimyasal çöktürme işleminde, çöken ağır metallerin toksisitelerinden dolayı çamur stabilizasyonu için anaerobik parçalama mümkün olmayabilir. Kimyasal çöktürmenin dezavantajlarından biri genellikle arıtılmış atık suyun toplam çözünmüş katı miktarının net bir artış göstermesidir. Diğer dezavantajları ise arıtılması gerekli fazla miktarda çamur oluşmasıdır. Bu çamurlar toksik madde içerdiğinden arıtılması ve uzaklaştırılması zordur.

İyon değiştirme: Ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu prosesin en yaygın kullanımı içme sularının yumuşatılmasıdır.

Ultrafiltrasyon: Bu sistemler çözülmüş ve koloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran proseslerdir. Ultrafiltrasyon normal olarak koloidal maddeleri ve molekül ağırlığı 5000 Da üzerindeki büyük molekülleri uzaklaştırmak için kullanılır. Sulardaki yağları ve renkli kolloidlerden bulanıklığı uzaklaştırma işlemleri ultrafiltrasyon uygulamalarındandır.

Ters osmoz: Çözeltideki çözülmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prostedir. Ters osmoz çözülmüş organikleri daha az seçici olarak uzaklaştıran diğer demineralizasyon tekniklerinden daha avantajlıdır. Ters osmoz'un en önemli dezavantajı ise yüksek fiyatı ve evsel atık su arıtımında deneyimlerin sınırlı olmasıdır.

Elektrodializ: Bu prosteşte yarı geçirgen iyon-seçici membranlar kullanarak bir çözeltinin iyonik bileşenleri ayrılır. İki elektrot arasına bir elektrik potansiyelinin uygulanması, çözeltiden bir elektrik akımının geçmesine neden olur, bu da kationların negatif elektroda, anyonların pozitif elektroda göçmesini sağlar. Kation ve anyon geçirici membranların değişik aralıklarda bırakılmasından dolayı, konsantrasyon ve seyreltik tuz hücreleri oluşur. Bu proses sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilir. Üniteler gerekli hidrolik kapasiteyi sağlamak için paralel olarak veya istenilen derecede demineralizasyonu sağlamak için seri olarak ayarlanabilir.

### 2.2.1. Ağır metallere bakır(II) iyonunu özellikleri

Tarihte ilk olarak Kıbrıs'ta rastlanıldığından bakır tüm dillerde Cyprium kelimesinden türettiği tahmin edilmektedir. Bakır, çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek elektrik ve



ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayesinde elektrik ve elektronik sanayi, inşaat sanayi, endüstriyel ekipman, kimya sanayi, boya sanayi, ulaşım sanayi ve kuyumculuk gibi birçok sektörde bakır, endüstrinin vazgeçilmez girdisi haline almaktadır.

Bakır endüstride daha çok oksit, karbonat ve sülfat bileşikleri şeklinde kullanılmaktadır. Endüstriyel sularda, bakır(II) iyonları halinde hidroliz ürünlerinde ve  $\text{CuCO}_3$  olarak organik bileşikleri şeklinde bulunur.

Bakır insan yaşamı ve sağlığı için gereklidir fakat potansiyel olarak toksik bir maddedir. Ülkemizde Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından düzenlenen Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde bakır metali için belirlenmiş bazı standartlar Çizelge 2.1'de verilmiştir [18].

Çizelge 2.1. Sektörlere göre bakır metali için belirlenmiş bazı standartlar

SEKTÖR	BAKIR (mg/L)	
Su Ürünleri Üretimi Amacıyla Kullanılan Kıyı ve Deniz Sularının Sağlaması Gereken Standart Değerler	0.01	
Maden Sanayi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	3.0 - 5.0	
Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri	0.01	
Kimya Sanayi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (Petrokimya Tesisleri, Hidrokarbon Üretim Tesisleri, Hekzaklorosikloheksan Üretim Tesisleri, Lindan Ekstraksiyon Tesisler )	0.5-1.0	
Metal Sanayi Alıcı Suların Ortama Deşarj Standartları	Metal Hazırlama ve İşleme	1.0-3.0
	Galvanizleme	2.0
	Dağlama	2.0
	İletken Plaka Üretimi	2.0
	Akü İmalatı, Stabilizatör İmali, pil imalatı vs.	2.0
	Metal Taşlama ve Zımparalama	1.0
	Metal Cilalama ve Vernikleme	2.0
	Laklama/Boyama	2.0
Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları	3.0	

## 2.3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir katı adsorplayıcı yüzeyine akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin tutunması olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar, çekim kuvvetlerince denge halindedir. Fakat katı yüzeyindeki dengelenmemiş atomların kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenir. Böylelikle çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur [19].

Kısacası atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutulmasına adsorpsiyon, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorplanan tanımı yapılabilir.

Adsorbentler tarafından çözültiden kirletici maddelerin adsorpsiyonunda ilk aşamada kirletici madde çözelti içerisinden yüzey sınır tabakasına (katı yüzeye) taşınır ve bu olay film difüzyonu olarak adlandırılır. İkinci aşamada kirletici madde adsorbent yüzeyine difüze olarak boş aktif merkezler bağlanır. Böylelikle gözenek difüzyonu gerçekleşir. Son aşamada ise gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir [20].

Günümüzde adsorpsiyon prosesleri atık sularındaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzeyine tutularak giderilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle aktif karbon gibi adsorbentler endüstride yaygın kullanıma sahiptir. Bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın bütün katılar az ya da çok bir adsorplama kapasitesine sahiptir. Bazı doğal katılar (kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri) ve yapay katılar (aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler) adsorbentlere örnektir [19, 21].

### 2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle

katı yüzeye olan affinitesinden ileri gelir. Affinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

1.Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyonun adsorplanan madde ile katı molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır yani adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinden desorpsiyonu söz konusudur. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorplanan moleküller adsorplayıcı yüzeyin belirli bir noktasına bağlanmazken yüzeyin tamamında hareket edebilirler. Adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken sıcaklık artışı ile adsorpsiyon hızı azalmaktadır [20, 22].

2. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorbent ile adsorplanacak madde arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmezdir. Adsorbe olan moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturduğundan kimyasal adsorpsiyon işlemleri için yüksek enerji gerekmektedir. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışı ile daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakayla sınırlıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür ve 20-400 kJ/mol aralığındadır [20, 21].

3. İyonik Adsorpsiyon: Çözeltide içerisindeki iyonların elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile katı yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması sonucunda meydana gelen adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin iyonik güçlerine ve molekül büyüklüklerine göre adsorpsiyon işlemi seçimli olarak değişir.

Eş yüklü iyonlarda daha küçük olan seçimli olarak adsorplayıcı yüzeyine tutulur [19].

### 2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon proseslerinde adsorbentın özellikleri ( yüzey alanı, gözenek yapısı ve tane boyutu, adsorbentın yüzey özellikleri ve miktarı), adsorplanacak maddenin özellikleri (çözünürlük, molekül büyüklüğü, molekül yapısı, sıvı içindeki derişimi) ve ortamın özellikleri (sıcaklık, pH, zaman, ortamdaki diğer çözünmüş maddeler) gibi faktörler adsorpsiyona önemli etki etmektedir.

1.Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir katı yüzeyinde gerçekleştiğinden katıda adsorplanacak madde miktarı katının spesifik yüzey alanı yani toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla belirli miktardaki adsorbentın daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli yapısı katının adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

2.Adsorbentın tanecik boyutu: Adsorbentın tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbentın tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacaktır buna bağlı olarak katının adsorblama kapasitesinde artış gözlenecektir.

3.Adsorblanacak maddenin molekül büyüklüğü: Adsorpsiyon işleminde adsorbent boyutu kadar adsorbe edilecek maddenin boyutu da önemlidir. Adsorplanacak maddenin boyutu ne kadar küçük olursa o kadar kolay adsorblanabilir. Büyük boyutlu tanecikler adsorbentın gözeneklerini tıkarken küçük boyutlu taneciklerin de adsorbent yüzeyindeki gözeneklere girişini de engelleyebilir.

4.Çözücü ve Çözünenin Türü: Çözünürlüğün artması çözücü-çözünen arasındaki bağı kuvvetlendirir ve adsorbentın adsorblama kapasitesini azaltıcı etki göstermesine neden olur. Dolayısıyla hidrofobik (suyu sevmeyen) yapıya sahip adsorbentlar ile adsorplanacak maddenin çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı daha az adsorblanırken hidrofobik

maddeler tercihli adsorblanır. Adsorbent yapısında bulunan polisakkaritler, proteinler, lipidler ve bu yapıların içerisinde bulunan fonksiyonel gruplar adsorplamada önemli rol oynamaktadırlar.

5. pH: Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortam pH'ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Mikroorganizmalar tarafından boyarmadde adsorpsiyonunun genelde asidik pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna neden olarak artan hidronyum iyonu derişimi ile mikroorganizma yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Diğer taraftan mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH'ları da ortamın pH derişimiyle yakından ilgilidir.

6.Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısıveren) tepkimelerdir ve sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları derecesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

7.Karıştıma Hızı: Adsorplama sırasında çözelti içerisinde hareket eden ya da yayılan moleküllerin hızı adsorplama hızını etkilemektedir. Adsorbent ve adsorplanacak maddenin çözelti içerisinde sabit durması çökmeye sebep olabilir. Buna bağlı olarak adsorblama hızı ve adsorblama kapasitesi azalır. Yüksek hızda ve sürekli karıştırma moleküllerin adsorbent yüzeyine temas etme oranını ve adsorbent gözeneklerine girme olasılığını artırır [23].

8.Temas Süresi: Adsorplama işleminde başlangıçta yüksek yüzey alanıyla birlikte adsorblama miktarında artış beklenilmektedir. Belirli bir temas süresi geçtikten sonra azalan adsorbent yüzeyi ile birlikte adsorblama oranı düşmeye başlamaktadır. Adsorbentin dış yüzeyi temas süresi arttıkça çözünenlerce yeterli doyumluğa erişmekten sonra adsorpsiyon adsorbentin gözeneklerinde devam etmektedir. İç yüzey daha az alana sahip olduğundan temas süresinin artışı ile

adsorplama azalacaktır.

### 2.3.3. Adsorbsiyon Denge İzotermi

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin derişimi, adsorplanmadan kalan madde derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Adsorbsiyonun dengeye ulaştığını göstermek için sabit sıcaklıkta, adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı adsorbent birim kütlesinde adsorbe olan madde derişimi grafiklendiğinde iki fonksiyon arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilen eğriler elde edilir.

Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, biyosorbent benzerliklerini ve değişik metal iyonları için biyosorbent biyosorpsiyon kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kapasitesi hakkında bize bilgi verir ve adsorpsiyon sistemini geliştirmemize imkân sağlar [24].

#### 2.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Çözünmüş maddelerin adsorbent yüzeyindeki sınırlı sayıda aktif merkezlere tek tabaka adsorpsiyonu için geçerli Langmuir modeli aşağıdaki varsayımları içerir:

- Adsorplayıcının ya da adsorbent bütünü yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından uniformdur. Eş dağılımlı olmayan aktif bölgeler içeren yüzey yaklaşımı, aktif bölgelerin tümünün adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu ve yüzeyin geri kalanının ortalama bir aktivitesi olduğu kabul edilirse kullanılabilir.
- Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim ya da rekabet yoktur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorbent yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka halindedir.

- Adsorpsiyonun işleminin tamamı aynı mekanizma ile gerçekleşir ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan model Eşitlik 2.1 ile verilir.

$$q_d = (Q^0 \cdot K_a \cdot C_d) / (1 + K_a \cdot C_d) \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’de,  $q_d$  dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde derişimi(mg/g),  $C_d$ , dengede çözüeltiden adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),  $K_a$  adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg) ve  $Q^0$  yüzeyde tek tabaka oluşturmak için birim adsorplayıcının kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g) dır.

Langmuir İzoterm denklemleri Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3’deki gibi doğrusal olarak yazılırsa;

$$1/q_d = (1/Q^0 \cdot K_a) \cdot (1/C_d) + (1/Q^0) \quad (2.2)$$

$$C_d/q_d = 1/(K_a \cdot Q^0) + (C_d/Q^0) \quad (2.3)$$

denklemleri elde edilir.

Eşitlik 2.1’e bakıldığında adsorpsiyonun az olduğu durumlarda ( $K_a \cdot C_d \ll 1$ ) özgül adsorpsiyon çözüeltideki adsorplananın son derişimi ile orantılı iken adsorpsiyonun çok olduğu durumlarda yani  $K_a \cdot C_d \gg 1$  ise  $q_d = Q^0$ ’dır.

### 2.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi ampirik bir model olarak geliştirilmiştir. Freundlich modeline göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve farklı afinitelere sahiptir. Freundlich izotermi çözüeltideki adsorplanan madde derişiminin artışı ile adsorplanan madde miktarının da arttığını varsaymaktadır.



Freundlich İzoterm modeli Eşitlik 2.4’ deki gibi ifade edilir.

$$q_d = K_F \cdot C_d^{1/n} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’te  $K_F$  ve  $n$  sıcaklığa, adsorplayıcı ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.  $K_F$  adsorpsiyon kapasitesinin,  $1/n$  terimi ise heterojenlik faktörü olarak adlandırılır. Bu izoterm heterojen sistemlerin tanımlanmasında başarıyla kullanılabilir [25].

Eşitlik 2.5’teki doğrusallaştırılmış Freundlich denklemine göre  $\ln C_d$ ’ye karşı  $\ln q_d$  grafiğe geçirilir. Eğimden  $1/n$  ve  $y$  ekseninden kesim noktasından  $\ln K_F$  bulunarak  $K_F$  ve  $n$  sabitleri belirlenir.

$$\ln q_d = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_d \quad (2.5)$$

#### 2.3.3.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin ve Pzyhev(1940) dolaylı adsorblanan / adsorblanan etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermine etkilerini incelemişlerdir. Bu etkileşimlerden dolayı adsorpsiyon tabakasındaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi Eşitlik 2.6’deki gibi ifade edilmiştir.

$$q_d = (RT/b) \cdot \ln (A \cdot C_d) \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6 doğrusal hale getirilirse;

$$q_d = B \ln A + B \ln C_d \quad (2.7)$$

$$B = RT/b \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.7 yardımıyla  $\ln C_d$ ’ye karşı  $q_d$  grafiğe geçirilirse grafikten A ve B izoterm sabitleri belirlenir. B adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabittir [26].

#### 2.3.3.4. Redlich-Peterson İzoterm Modeli

Langmuir ve Freundlich modellerine uyum sağlaması için geliştirilmiştir. Üç farklı parametreyi içeren denklem (Eşitlik 2.9) geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmek için kullanılabilir.

$$q_d = \frac{K_{RP} \cdot C_d}{1 + (a_{RP} \cdot C_d)^\beta} \quad (2.9)$$

$K_R$  ve  $a_{RP}$  izoterm sabitleridir.  $\beta$  parametresi 0 ile 1 arasında değer alan bir üstür ( $0 \leq \beta \leq 1$ ). Eşitlik 2.9’a göre  $\beta=1$  olduğunda Langmuir izotermine, adsorplanan maddenin yüksek derişimlerinde Freundlich izotermine dönüşür.

Eşitlik 2.9 doğrusal hale getirilir ve aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\ln [(K_{RP} \cdot C_d / q_d) - 1] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_d \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10 kullanılarak  $\ln C_d$ ’ye karşı  $\ln [(K_{RP} \cdot C_d / q_d) - 1]$  grafiğe geçirilerek eğimi  $\beta$  ve kesim noktası  $a_{RP}$  olan bir doğru elde edilir [26, 27].

#### 2.3.3.5. Koble-Corrigan İzoterm Modeli

Koble-Corrigan izoterm modeli adsorpsiyon denge verilerini ifade etmek için kullanılan 3 farklı deneysel parametre içeren bir başka modeldir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin bir kombinasyonudur. Eşitlik 2.11’deki gibi ifade edilir.

$$q_d = (A.C_d^n) / (1+B.C_d^n) \quad (2.11)$$

A ve B izoterm sabitleridir. n Koble-Corrigan üstelidir ve n=1 ise eşitlik Langmuir modeline dönüşür (Eşitlik 2.12). Adsorpsiyon kapasitesinin çok az olduğu durumlarda (B.Cdn << 1) Freundlich modeline (Eşitlik 2.13) dönüşür.

$$q_d = (A.C_d) / 1+B.C_d \quad (2.12)$$

$$q_d = A.C_d^n \quad (2.13)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda (B.C<sub>d</sub><sup>n</sup> >> 1) birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 2.14’deki gibi ifade edilir [26].

$$q_d = A / B \quad (2.14)$$

#### 2.4. BİYOSORPSİYON

Biyolojik materyallerle özellikle inaktif mikroorganizmalarla sulu çözeltilerden organik (boyar maddeler vs) ve inorganik (ağır metal iyonu, radyoaktif elementler vs) kirliliklerin giderimi ve geri kazanılması biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [1, 4, 14, 16].

Biyosorpsiyon çözünen maddenin mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonu ile başlayan aktif alım ve pasif tasım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Pasif alım, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alım ise, kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipid gibi yapılara bağlanma şeklinde gerçekleşir. Pasif

alınım genellikle hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleşirken, aktif taşınım yavaş ve tersinmezdir [29].

Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik temelde istenilen bir yöntemdir. İlk olarak radyoaktivite daha sonra metal iyonlarının giderilmesi üzerinde yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından sonra, son yıllarda tekstil atık sularından boya gideriminin önem kazanması ile çalışmalar bu yönde olmuştur. Bu anlamda yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında oldukça yüksek verimlerde sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen yüksek verim ve biyosorpsiyonun diğer arıtım yöntemlerine nazaran çok daha düşük maliyet gerektirmesi bu yöntemi üstün kılmaktadır [28].

Biyolojik materyal olarak genellikle bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılar kullanılmıştır. Bu biyokütleler arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb maddeler yer alabilir [31]. Hem ölü hem de canlı mikroorganizmalar metalleri tutma özelliğine sahiptir. Geçmiş yıllardan beri biyolojik materyaller ile sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasına dayanan birçok çalışma yapılmıştır [2-4, 30-32].

#### 2.4.1. Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi biyosorpsiyon işleminin hızına etki eden biyosorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki mekanizma dört ana basamak altında açıklanır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan çözünen madde, adsorbenti çevreleyen bir film tabakası sınırına doğru difüzyonla ilerler. Bu aşama, adsorpsiyon süreci uygulamalarında karıştırma uygulandığı için çoğu zaman ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen çözünen madde buradaki durgun kısımdan adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.

3. Adsorbentin gözeneklerinde hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Daha sonra çözünen madde adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorblama hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorblama hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorblama hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorblama işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorblama işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorblama hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabilir [33-35].

Biyosorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve sorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek amacıyla geliştirilen kütle aktarım ve kinetik modeller vardır:

#### 2.4.1.1. Yalancı - Birinci Mertebe Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetiği katı-çözeltili ara yüzeyindeki adsorplananın alıkonma süresini ifade eder ve adsorpsiyon hızını tanımlamak amacıyla yapılır. Adsorplananın sulu fazdan hangi hızla alındığını öngörebilmek, uygun arıtım tesisini kurmak açısından önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğini geliştirmek için, adsorpsiyon sistemini tanımlayan bir hız eşitliğinin bilinmesi gerekir. Bir hız eşitliğinin türetilmesinde üç temel bilgiye ihtiyaç vardır. Bunlar:

1. Reaksiyonun moleküler düzeyde ayrıntılı olarak bilinmesi
2. Reaksiyon süresince atomlar arası uzaklıkların ve açıların bilinmesi
3. Moleküler düzeyde her bir mekanizma basamağının bilinmesidir.

Çözünmüş madenin adsorplanma mekanizmasını ifade etmek amacıyla çeşitli modeller kullanılabilir. Lagergren’in yalancı birinci merteye hız eşitliği Trivedi ve ark.(1942) tarafından selüloz triasetatın kloroformdan kalsiyum silikata sorpsiyonu prosesi için uygulanmıştır. Bu çalışmayı hematit ile sulu çözeltilerden arsenit(III) ve çin kili ile Ni(II) sorpsiyonu izlemiştir. Seki ve Suzuki (1945), aljinik ve hümitik asit kompozit biyopolimerine kurşun(II) iyonunun sorpsiyonu kinetiğinin yalancı-birinci merteye Lagergren eşitliğine uygunluğunu göstermişlerdir [36].

Lagergren’in yalancı-birinci merteye hız eşitliği yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyd ve ark.(1947) sıvı çözeltilerden organik zeolitlere yapılan iyon değişim adsorpsiyon hızlarını göz önüne alan bir hız eşitliği geliştirerek, kimyasal bir olay olarak adsorpsiyon hız eşitliğiyle sıvı ile sıvı film tabakasından difüzyon için yazılan difüzyon eşitliğinin Lagergren’in yalancı-birinci merteye hız eşitliğine benzer olduğu sonucuna vardılar. Ayrıca film difüzyonu hızı kontrol ediyorsa hız sabitinin tanecik boyutu ve film kalınlığı ile ters orantılı; kimyasal reaksiyon hızı kontrol ediyorsa hız sabitinin tanecik yapı ve akış hızından bağımsız olduğunu, sadece çözeltideki iyonların derişimlerine ve sıcaklığa göre değişeceğini gösterdiler [36].

Yalancı birinci merteye kinetik eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$dq/dt=k_{1,ad}(q_d-q) \quad (2.15)$$

Burada  $q$  ve  $q_d$  biyosorbent miktarı başına dengede ve  $t$  anında adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g) ve  $k_{1,ad}$  birinci merteye biyosorpsiyon hız sabitidir (1/min).Eşitlik (2.15) integre edilerek  $t=0$ ;  $q=0$  ve  $t=t$ ;  $q=q$  sınır koşulları uygulanırsa:

$$\ln(q_d - q) = \ln q_d - k_{1,ad} t \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (2.16) doğrusal olmayan formda da yazılabilir;

$$q = q_d \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (2.17)$$

Kinetik modelin uygulanabilmesi için Eşitlik (2.16) vasıtasıyla  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_d - q)$  grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden  $q_d$  ve  $y$  ekseninin kesim noktasından  $k_{1,ad}$  sabitleri bulunur. Ancak bu model, pek çok durumda, adsorpsiyonun bütününde geçerli değildir. Genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk göstermektedir [37].

#### 2.4.1.2. Yalancı -İkinci Mertebe Kinetik Modeli

Ho ve McKay (1999) boya, organik madde ve metal iyonları gibi kirleticilerle kirlenmiş atık suların arıtımı için kullanılan sorbent ve biyosorbentler için yaptıkları literatür araştırmasında yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin yüksek korelasyon katsayılarıyla daha uygulanabilir olduğu sonucuna varmışlardır [38].

Katı yüzeylerin kullanıldığı sorpsiyon proseslerine birinci veya ikinci mertebe kinetik modellerinin uygulanması genellikle doğru değildir. Çünkü katı yüzeyi bulunduran bu tip prosesler nadiren homojendir ve deneysel olarak taşınım olayları ile kimyasal tepkimelerin etkilerinin ayırt edilmesi güçtür. Bu nedenle son yıllarda boya veya metal iyonu sorpsiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar yalancı ikinci mertebe kinetik hız eşitliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Sorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla; katı kapasitesine dayanan yalancı birinci mertebe Lagergren hız eşitliği, çözelti derişimine dayanan birinci mertebe hız eşitliği ve katı faz sorpsiyonuna dayanan yalancı ikinci mertebe denklemi kullanılarak karakteristik sorpsiyon sabitleri belirlenir.

Yalancı 2.mertebe kinetik modelin temel varsayımı, sorpsiyon kapasitesinin sorbent üzerindeki işgal edilmiş aktif merkezlerin sayısı ile orantılı olmasıdır.

Yalancı-ikinci mertebeye kinetik model eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$dq/dt = k_{2,ad} (q_d - q_t)^2 \quad (2.18)$$

Eşitlik (2.18) integre edilerek  $t=0; q_t=0$  ve  $t=t; q_t=q_t$  sınır koşulları uygulanırsa:

$$t/q_t = (1/k_{2,ad})q_d^2 + (1/q_d).t \quad (2.19)$$

ifadesi elde edilir. Bu kinetik modelin uygulanabilmesi için  $t/q_t$ 'ya karşı  $t$  grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden  $q_d$  ve  $y$  eksenini kesim noktasından  $k_{2,ad}$  sabitlerini bulabiliriz. Diğer modelin aksine, tüm adsorblama süresince uygunluk gösterir.

$k_{2,ad}$ : Yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

$q_d$ : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$ :  $t$  anında adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

#### 2.4.1.3. Sınır Tabaka Difüzyon (Boundary Layer) Modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli  $t=0$  anında tanecik içi difüzyonunun olmadığı kabulüne dayanır. Çözeltideki metal iyonlarının derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı  $\beta_L$ 'ye Eşitlik 2.20 ile bağlıdır:

$$dC/dt = \beta_L.S.(C - C_s) \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20'de  $\beta_L$  dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk),  $C_t$  herhangi bir  $t$



anında çözünen derişimini (mg/L),  $C_0$  başlangıç çözünen derişimini (mg/L),  $C_s$  tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimini (mg/L) ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanını ifade etmektedir.

Eşitlik 2.20,  $t=0$  anında,  $C=C_0$  ve  $C_s=0$  kabulleri yapıldığında Eşitlik 2.21 gibi düzenlenebilir:

$$[d(C/C_0)/dt]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (2.21)$$

#### 2.4.1.4. Tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) Modeli

Kesikli bir sistemde karıştırma hızının denge üzerinde etkin olmadığı ya da çok iyi bir karıştırmanın olduğu durumlarda tanecik içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Tanecik içi difüzyonun giderime etkisi Weber ve Morris modeli ile ifade edilebilir:

$$q_t = K_i t^{1/2} \quad (2.22)$$

Burada  $q_t$ (mg/g),  $t$  anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal miktarı,  $K_i$  tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.min<sup>1/2</sup>).

Eşitlik 2.22'ye göre  $q_t$  değerinin zamanın kareköküne ( $t^{1/2}$ ) karşı grafiği geçirildiğinde bir doğru elde edilecektir. Tanecik içi difüzyon modeli doğrusunun orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise doğru orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır [39].

#### 2.4.2. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç, enerji, entalpi entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir ve bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir verir.

Adsorpsiyon esnasında oluşan entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri gibi termodinamik parametreler sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak belirlenebilir [40-43].

Adsorpsiyon reaksiyonlarında kendiliğinden olma derecesini gösteren serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$  aşağıdaki eşitlik 2.23'te verilmiştir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.23)$$

$\Delta G^\circ$  (J/mol), standart serbest enerji değişimi; R gaz sabiti,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; T(K) ise mutlak sıcaklıktır.  $K_c$ , dengede adsorbent yüzeyine adsorplanan çözünen derişiminin (mg/L) çözünen derişiminden kalan çözünen derişimine (mg/L) oranını veren bir sabittir.

Kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart  $\Delta G^\circ$  negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani  $\Delta G^\circ$  sıfırdır.  $\Delta G^\circ$ 'nin pozitif olması ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir [41-45].

Adsorpsiyon, sabit sıcaklıkta ve basınçta meydana gelir ve adsorpsiyon

boyunca serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) daima negatiftir. Gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine bağlanarak daha düzenli hale geçerler. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü entropi terimi ile ifade edilir. Termodinamikte mutlak entropiler belirlenemez sadece entropi değişimleri incelenebilir. Sistemde entropi arttıkça düzensizlikte artacaktır. Adsorpsiyon proseslerinde adsorplanan madde, adsorbent üzerindeki aktif merkezlere birikimi ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır [40, 41].

Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olma derecesini gösteren serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon entalpisinin değişimine ( $\Delta H^\circ$ ) bağlı olarak ifade edilir. Sıcaklıkla değişen serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (2.24)$$

Eşitlik (2.23) ve (2.24)'deki eşitlikler yeniden düzenlenirse;

$$\ln K_c = -(\Delta H^\circ/R)(1/T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (2.25)$$

Eşitlik (2.25)'e göre (1/T)'ye karşı  $\ln K_c$  değerleri grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi  $-(\Delta H^\circ/R)$  ve kesim noktası ( $\Delta S^\circ/R$ ) olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kesim noktası değerlerinden  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanır.

#### 2.4.3. Biyosorpsiyonda Kullanılan Mikroorganizmalar

Belirli türdeki biyokütlelerin doğada bol ve ucuz bulunması, endüstriyel proseslerde yan ürün olarak üretilmesi özellikle bol bulunduğu ortamlarda biyolojik kirlilik unsuru oluşturan alg gibi biyokütlelerin biyosorbent olarak kullanılması işlem maliyeti açısından biyosorpsiyona olan ilgiyi arttırmıştır. Bu amaçla literatürde alıcı ortamlardan atıkların uzaklaştırılması için alg, bakteri, mantar, maya gibi mikroorganizmalar ile yapılan birçok çalışma vardır [1-4, 21, 24, 32, 46-50].

## 2.5. ALGLER

Algler yapısal olarak ve dış görünüşleri bakımından oldukça farklıdır. Yapısal olarak ökaryotik (gelişmiş hücre tipi) ve prokaryotik (basit yapılu hücre tipi) olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar. Algler mikroskobik tek hücreli canlılardan, karmaşık çok hücreli, metrelerce uzunluğa erişen deniz alglerini içermektedir. Mavi-Yeşil algler göstermiş oldukları hücre organizasyonları bakımından prokaryot hücre özelliği taşımaktadırlar. Belirgin bir hücre çekirdeğinin olmaması ve çok basit olan kromatofor yapısındaki pigmentlerin dağılımı ve prokaryotik hücre özellikleri bakımından diğer alglerden ayrılırlar. Dış görünüşleri bakımından tek hücreli ve iplikli formlardan karışık olarak gelişmiş bireylere kadar değişik biçimlerde gözlenebilmektedirler.

Önemli fotosentetik üreticiler olan algler, sucul sistemde inorganik maddelerden otobur canlıların kullanabileceği organik madde sentezlemeleri nedeniyle besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar. Oksijen ve organik madde üreticileri olarak algler, dünyadaki birincil üretimin %30–50’sini oluştururlar. Ayrıca bazı mavi-yeşil alglerin havanın serbest azotunu tutarak, azotun diğer organizmalar tarafından kullanılabilir formda dönüştürmeleri, diğer tatlı su ve denizel organizmalar için ortam oluşturmaları nedeniyle sucul ortamda önemli bir yer tutmaktadırlar [51].

Deniz alglerinin hücre duvarlarının lifimsi bir iskelet ve boş bir matriksten oluşması biyosorpsiyon işlemlerinde kullanılan deniz alglerine olağanüstü biyosorbent özelliği kazandırmaktadır [51].

Alglerin gözle görülemeyen mikroskobik boyutlarda olanları mikroalg, gözle ayırt edilebilen makroskobik boyutlarda olanları ise makroalg olarak tanımlanmaktadır. Makroalgler, Rhodophyta (Kırmızı algler), Phaeophyta (Kahverengi algler) ve Chlorophyta (Yeşil algler) bölümleri içerisinde yer almaktadır.

## 2.5.1. Kahverengi(Esmer) Algler

### 2.5.1.1. Kahverengi Alglerin Genel Özellikleri

Kahverengi algler Phaeophyceae sınıfı altında toplanmışlardır. Birçoğu denizlerde, bir kısmı da tatlı sularda yaşayan, tallusları iplik veya şerit şeklinde olan alglerdir. Taşıdıkları pigmentlerden dolayı fikoksantin(esmer renk maddesi) klorofile baskın geldiği için renkleri koyudur ve bu nedenle esmer algler olarak adlandırılırlar [52].

Denizin derinliklerinde 35 m'ye kadar olan alanda yaşarlar ve kayalık alanlara tutunurlar. Kahverengi alglerin bütün türleri çok hücrelidir. Bu sınıf 265 genus ve 1500-2000 türe sahiptir [53].

Kayalık sahillerde, genellikle soğuk ve ılıman sularda yaşarlar. Tropik bölgelerde yaşayan kahverengi alg sayısı azdır. Çoğunluğu soğuk su türleri olup, büyük esmer su yosunları Kuzey Pasifik (*Nereocystis*, *Macrocystis*) ve Kuzey Atlantik (*Laminaria*, *Alaria*) sahilleri boyunca yerleşmiştir [54].

Kahverengi algler çok kompleks bir morfolojiye ve gelişmiş anatomik yapıya sahiptirler. Birçok türü aljinat eldesi için ve doğrudan besin maddesi olarak kullanılmaktadır [54].

### 2.5.1.2. Alglerden Elde Edilen Önemli Polisakkaritler

Alglerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması birçok ülkenin ekonomisine küçük ama önemli katkı sağlamaktadır. Alglerden elde edilen polisakkaritlerin miktarı alglerin türüne, büyüme şartlarına ve çevresel faktörlere bağlı olarak kuru ağırlığının %10-65 arasında değişmektedir [54].

Deniz alglerinde ekonomik değeri olan birçok önemli polisakkaritler bulunmaktadır. Özellikle kırmızı ve kahverengi alglerden elde edilen bazı

polisakkaritler endüstride geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Kırmızı alglerden elde edilen agar agar, karragenan ve funorin gibi ürünler bilinen önemli polisakkaritlerdir.

Kahverengi alglerin hücre çeperlerinde sodyum ya da kalsiyum tuzları halinde bulunan aljinat elde edilen en önemli polisakkaritlerdendir. Aljinat, reolojik özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kahverengi alglerde bulunan diğer bir madde laminarin'dir ve alglerin stok karbonhidratları olarak bilinmektedir. Laminarinin soğuk suda çözünen ve çözünmeyen tipleri vardır. Kahverengi alglerde bulunan ve yaklaşık %60 fukoz'dan oluşan polisakkaritlerden biri de fukoidan maddesidir. Önemli bir polisakkarit ürünü de mannitol'dur. Sıcak su ve bazı organik çözücülerde iyi çözünmektedir [51].

## 2.6. ALJİNAT

Aljinat, kahverengi deniz yosunlarından elde edilen doğal bir polisakkarittir. Kahverengi alglerin hücre çeperinde ve matriksinde bulunmaktadır. Aljinatlar kahverengi alglerde kuru ağırlığı % 40'a varan ve en bol polisakkaritlerdendir [55,56].

Aljinatların ana kaynağı kahverengi alglerdir fakat benzer polisakkaritler *Azotobacter vinelandii*, *Azotobacter crococom* gibi bazı toprak bakterilerinin kapsüllerinde bulunmaktadır [56].

Aljinik asit ilk olarak 1883 yılında İngiliz kimyager Stanford tarafından esmer deniz yosunlarından elde edilmiştir. Deniz yosunlarını önce sodyum karbonatla sonra mineral asidi ile muamele ederek jelimsi bir kütle elde etmiştir. Stanford'un 'algin' olarak adlandırdığı bu jelimsi ürün daha sonraları aljinik asidin çözünür alkali tuzu olarak tanımlanmıştır [57].

### 2.6.1. Aljinatın Kimyasal Yapısı

Aljinatlar kahverengi alglerde bulunan ve yapısında farklı oranlara ve dizilişlere sahip  $\alpha$ -L-Guluronik asit ve  $\beta$ -D-Manuronik asit bloklarını içeren doğrusal polimerlerdir [58].

Aljinatlar düzenli yapıda koopolimerlerdir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi aljinatların kısmi hidrolizi ile homopolimerik bloklardan (M veya G blokları) oluşabildiği gibi heteropolimerik bloklara da (MG blokları) ayrılabilir.

M ve G bloklarından oluşan polimerler oldukça uzun bir zincir yapısına sahip olabilirler. Homopolimerik bloklardan manuronik kalıntıları  ${}^4C_1$  konformasyonunda düz zincirli bir yapı oluştururken guluronik kalıntılar ise  ${}^1C_4$  konformasyonunda düz zincirin aksine polimerler kurdele yapısını (Şekil 2.1) vermektedir [54].

Polisakkaritlerin kimyasal yapıları mevsime (sezona), popülasyon yaşına, türüne ve coğrafik bölgeye göre değişiklik gösterebilir ve buna bağlı olarak monomerlerin dizilişi (M ve G blokları) ve M/G oranı kaynağına bağlı olarak değişebilir [56,59].

### 2.6.2. Aljinatın Genel Özellikleri

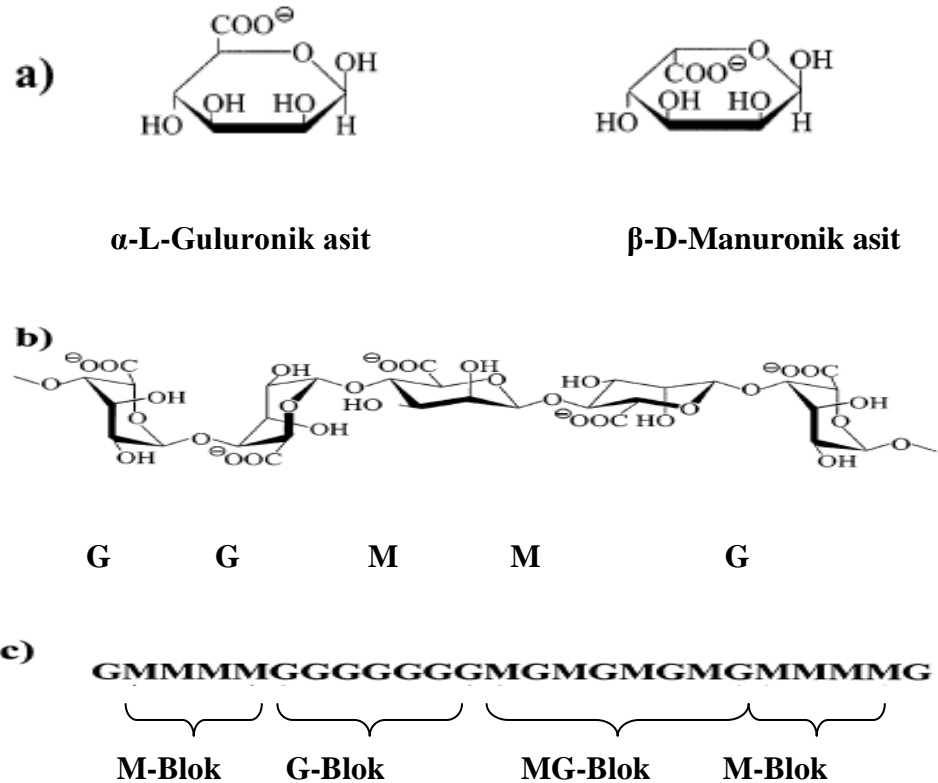
Aljinat doğal ortamında aljinik asidin kalsiyum, potasyum, amonyum, sodyum ve propilen glikol ester tuzları halinde bulunmaktadır. Aljinatların toksik özelliği olmayıp tadı ve kokusu da yoktur.

Aljinik asidin tek değerlikli katyonları ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) suda çözünürken aljinik asit ve kalsiyum tuzları suda çözünmez. Aljinik asit alkali nötralleşme sonucu sodyum aljinat halinde çözünür hale dönüştürülebilir. Suda çözünebilir bir polimer olan sodyum aljinat yüksek derecede viskoz çözeltiler verir.

Aljinatlar reolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Jel

formunu alabilmeleri, sulu karışımlarda ve emülsiyonlarda stabilizasyonu sağlayabilmeleri aljinatın en önemli özelliklerindedir[60]. Aljinatların tamamı jel oluşturamazlar fakat ortamda kalsiyum iyonlarının varlığında jel oluşturabilmektedirler. Aljinatın yapısı (M ve G bloklarının oranı ve bileşimi) jelleşmeyi ve jelleşme sertliğini önemli derecede etkili olabilmektedir. Eğer polimerin yapısında M/G oranı düşük ise kırılğan jel, yüksek ise elastik jel elde edilebilir [56].

Aljinatın en önemli fiziksel özelliklerin biri de çok değerlikli katyonları seçici olarak bağlar ve afinitesi yüksektir. Aljinat yapısı gereği sahip olduğu fonksiyonel gruplar(karboksil, hidroksil, amid, amin vb.) sayesinde metal gruplarını bağlayabilmektedir. Genel olarak karboksil grupları metal bağlamada etkin rol oynarlar. Metal iyonlarına karşı afinitesi polimer zincirindeki G blokların içeriğine bağlı olup artmasıyla artmaktadır [60].



Şekil 2.1. Aljinatın kimyasal yapısı a) Aljinat monomerleri (M ve G blokları) b) Aljinat polimerinin moleküler yapısı ve c) Zincir dizilişi



### 2.6.3. Aljinat Üretim Metodu

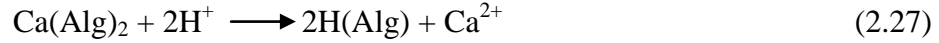
Aljinik asit kahverengi alglerde genelde çözünmeyen kalsiyum tuzları halinde bulunmakta olup; çözünür potasyum ve sodyum tuzları halinde de bulunabilir. Bu yüzden ekstraksiyon öncesi ön işlemler önem kazanmaktadır.

Ekstraksiyon prosesinde ilk amaç mevcut çözünmez kalsiyum tuzlarını çözünür sodyum aljinat tuzlarına dönüştürmektir. Eğer bir alkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile muamele edilirse ekstraksiyon için gerekli proses iyon değişimidir [61]:



Alglerin alkali ekstraksiyonundan önce mineral asidi ile (HCl veya  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bir ön işlem uygulanmasının ekstraksiyonun daha etkin bir şekilde gerçekleşeceği belirtilmiştir [61].

(1) Ön-Ekstraksiyon:



(2) Ekstraksiyon:



Alglerin yapısındaki tüm aljinatlar çözünebilir sodyum tuzlarına dönüştürülerek filtrasyon ile yosun kalıntıları uzaklaştırılır. Sulu fazdaki aljinatın yeniden elde edilmesi için iki yol izlenebilir.

Bu yollardan ilki aljinata asit eklenerek suda çözünmeyen aljinik asit formuna dönüştürülür. Sonra katı aljinik asit sudan ayrılır. Aljinik asit tekrar sodyum aljinata dönüştürülerek alkol eklenir. Alkol-su karışımında çözünmeyen sodyum aljinat çöktürülerek ayrılabilir sonra kurutulur ve öğütülür [54].

İkinci yol ise aljinata kalsiyum tuzu eklenerek suda çözünmeyen kalsiyum aljinata dönüştürmektir. Sulu fazda çözünmediği için kalsiyum aljinat ayrılır. Ayrılan

kalsiyum aljinata asit eklenerek yeniden aljinik aside çevrilir ve kolayca ayrılabilir. Sonra yavaş yavaş sodyum karbonat eklenerek sodyum aljinata dönüştürülür. Alkol eklenerek çökeltilir. Daha sonra çökelti kurutulur ve öğütülür [54].

#### 2.6.4. Aljinatın Kullanım Alanları

Aljinat toplam üretimi yılda 40.000 ton civarındadır; bunun büyük bir çoğunluğu tekstil(%50) ve gıda (%30) sanayinde kullanılmaktadır [58]. Düşük konsantrasyonlarda yüksek viskozite özelliği vermesi ve kalsiyum iyonları varlığında jel oluşturma kabiliyetleri aljinatların endüstriyel uygulamalarda önemini arttırmıştır.

Aljinatların besinsel bir değeri yoktur fakat besinin dokusal yapısını değiştirmede ve stabilizasyonunda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [56]. Çoğunlukla gıdalarda kıvam arttırıcı, emülsiyon dengeleyici, jel oluşturu ve su almayı engelleyici olarak kullanılır.

Elde edilen amonyum, sodyum ve propilen aljinatlar doğal hallerinde şeffaf ve su renginde bulunduğundan her renk boyayı kabul ederek istenilen rengin elde edilmesini sağlar. Boya işinde aljinatın asıl görevi emülsiyonu sabitleştirmek, fazla akıcılığı azaltmak ve pigmentlerin zarar görmesini engellemektir [51].

Tekstil sanayinde aljinat, kumaşların parlaklığını arttırmak, kumaş dokusunu sıkılaştırmak, su geçirgenliğini azaltmak ve ateşe dayanıklılığı arttırmak için kullanılır. Özel püskürtme yöntemi ile yapay iplik elde etmek için kalsiyum aljinat kullanılmıştır [51].

Aljinat tıpta ve ilaç sanayinde duruma göre ilaçların ana maddesi ya da yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Spesifik ve toksik bir madde olmaması ilaç salınım sistemlerinde kullanılmasında önemli bir etken oluşturmuştur [56].

İlaç olarak kullanılan kremlerin homojen ve stabil olmalarını sağlaması için yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Tabletlerde dolgu maddesi olarak kullanılan

aljinatlar onların bileşimini düzenlerler ve jel ya da film oluşturarak koruyucu tabaka olarak kullanılırlar. Tıpta çok geniş kullanım alanına sahip olan aljinatlar dermatolojik vakalarda sargı bezinin imalatında kullanılır. Baryum sülfatla sodyum aljinate emülsiyon haline getirilip içilerek röntgen filmlerinin çekilmesinde yardımcı olur. Dişçilikte diş kalıbı olarak kalsiyum aljinate kullanılmaktadır [51].

Doğal kauçuğa katılarak kauçuğa akıcılık ve yumuşaklık kazandırır. Kâğıtların parlatılmasında ve dolgu materyali olarak kâğıt imalinde özellikle ince parşömen imalinde kalsiyum aljinate kullanılır. Aljinatlar genellikle inşaatlarda beton karışımı için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Asfalt, yapıların dış örtü maddesi, yol, hava alanı pistlerin kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Kırılmaz cam yapımında, camların ses ve izolasyonunda kullanılır [51].

Diğer sanayi kollarında kaynak elektrodu, kaynak yapmada stabilizer ve dağıtıcı olarak kullanılır [54].

## 2.7. LİTERATÜRDEKİ BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Biyosorpsiyon üzerine yapılan ilk çalışma atık suda radyoaktivite üzerine 1939 yılında Ruchhoft tarafından gerçekleştirilmiştir. Atık sudaki Plutonyum(239)'un % 96'sını aktif çamur kullanarak gidermeyi başarmış ve iki kademeli sistemlerle daha yüksek giderimlerin gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir [17].

Zhen Chen ve arkadaşları (2008) yaptıkları bir çalışmada nikel ve bakır iyonları için giderimi için kahverengi alglerden  $\text{CaCl}_2$  ile işlem görmüş *Undaria pinnatifida* ile giderimine çalışmışlardır. *Undaria pinnatifida* için Biyosorpsiyon performansları belirlemek için başlangıç metal iyon derişimi 5-50 mg/L, biyosorbent derişimi 0.1-0.5 g/L ve pH:3-7 arasında çalışılmıştır. Bakır(II) ve nikel(II) iyonları için sırasıyla optimum pH 4.7 ve 4.0 'da maksimum giderim kapasitesi sırasıyla 24.71 ve 38.82 mg/g olarak belirlenmiştir. Nikel ve bakır iyonlarının *Undaria pinnatifida* biyosorpsiyonunun Langmuir ve Temkin izoterm modellerin uygun olduğu belirlenmiş; biyosorpsiyon prosesinin en iyi yalancı 2.mertebe kinetik modeli

ile açıklanabileceği ortaya konulmuştur [62].

Kaewsarn (2002) yaptığı çalışmada, 0,2 M CaCl<sub>2</sub> ile ön işlemden geçirilmiş deniz alg *Padina sp.* biyokütlesi ile Cu(II) biyosorpsiyonunu incelemiştir. *Padina sp.* Cu(II) için biyosorpsiyon kapasitesi çözelti pH'sına bağlı olarak elde edilen en yüksek kapasite pH yaklaşık 5.0'de 0,80 mmol/g olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin çok hızlı olduğu; adsorpsiyonun % 90'ının 15 dakikada gerçekleştiği ve dengeye ise 30. dakikada ulaştığı gözlenmiştir. Cu(II) kazanımında metal iyonlarının etkisi incelenmiş ve Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> gibi metal iyonlarının varlığının Cu(II) kazanımını belirgin şekilde etkilemediği görülmüştür. Sonuçta, CaCl<sub>2</sub> ile ön işlemden geçirilmiş *Padina sp.* biyokütlesinin, Cu(II) içeren atık suların işlenmesinde etkili bir biyosorbent olarak kullanılabileceği düşünülmüştür [63].

Dönmez ve ark.(1999); bakır(II), nikel(II) ve krom(VI) giderimi için birkaç alg türü (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obligous* ve *Synechocystis sp.* ) ile çalışmışlardır. Her üç alg türü için optimum adsorpsiyon pH değerlerinin bakır(II), nikel(II) ve krom(VI) için sırasıyla 5.0, 4.5, ve 2.0 olarak belirlemişlerdir. Optimum başlangıç metal iyon derişimi 250 mg/L olarak belirlenmiştir [4].

Ping Xin Sheng ve arkadaşları (2004) *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* ve *Gracillaria sp.* türlerinin kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve nikel iyonlarının biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmada *Sargassum sp.* ve *Padina sp.* yüksek giderim kapasiteleri olduğu belirlenmiştir. Bakır (II) iyonlarının biyosorpsiyonu *Sargassum sp.* için maksimum giderim kapasitesi sırasıyla 0.61- 1,16 mmol/g ve *Padina sp.* için 1,25 mmol/g olarak belirlenmiştir.. Metal iyonlarının *Padina sp.* ve *Sargassum sp.* türlerine afinitesi sırasıyla Pb>Cu>Cd>Zn>Ni ve Pb>Zn>Cd>Cu>Ni şeklinde ortaya koymuşlardır. *Sargassum* ve *Padina* türlerinin XPS ve FTIR analizleri yapılarak metal iyonlarının karboksil gruplarıyla iyon koordinasyonu sağlayan şelatlaşma karakterlerini ortaya çıkarmışlardır. Karboksil, eter, alkol ve amino gruplarının metal iyonlarını bağlamada önemli bir rol oynadıklarını savunmuşlardır [64].

Mata ve arkadaşları (2008) kahverengi alglerden *Fucus vesiculosus*’a kurşun, bakır ve kadmiyum iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Biyosorpsiyon verilerinin yalancı-ikinci mertebeye kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir. *Fucus vesiculosus*’nin maksimum giderim kapasitelerini Cd için 0.9626 mmol/g, Pb için 1.02 mmol/g ve Cu için 1.66 mmol/g olarak belirlemişlerdir. Biyosorpsiyonun çözeltideki metal iyonlarının alg yapısındaki kalsiyum ve diğer metaller arasında iyon değişiminden ve karboksil gruplarıyla kompleks oluşturmasından meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. FTIR analizleri yapılarak spektrumlarında karboksil, hidroksil ve sülfonil gruplarını göstermişlerdir [65].

Freitas ve arkadaşları (2009), deniz alglerinden *A.nodosum* ile Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. *A.nodosum*’un maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 40°C, pH:5 ve 150 mg/l başlangıç koşullarında 70 mg/g olarak belirlemişlerdir [66].

Abu Al-Rub ve arkadaşları (2004), nikel iyonlarının canlı ve ölü alg hücrelerine ve aljinat boncukları kullanılarak immobilize edilmiş ölü alg hücrelerine giderimini araştırmışlardır. İmmobilizasyonun nikel biyosorpsiyonunu yükselttiğini, başlangıç pH’sı ve başlangıç nikel iyon derişiminin arttıkça nikel iyonları gideriminin arttığını tespit etmişlerdir. Deneysel sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu ayrıca biyosorpsiyon mekanizmasını en iyi yalancı ikinci mertebeye kinetik modelin aydınlattığını ortaya koymuşlardır [67].

Özer ve Özer (2003) yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının aktif olmayan *Saccharomyces cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonuna başlangıç pH’ı, başlangıç metal iyonu derişimi ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir. pH’ın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde; Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonları için maksimum giderim miktarları, sırasıyla pH 5.0, 5.0 ve 1.0’de 144, 44.4 ve 23 mg.g<sup>-1</sup> olarak belirlemişlerdir. Pb(II) ve Ni(II) iyonları pH 5.0’de çözeltide +2 değerlikli formda bulunurlar ve biyokütle yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla etkileşirler. Ancak düşük pH değerlerinde, hücre duvarı ligandları

hidronyum iyonlarıyla  $[H_3O^+]$  birleşirler ve itici kuvvetlerin bir sonucu olarak bu metal katyonlarının biyokütleyle yaklaşımı sınırlı olur. Diğer yandan, sulu çözeltilerde krom pH’ya bağlı olarak farklı formlarda bulunur. Düşük pH değerlerinde, çözeltide Cr(VI) iyonlarının baskın formları  $[HCrO_4]^-$ ,  $[Cr_2O_7]^{2-}$ ,  $[Cr_4O_{13}]^{2-}$  ve  $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ ’dir. Bu kromat türleri, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere kolayca biyosorplanırlar. Daha düşük pH değerlerinde, sorbentin yüzeyi hidronyum iyonları tarafından kaplanır ve bu da çok büyük çekici kuvvetler nedeniyle Cr(VI) iyonlarının biyosorbentteki bağlayıcı merkezler ile etkileşimini artırır. Ancak pH arttıkça, hücrelerin toplam yüzey yükü negatif olur ve biyosorpsiyon azalır. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde, her üç metal iyonu için en yüksek denge kazanımlarının 25 °C’de elde edildiği görülmüştür. Buna göre 15 – 25 °C arasında sıcaklıktaki artış, *S. cerevisiae*’nin Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) için denge kazanım kapasitesini arttırmıştır. 25–40°C sıcaklık aralığında denge kazanım kapasitesindeki düşüş, bu metal iyonlarının *S. cerevisiae* tarafından biyosorpsiyonlarının ekzotermik olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklardaki bu düşüşün biyokütle üzerindeki aktif bağlayıcı merkezlerin zarar görmesinden de kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) biyosorpsiyonları denge verileri Langmuir modeline uygulanmış ve optimum biyosorpsiyon sıcaklığı olan 25 °C’de en yüksek metal iyonu kazanımları, sırasıyla 270,3, 46,3 ve 32,6 mg.g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Denenen tüm sıcaklık değerlerinde (15, 25, 35 °C), deneysel olarak hesaplanan  $q_d$  değerleri, Langmuir modelinden hesaplanan  $Q^0$  değerinden küçük olarak bulunmuştur. Bu da Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının, *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini ve mikroorganizmanın yüzeyinin tam olarak kaplanmadığını gösterir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir sabiti b değerleri kullanılarak, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) için biyosorpsiyon ısıları, sırasıyla -1,125, -1,912 ve -2,89 kcalmol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu değerler, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon içerdiğini göstermektedir [49].

Pavasant ve arkadaşları (2006) Cu, Cd, Pb ve Zn iyonlarının yeşil makroalglerden *Caulerpa lentillifera*’ya sorpsiyonunu araştırmışlardır. Artan pH ile

giderimin etkili olduğu ve metal iyonlarının sorpsiyon dengesine 20 dakikada ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Metallerin sorpsiyon kinetikleri dış kütle transferi ve iç tanecik difüzyonuyla kontrol edildiğini, Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve maksimum sorpsiyon kapasiteleri için sırasıyla  $Pb > Cu > Cd > Zn$  şeklinde olduğunu belirlemişlerdir [68].

Göksungur ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada, atık ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücrelerini  $Cu^{+2}$  biyosorpsiyonu için biyosorbent olarak kullanmışlardır. Maya hücreleri NaOH, etil alkol ve ısı ile muamele edilerek biyosorpsiyon kapasiteleri arttırılmaya çalışılmış ve bu yöntemler arasında en yüksek bakır kazanımı  $21.1 \text{ mg.g}^{-1}$  ile kostikle muamele edilmiş ekmek mayası hücrelerinden elde edilmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri ile yüksek metal kazanımı elde edilmesinin nedeni, hücre duvarında bulunan ve  $Cu^{+2}$  iyonu ile adsorplanamayan protein kompleksleri oluşturan protein gruplarının uzaklaştırılması olarak açıklanmıştır. Etanolle muamele edilmiş maya hücreleri ile elde edilen metal kazanımı  $7.9 \text{ mg.g}^{-1}$ 'dir. Isı ile muamele edilmiş maya hücreleri ve ön işlem görmemiş maya hücreleri ile eşit metal kazanımları ( $5.2 \text{ mg.g}^{-1}$ ) elde edilmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri ile başlangıç  $Cu^{+2}$  derişimi ve pH'ın biyosorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. pH 4.0 ve 6.0'da benzer kazanımlar ( $21,2$  ve  $19,2 \text{ mg.g}^{-1}$ ) elde edilirken, pH 2,0'de düşük kazanım ( $4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ) elde edilmiştir.  $Cu^{+2}$  derişiminin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde ise, düşük  $Cu^{+2}$  derişimlerinde biyosorpsiyon 5 dakikada tamamlanırken, yüksek  $Cu^{+2}$  derişimlerinde 30-60 dakikada tamamlanabildiği görülmüştür. pH 4,0'de en yüksek  $Cu^{+2}$  kazanımı  $120.7 \text{ mg.g}^{-1}$  ile  $198,2 \text{ mg.L}^{-1}$   $Cu^{+2}$  derişimi için elde edilmiştir. Langmuir modeli ve Freundlich denkliği deneysel verilere uygulanmış ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9932 ve 0,9308 olarak bulunmuştur. Böylece Langmuir modelinin deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Langmuir sabitleri olan  $q_{\max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ve  $b$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) sırasıyla 181,8 ve 0,0312 olarak belirlenmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri kalsiyum aljinat jelinde tutuklanmış ve dolgulu yatak kolonda yapılan denemelerde gerçek biyosorpsiyon kapasitesinin aljinat jelinden kaynaklandığı, immobilize maya hücrelerinin ise jelin biyosorpsiyon kapasitesini sadece bir miktar arttırdığı belirlenmiştir [69].

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. KESİKLİ KARIŞTIRMALI KAPTA BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI

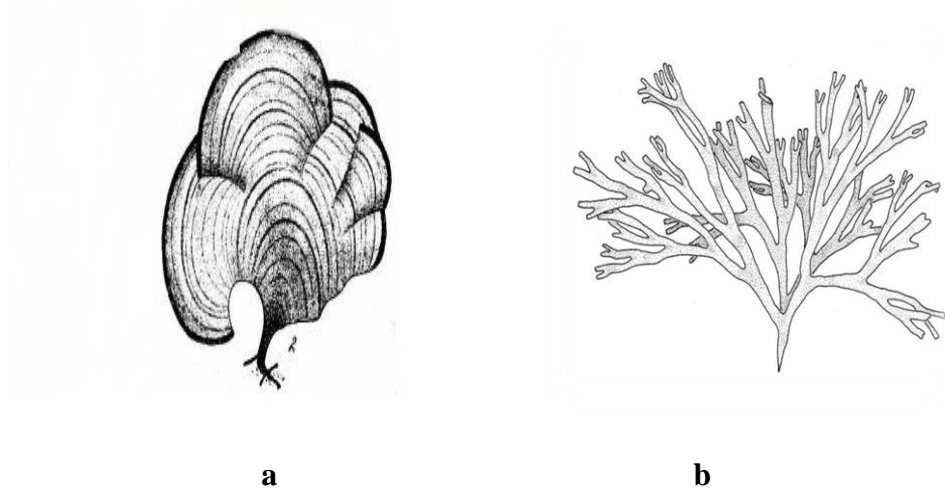
##### 3.1.1. Biyosorbent Seçimi

Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılan kahverengi alglerden *Dictyota dichotoma* Akdeniz’in Mersin-Davultepe sahilinden, *Padina pavonia* ise Adana-Yumurtalık sahilinden toplanmıştır.

	<u>Padina Pavonia</u>	<u>Dictyota Dichotoma</u>
Bölüm :	Phaeophyta	Phaeophyta
Sınıf :	Phaeophyceae	Phaeophyceae
Takım :	Dictyotales	Dictyotales
Aile :	Dictyotaceae	Dictyotaceae
Cins :	Padina	Dictyota
Tür :	<i>Padina pavonia</i>	<i>Dictyota dichotoma</i>

*P. pavonia*, 8-10 cm boyunda ve 10-12 cm genişliğinde olup tallus yuvarlak yelpaze şeklindedir. Genç tallusta renk yeşilimsi sonraları üzerinde CaCO<sub>3</sub> biriktiğinden renk sarımsı-gri arasındadır. Tallus uçları kıvrımlıdır ve 3-4 cm aralıklarla yarıklara sahiptir. Ayrıca tallus yüzeyi 1-2 mm aralıklı enine hatlarla zonlara ayrılmıştır [70]. *D. dichotoma*, aile ve takıma adını veren bu cinsin tallusu şeritsi yapıda olup tipik çatalı dallanma gösterir [51, 71]. Şekil 3.1’de her iki alg türünün görünümü verilmiştir.





Şekil 3.1. a) *Padina pavonia* b) *Dictyota dichotoma*

### 3.1.2. Biyosorbent Çözeltisinin Hazırlanması

Doğal ortamdan toplanan algler öncelikle kum, taş vb kirliliklerinden temizlemek için musluk suyu ile yıkanmış; daha sonra saf su ile yıkandıktan sonra birkaç gün açık havada bekletilmiştir. Açık havada kurutulan algler 105 °C de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen alglerden 10 g alınarak bir miktar saf suda bir gece bekletilmiştir. Daha sonra blenderde parçalanarak hacmi 1 L’ye tamamlanmıştır. Deneyler, 10 g/L stok alg çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.3. Stok Metal Çözeltisinin Hazırlanması

1 g/L stok bakır(II) çözeltisi, belli miktardaki  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’ ın 1 L saf suda çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak farklı derişimlerde metal iyon derişimleri hazırlanmıştır.

### 3.1.4. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon deneyleri kesikli bir sistemde sabit sıcaklık ve çalkalama

hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, başlangıç derişimi ve pH’sı belli bakır(II) çözeltisi ile istenilen derişimde alg çözeltisi ayrı ayrı hazırlandıktan sonra; her bir çözeltinin pH’ı derişik ve seyreltik olarak HCl ve NaOH ile istenilen değere ayrı ayrı ayarlanmıştır. Daha sonra her iki çözelti karıştırılarak önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 2, 5, 10, 20, 30, 60 ve 120 dk) örnekler alınarak santrifüjlenmiştir. Biyosorplanmadan kalan bakır(II) iyon derişimini belirlemek için sıvı kısım analiz edilmiştir. Biyosorpsiyonda adsorplanmadan kalan bakır(II) iyon derişimi spektrofotometrik yöntemle, UV-160A Shimadzu marka spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir [72].

### 3.1.5. Analiz Yöntemi

#### 3.1.5.1. Bakır(II) derişimi analiz yöntemi

Biyosorpsiyon çalışmaları boyunca, Cu(II) derişimleri, pH >9.0 olması şartıyla 1.5 N NH<sub>3</sub> varlığında sodyum dietilditiyokarbomata yaptığı sarımsı-kahverengi kompleks yardımıyla, spektrofotometrik yöntemle 460 nm dalga boyunda absorbans okunarak, UV-160A Shimadzu marka spektrofotometrede tayin edilmiştir. Bakır(II) iyonunun sodyum dietilditiyokarbomata kompleks oluşturabilmesi ve bu kompleksin çökmemesi için ortam pH’ının 9.0’ın üzerinde olması gerekmektedir. Çözelti 5-35 mg/L bakır(II) içerecek şekilde seyreltilmiştir. Hazırlanmış örnekten 1.0 ml alınarak ve sırasıyla 20 ml 1.5 N NH<sub>3</sub>, 0.2 ml % 1’lik sodyum dietilditiyokarbomat eklenerek, hacim saf su ile 25.0 ml’ye tamamlanmıştır. Spektrofotometrede çözeltinin 460 nm’de absorbansı okunarak, çalışma doğrusundan mg/L cinsinden bakır(II) derişimine geçilmiştir.

## 3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmalarda farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç Cu(II) derişimi ve başlangıç biyosorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerlendirilerek, inaktif olan kahverengi alglerin Cu(II) giderim %’leri ve biyosorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, biyosorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.

Biyosorplanan metal iyonu miktarı Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$q_t = (C_o - C_t) / X_o \quad (3.1)$$

$C_t$  = Herhangi bir t anında çözeltideki çözünen derişimi (mg/L)

$C_o$  = Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)

$C_{ad}$  = Herhangi bir t anında çözeltiden adsorplanan çözünen derişimi (mg/L)

$q_t$  = Herhangi bir t anında birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan miktarı (mg/g)

$X_o$  = Biyosorbent derişimi (g/L)

Eşitlik 3.1’ de biyosorpsiyonda metal iyonu giderimleri % olarak da verilebilmektedir. % giderimler Eşitlik 3.2’den hesaplanmaktadır:

$$\% \text{ giderim} = [C_{ad} / C_o] * 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.2. İzotermlerin oluşturulması

Çalışmalarda farklı başlangıç pH değerlerinde Freundlich ve Langmuir izotermleri oluşturularak, bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya

biyosorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu belirlenmiştir. Her bir denge izotermine ait katsayılar Microsoft Excel programı ile hesaplanmıştır.

### 3.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Cu(II)’nin *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyon verileri kullanılarak kinetik sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca ‘Sınır Tabaka Difüzyon’ ve ‘Weber-Morris’ modellerine uygunluğu araştırılarak, her bir model için parametreler hesaplanmıştır.

### 3.2.4. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 3.2.5. SEM Analizi

SEM kullanılarak her iki alg türüne bakır(II) iyonlarının adsorplanıp adsorplanmadığını tespit etmek amacıyla Cu(II)’nin biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası alglerin yüzey özellikleri araştırıldı. Biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası algler kuru halde platinle kaplanarak SEM cihazında (Zeiss/Supra55) mikroskopik görüntüleri alınmıştır. Ayrıca SEM cihazının EDAX dedektörü kullanılarak element analizi yapılmıştır.

### 3.2.6. FTIR Analizi

Cu(II) iyonlarının alglere biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları ile alglerden izole edilen aljinat moleküllerinin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 100 model Zn/Se kristali içeren ATR Universal cihazında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte ve 4 tarama yapılarak alınmıştır. Ölçümler geçirgenliğe karşı  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında alınmıştır.

### 3.2.7. Aljinat Ekstraksiyonu

İnaktif kahverengi alglerden aljinat ekstraksiyonunda alg nemlendirildikten sonra 0,1N HCl eklenerek pH=4 değerine ayarlanarak oda sıcaklığında karışım karıştırılmıştır. Karışım santrifüjlenmiş, sıvı kısım ayrılmıştır. Nemli alglerin su ile süspansiyonuna 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek pH=10'a ayarlandıktan sonra 60°C'de 2 saat karıştırılmıştır. Santrifüjlemeden sonra karışım filtre edilmiştir. Daha sonra sıvı kısım alınarak HCl ile nötralize edilmiştir. Safılaştırmak için tekrar 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesi yapılarak etanol-su(1:1) karışımında çöktürülmüştür. Çökelti 50°C'de kurutulmuş ve sonra öğütülmüştür [55].

### 3.2.8. NMR Spektroskopisi

#### 3.2.8.1. <sup>1</sup>H-NMR Analizi

Ekstrakte edilen aljinat örneklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker Avance 400 spektrometresiyle (Bruker Ultrashield Plus Biospin GmbH) 400.20 MHz'de alındı. Analiz öncesinde aljinat örneklerinin ortalama molekül ağırlıklarını azaltmak için 2 basamakta asitle hidroliz edilmiştir. İlk aşamada 0.5 gr aljinat 5ml etanol (96%) ile nemlendirilerek 50 ml HCl (pH=1.5) içerisinde çözüldükten sonra NaOH ilavesiyle pH=5'e ayarlandı ve 100°C'de 10 dk. riflaks altında hidroliz edildi. Çözelti oda sıcaklığında soğutulduktan sonra HCl eklenerek pH=3'e ayarlandı ve tekrar 100 °C'de 20 dk. riflaks altında hidroliz edildi. Soğutulduktan sonra çözelti NaOH eklenerek nötralize (pH=7) edildi ve etanol (96%) ile çöktürüldü. Çökelti 70°C'de kurutuldu. Hidrolize edilmiş olan aljinat örnekleri D<sub>2</sub>O içerisinde çözülecek 70°C'de spektrumları alınmıştır [73].

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMASI

##### 4.1. BAKIR(II) İYONLARININ *D.dichotoma* VE *P.pavonia*’ya BİYOSORPSİYONU

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda başlangıç pH’sı, biyosorbent derişimi, başlangıç Cu(II) derişimi ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. Ayrıca Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda denge modellenmesi, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılarak bulgular aşağıda sunulmuştur.

###### 4.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması

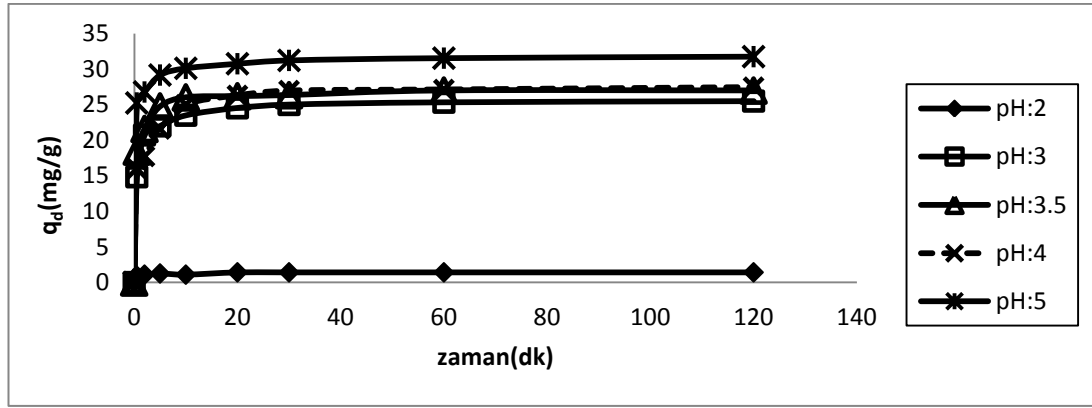
###### 4.1.1.1. Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi

Ağır metal iyonlarının biyosorbsiyonunda en önemli parametrelerden biri başlangıç pH’sıdır. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda biyosorplanan bakır(II) iyon miktarının başlangıç pH değeri ile değişimi Şekil 4.1.1 ve 4.1.2’de verilmiştir. Şekil 4.1.1 ve 4.1.2’de görüldüğü gibi en yüksek giderimler başlangıç pH’sının 5 değerinde elde edilirken daha düşük pH’larda giderimlerde azalma gözlenmiştir. Düşük pH’larda biyosorbent yüzeyi pozitif yüklü olduğundan katyonik yapılı bakır(II) iyonları ile H<sup>+</sup> iyonları yarışmaktadır. pH değerinin yüksek değerlerinde yüzey yükü negatifleştüğinden iyonik çekim sonucu bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu artmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda pH değerinin 4.5-5.5 arasında olduğu kaydedilmiştir [74,75].

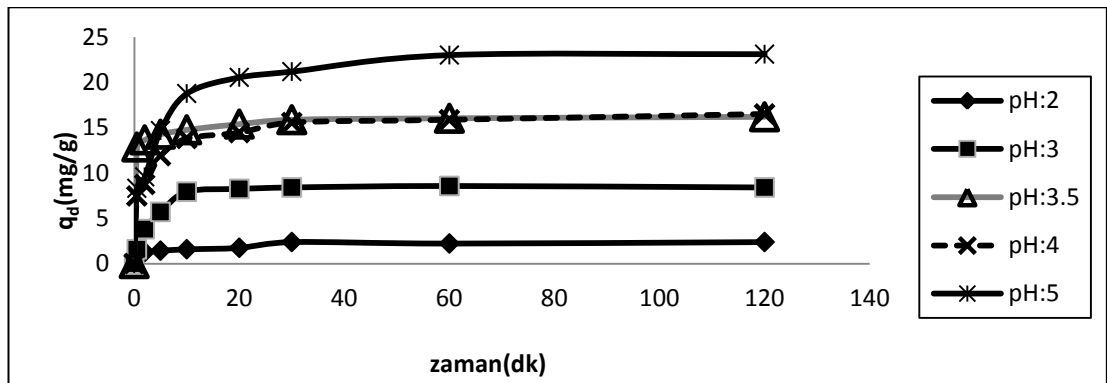
En yüksek giderimin elde edildiği pH=5.0’da, birim biyosorbent kütlesi başına giderilen Cu(II) miktarı *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için sırasıyla mg/g belirlenmiş ayrıca giderim yüzdeleriyle birlikte Çizelge 4.1.1’de verilmiştir. Bakır(II) çözeltisinin pH’nın 5.5 değerinden daha yüksek pH’larda bakır hidroksit halinde çökmesi nedeni ile daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır [76].

Çizelge 4.1.1. Farklı pH’larda Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan miktar ve % giderim değerleri (T=25 °C, X<sub>0</sub>=1 g/L, deneysel Co=100 mg/L).

Alg Türü	Başl. pH	2.0	3.0	3.5	4.0	5.0
<i>D.dichotoma</i>	q <sub>d</sub> (mg/g)	1.43	25.50	26.98	27.46	31.75
	% giderim	1.44	25.76	27.25	27.73	31.75
<i>P.pavonia</i>	q <sub>d</sub> (mg/g)	2.38	8.40	16.19	16.51	23.10
	% giderim	2.40	8.97	16.52	16.51	23.10



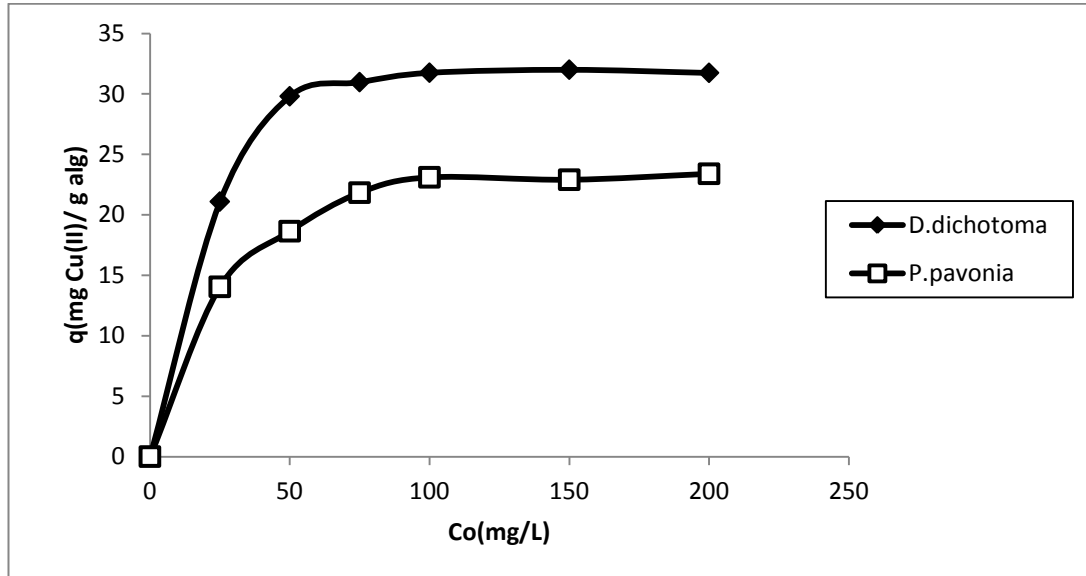
Şekil 4.1.1. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* 'ya biyosorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Cu(II)'nin zamanla değişimi (X<sub>0</sub>:1 g/L; Co:100 mg/L; T:25 °C)



Şekil 4.1.2. Bakır(II) iyonlarının *P.pavonia* 'ya biyosorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde birim biyosorbent kütlesinde adsorplanan Cu(II)'nin zamanla değişimi (X<sub>0</sub>:1 g/L; Co:100 mg/L; T:25 °C)

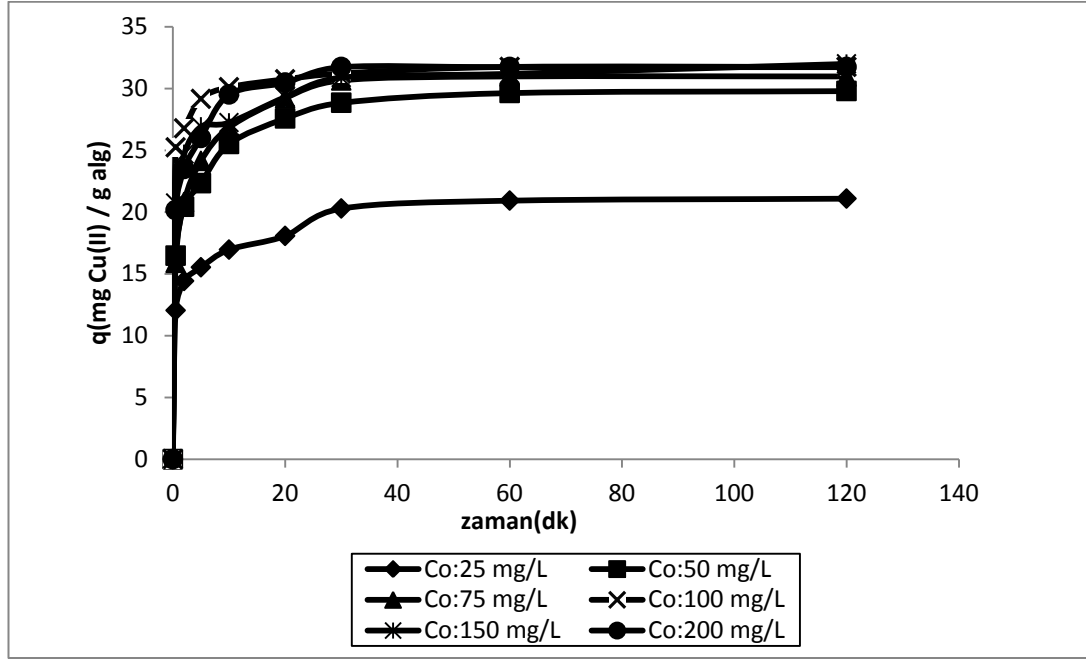
#### 4.1.1.2. Başlangıç bakır(II) derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonuna başlangıç Cu(II) derişiminin etkisi 25 °C’de, 1 g/L biyosorbent derişiminde, başlangıç pH’sı 5.0’de sabit tutularak farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde incelenmiştir. Farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinden elde edilen verilerden farklı Cu(II) derişimlerinde, 25 °C sıcaklıkta biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için sırasıyla Şekil 4.1.4’de ve Şekil 4.1.5’de, *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için başlangıç Cu(II) derişimi ile birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan Cu(II) miktarlarının değişimi Şekil 4.1.3’te verilmiştir. Şekil 4.1.3’den görüleceği gibi her iki alg türü için başlangıç Cu(II) derişiminin 100 mg/L değerine kadar artışı ile birim biyosorbent kütlesinde biyosorplanan Cu(II) miktarları artmış daha yüksek Cu(II) derişimlerinde giderimler yaklaşık sabit kalmıştır. Düşük başlangıç Cu(II) derişimlerinde giderilen miktarlar düşük, derişim artışı ile sürücü gücün artması sonucu yüksek derişimlerde giderimler artmaktadır. Daha yüksek derişimlerde ise ortamda bulunan alg yüzeyi metal iyonlarınca doyunluğa eriştüğinden giderimler sabit kalmaktadır.

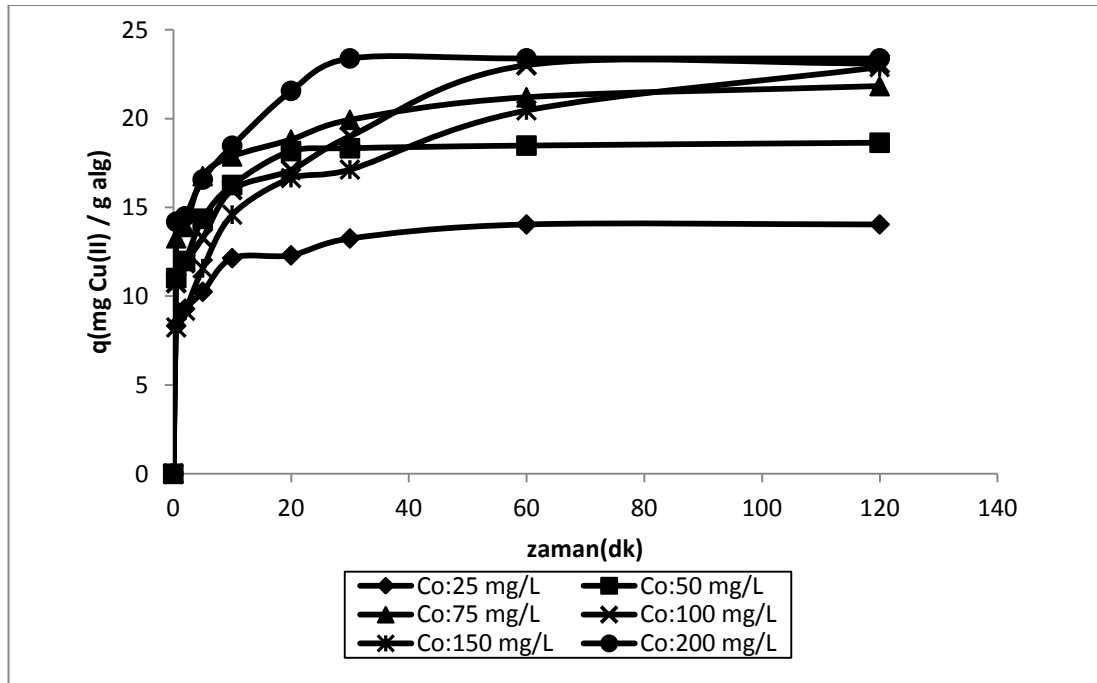


Şekil 4.1.3. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P. pavonia* 'ya biyosorpsiyonunda, biyosorplanan Cu(II) miktarlarının başlangıç Cu(II) derişimi ile değişimi(pH:5.0; Xo:1 g/L; T:25°C)





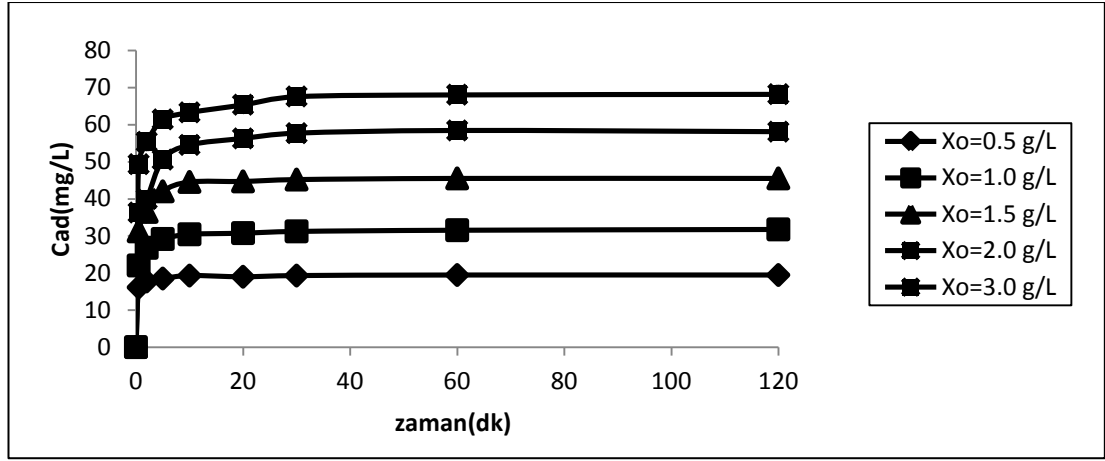
Şekil 4.1.4. Farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma*'ya biyosorpsiyonunda biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi. ( pH= 5.0,  $X_0=1$  g/L, T= 25 °C)



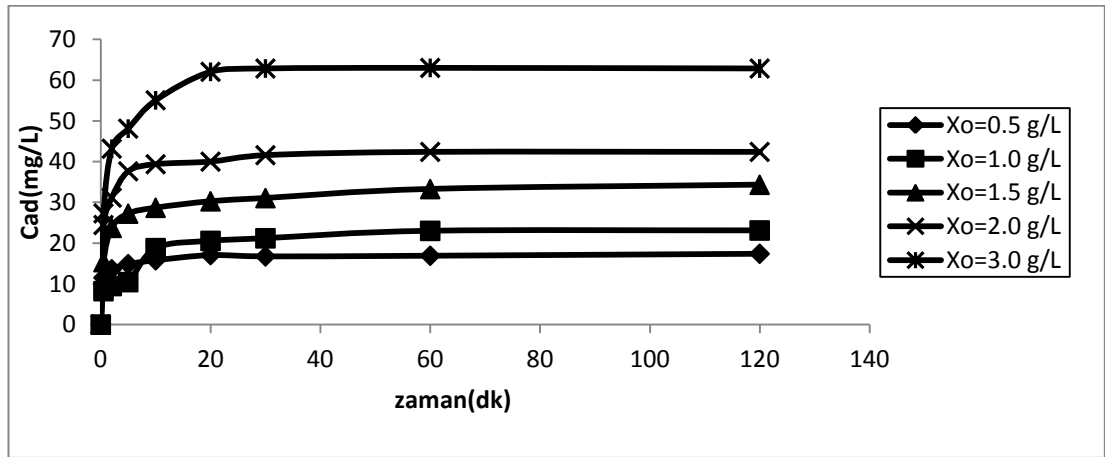
Şekil 4.1.5. Farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde Cu(II) iyonlarının *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunda biyosorplanan Cu(II) miktarlarının zamanla değişimi. ( pH= 5.0,  $X_0=1$  g/L, T= 25 °C)

#### 4.1.1.3. Biyosorbent derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonuna biyosorbent derişiminin etkisi başlangıç Cu(II) derişimi 100 mg/L, pH=5.0 ve 25 °C’de sabit tutularak biyosorbent derişimlerinin 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 3.0 g/L değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Adsorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi ve denge anında *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için sırasıyla Şekil 4.1.6 ve Şekil 4.1.7’de gösterilmiştir.



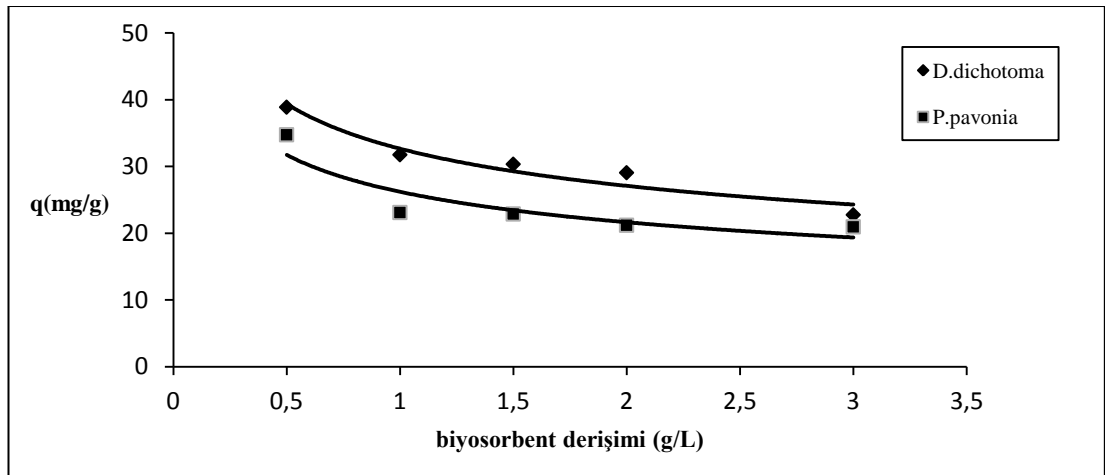
Şekil 4.1.6. Farklı biyosorbent derişimlerinde *D.dichotoma*’ya biyosorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi. (pH= 5.0, T= 25 °C, Co=100 mg/L)



Şekil 4.1.7. Farklı biyosorbent derişimlerinde *P.pavonia*’ya biyosorplanan Cu(II) derişimlerinin zamanla değişimi. (pH= 5.0, T= 25 °C, Co=100 mg/L)

Şekil 4.1.6 ve 4.1.7’den görüleceği gibi *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için biyosorbent derişiminin 0.5 g/L’den başlayarak 3.0 g/L’ye kadar artırılmasıyla adsorblanan Cu(II) miktarları artmıştır. Ayrıca her iki alg türü için 0.5–3.0 g/L aralığında değişen biyosorbent derişimlerinde zamanla Cu(II) miktarlarının arttığı ve adsorpsiyonun 20 dakika içerisinde hızlı bir şekilde dengeye vardığı gözlenmiştir.

Şekil 4.1.8, denge anında birim biyosorbent kütlesinde giderilen Cu(II) miktarının biyosorbent derişimi ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.1.8 ve Çizelge 4.1.2’den biyosorbent derişiminin 0.5 g/L’den 3 g/L’ ye artışı ile % giderilen Cu(II)’nin ve birim biyosorbent kütlesinde biyosorplanan Cu(II) miktarlarının azaldığını göstermektedir. 0.5 g/L biyosorbent derişiminde, birim biyosorbent kütlesinde giderilen Cu(II) miktarı *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için sırasıyla 38.88 ve 34.75 mg/g olarak belirlenirken 3.0 g/L biyosorbent derişiminde sırasıyla 22.75 ve 20.95 mg/g olarak saptanmıştır. Her iki biyosorbent 1.0 g/L biyosorbent derişiminde daha verimli kullanılmıştır. Yüksek biyosorbent derişimlerinde alg taneciklerinin birbirleri ile temasının artması sonucu yığın ve topaklaşmalar oluşması sonucu etkin yüzey alanı azaldığından giderimde azalmalar gözlenmektedir.



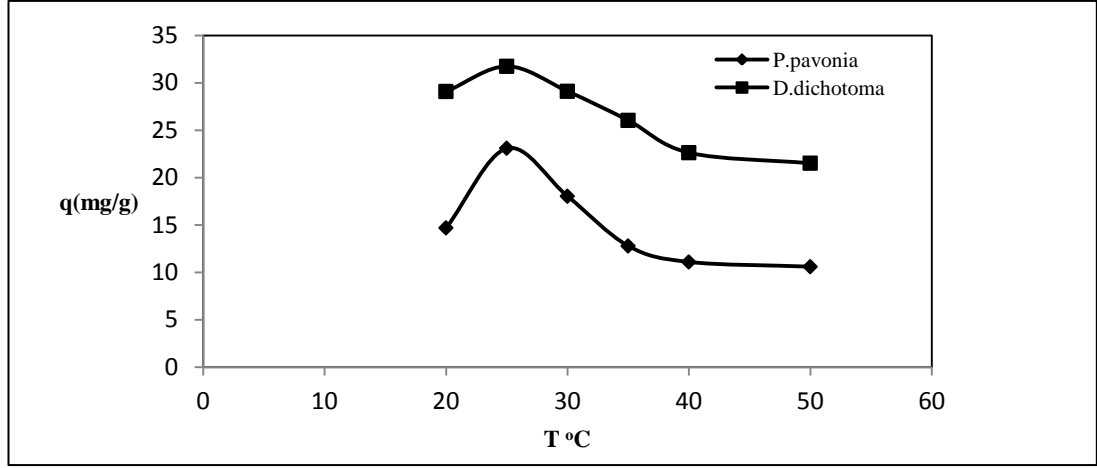
Şekil 4.1.8. Bakır(II)iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia* 'ya biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde birim biyosorbent başına biyosorplanan bakır(II) iyon miktarının biyosorbent derişimi ile değişimi (Co:100 mg/L ; pH:5 ; T:25°C)

Çizelge 4.1.2. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlede adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin *D.Dichotoma* ve *P.Pavonia* derişimi ile değişimi.

Alg Türü	Xo(g/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
<i>D.dichotoma</i>	q <sub>d</sub> (mg/g)	38.88	31.75	30.34	29.06	22.75
	%giderim	19.44	31.75	45.21	58.12	68.25
<i>P.pavonia</i>	q <sub>d</sub> (mg/g)	34.75	23.10	22.88	21.19	20.95
	%giderim	17.38	23.10	34.32	42.38	62.85

#### 4.1.1.4. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda, biyosorbent derişimi 1 g/L, başlangıç Cu(II) derişimi 100 mg/L ve pH=5.0’de sabit tutularak sıcaklığın 20-50 °C aralığında değiştirilmesi ile optimum biyosorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1.9’da farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının 120 dk. sonunda, *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorplanma değerleri verilmiştir. Sıcaklık 20°C’den 25°C’ye arttırılması ile giderilen Cu(II) miktarları artmış, sıcaklığın 25°C’den 50°C’ye kadar arttırılması bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda azalma gözlenmiştir. 120 dk sonunda, denge anında, birim biyosorbent kütle başına giderilen miktarlar ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.1.3’de sunulmuştur. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artması ile biyosorpsiyonun artması biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesi ile açıklanırken yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı biyosorpsiyonun azaldığı belirtilmektedir [76]. Bakır(II) iyonlarının her iki biyosorbente biyosorpsiyonu düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur.



Şekil 4.1.9. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda, biyosorplanan bakır(II) miktarlarının sıcaklıkla değişimi ( $X_o$ :1.0 g/L; pH:5;  $C_o$ :100 mg/L)

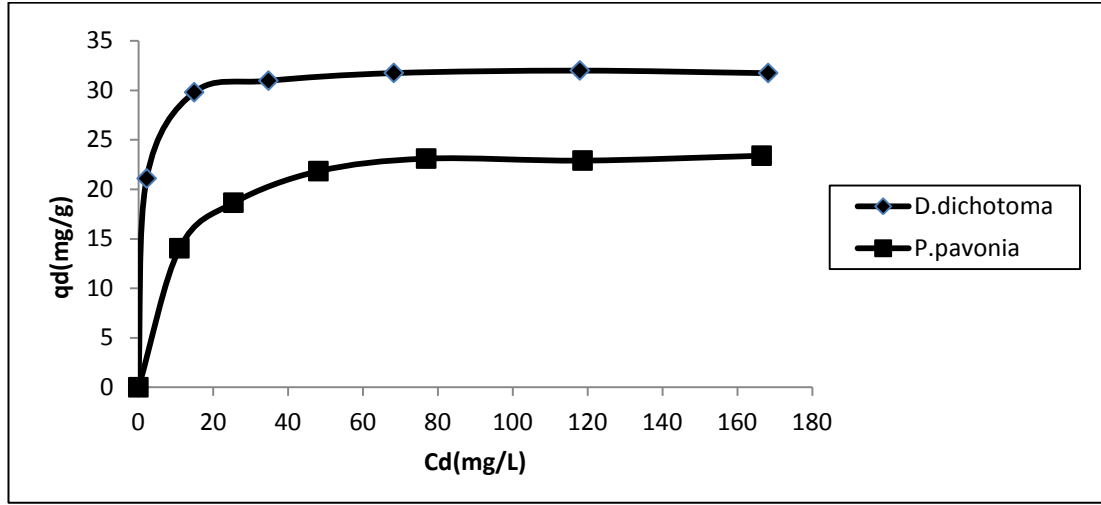
Çizelge 4.1.3. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda birim biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderimlerin sıcaklık ile değişimi (pH=5.0, deneysel  $C_o$ =100 mg/L,  $X_o$ =1.0 g/L)

Alg türü	T °C	20	25	30	35	40	50
<i>D.dichotoma</i>	$q_d$ (mg/g)	29.09	31.75	29.11	27.04	22.63	21.52
	% giderim	29.38	31.75	28.82	27.31	23.09	21.96
<i>P.pavonia</i>	$q_d$ (mg/g)	14.69	23.10	18.03	13.27	11.09	10.59
	% giderim	14.83	23.10	18.39	13.04	11.31	10.91

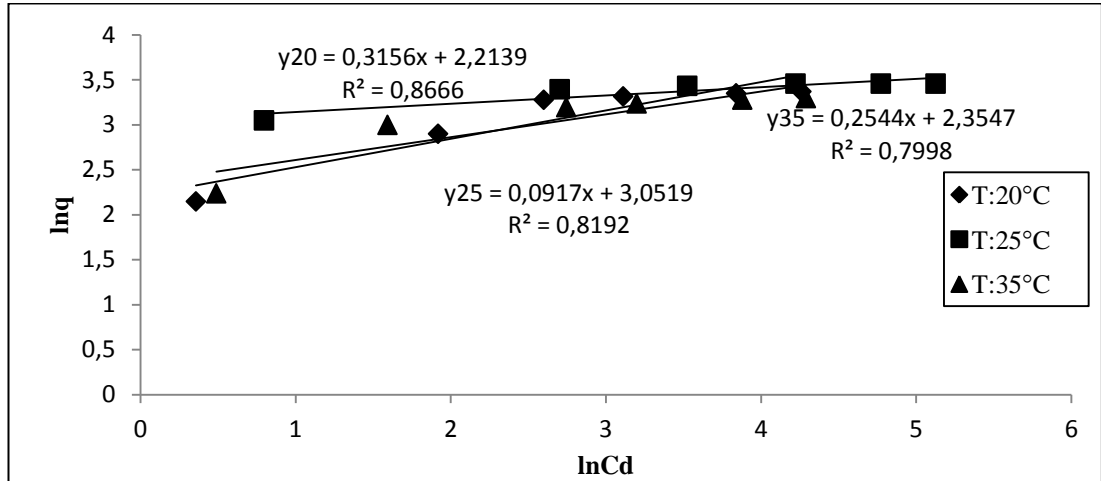
#### 4.1.2. İzoterm Modellerinin Uygulanması

İzoterm modelleri oluşturulurken optimum koşullar göz önüne alınarak başlangıç pH:5.0, sıcaklık 25°C ve biyosorbent derişimi 1.0 g/L’de sabit tutularak Cu(II)’nin *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmıştır. Şekil 4.1.10’da optimum ortam koşullarında Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonun elde edilen deneysel denge izotermeleri verilmiştir.

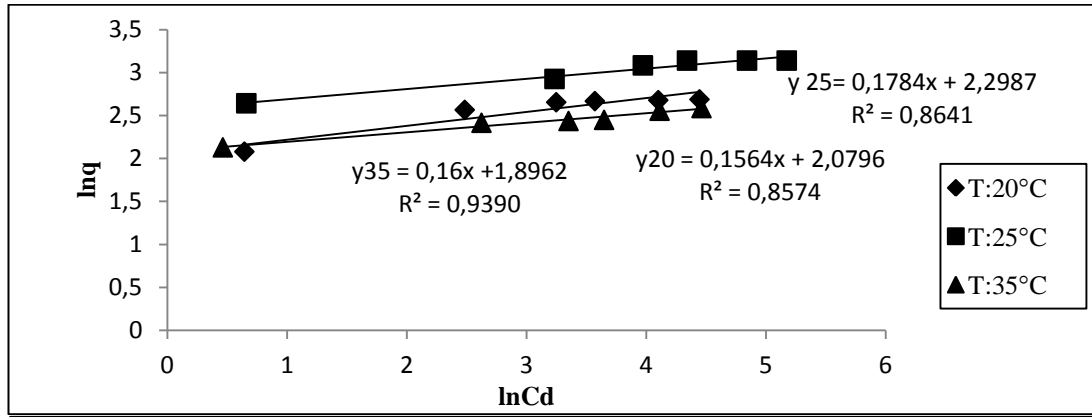
Farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda Langmuir izoterminin doğrusal formu sırasıyla Şekil 4.1.13 ve 4.1.14’de, Freundlich izoterminin doğrusal formu ise sırasıyla 4.1.11 ve 4.1.12’de sunulmuştur. Şekillerde verilen izotermelerin doğrusal formlarının eğim ve kaymalarından Microsoft Excel programı yardımı ile izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 4.1.4’de verilmiştir.



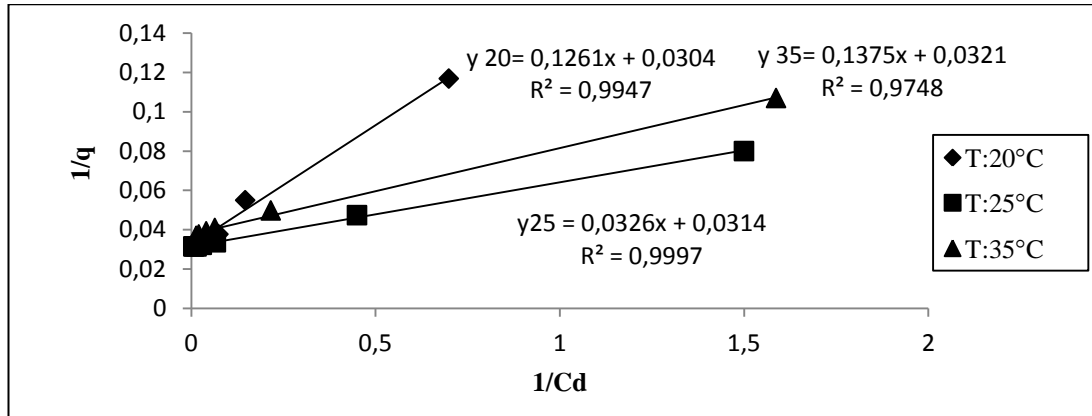
Şekil 4.1.10. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda optimum koşullarda elde edilen deneysel denge izotermi (X<sub>0</sub>=1 g/L, pH= 5.0, T:25 °C)



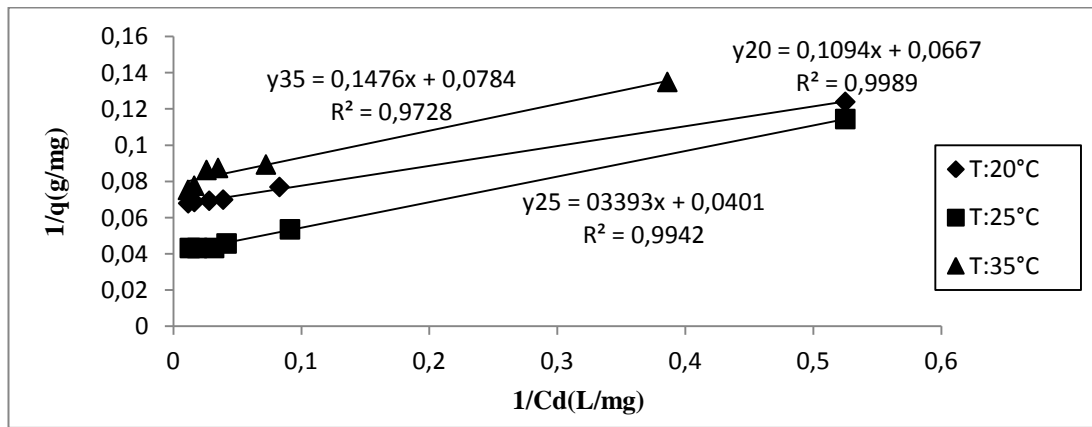
Şekil 4.1.11. Cu (II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi (X<sub>0</sub>=1 g/L, pH= 5.0)



Şekil 4.1.12. Cu (II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi (  $X_0=1$  g/L, pH= 5.0)



Şekil 4.1.13. Cu (II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (  $X_0=1$  g/L, pH= 5.0)



Şekil 4.1.14. Cu (II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (  $X_0=1$  g/L, pH= 5.0)

Çizelge 4.1.4. Cu (II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ( pH=5.0, Xo=1 g/L )

	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			
	T °C	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	Q <sup>o</sup> (mg/g)	K <sub>a</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
<i>D.dichotoma</i>	20	9.688	3.318	0,8325	30,89	0.241	0,9947
	25	21.16	5.61	0.8641	32.05	0.866	0.9997
	35	9.684	3.588	0,7796	31,15	0.233	0,9748
<i>P.pavonia</i>	20	8.001	6.394	0,8574	15,08	0,608	0,9994
	25	9.96	10.91	0.8192	24.94	0,259	0,9659
	35	6.661	6.25	0,939	12,76	0,531	0,9728

Çizelge 4.1.4’ten, Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Cu(II) iyonlarının her iki alge biyosorpsiyonunda, 20 ve 35 °C sıcaklıklarda daha düşük giderim kapasitesi belirlenirken 25°C’de en yüksek kapasiteye ulaşılmıştır. 25°C’de *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın en yüksek giderim kapasitesi(Q<sup>o</sup>) sırasıyla 32.05 ve 24.94 mg/g olarak bulunmuştur. Burada Q<sup>o</sup> değeri, birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyinin tamamen Cu(II) iyonları ile tek tabaka halinde yüzeyde adsorblandığı zaman ulaşılan Cu(II)iyon miktarını göstermektedir. Her iki alg için tüm sıcaklık değerlerinde ulaşılan denge durumlarında birim adsorplayıcı kütlede adsorplanan Cu(II) miktarı, bulunan Q<sup>o</sup> değerlerinden küçük bulunduğu için tek tabaka adsorpsiyonunun gerçekleştiği söylenebilir.

Bu çalışmada çalışılan metal-biyosorbent sistemleri için hesaplanan en yüksek giderim kapasiteleri ile literatürde verilen metal-biyosorbent sistemlerinin en yüksek giderim kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 4.1.5’de sunulmuştur. Çizelge 4.1.5’de görüldüğü gibi *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın kendi türlerine göre



daha düşük miktarda adsorplama yaparken diğer biyosorbentlere göre yakın miktarda adsorplama yaptıkları söylenebilir. Cu(II) giderimindeki farklılıklar her bir biyosorbentin yapısı, fonksiyonel grupları ve yüzey alanı gibi özelliklerinden kaynaklanabilir.

Çizelge 4.1.5. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda alglerin maksimum giderim kapasitelerinin literatür ile karşılaştırılması

<b>Biyosorbent</b>	<b>Q<sup>0</sup>(mg/g)</b>	<b>Referans</b>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <sup>1</sup>	22.86	Chang et al., 1997
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <sup>2</sup>	1.25	W. Jianlong, 2002
<i>Rhizopus arrhizus</i> <sup>3</sup>	35.24	Sağ ve ark. 2002
<i>Sargassum sp.</i> <sup>4</sup>	62.87	Sheng ve ark. 2004
<i>Ulva rigida</i> <sup>5</sup>	48.54	Geçgel, 2009
<i>Ascophyllum nodosum</i> <sup>4</sup>	61.91	Chong ve ark. 1995
<i>Chlorella vulgaris</i> <sup>5</sup>	37.6	Aksu ve Kutsal 1990
<i>Ulva fasciata sp</i> <sup>5</sup>	26.88	Kumar ve ark. 2006
<i>Asparagopsis armata</i> <sup>6</sup>	21.3	Romera ve ark. 2007
<i>Chondrus crispus</i> <sup>6</sup>	40.5	Romera ve ark. 2007
<i>Codium vermilara</i> <sup>5</sup>	16.9	Romera ve ark. 2007
<i>Spirogyra insignis</i> <sup>5</sup>	19.3	Romera ve ark. 2007
<i>Fucus spiralis</i> <sup>4</sup>	70.9	Romera ve ark. 2007
<i>Ascophyllum nodosum</i> <sup>4</sup>	58.8	Romera ve ark. 2007
<i>D.dichotoma</i> <sup>4</sup>	32.05	Bu çalışma
<i>P.pavonia</i> <sup>1</sup>	24.94	Bu çalışma

<sup>1</sup>Bakteri, <sup>2</sup>Maya, <sup>3</sup>Mantar, <sup>4</sup>Kahverengi Alg, <sup>5</sup>Yeşil Alg, <sup>6</sup>Kırmızı Alg

#### 4.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

##### 4.1.3.1. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

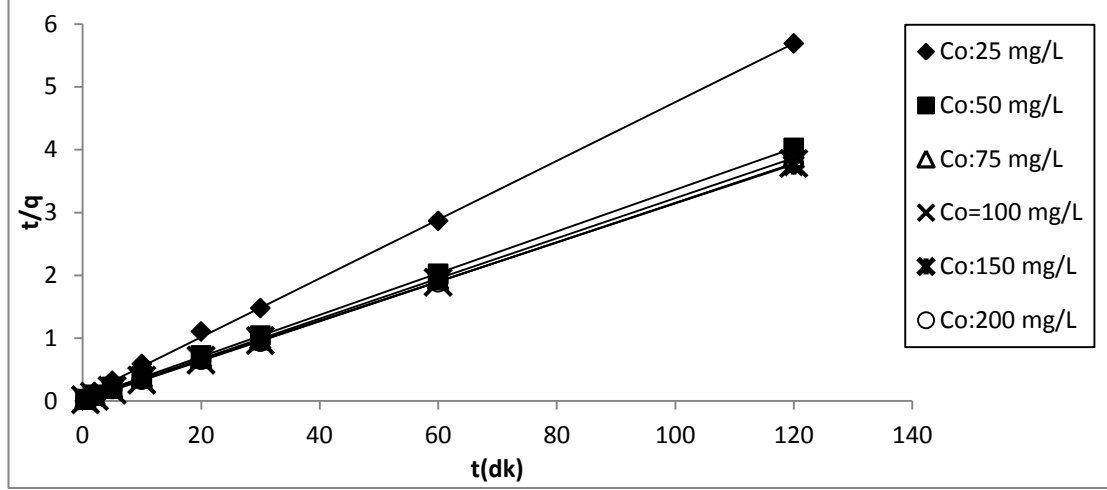
Kinetik çalışmalar katı-çözelti ara yüzeyindeki adsorplanan maddenin alıkonma süresini kontrol etmek ve adsorpsiyon hızını tanımlamak amacıyla yapılmaktadır. Bu nedenle kirliliklerin sulu fazdan hangi hızla alındığını öngörebilmek, uygun arıtım tesislerinin dizaynı açısından önemlidir.

Biyosorpsiyon mekanizmasını ve hız kontrol basamaklarını incelemek amacıyla çeşitli modeller kullanılabilir. Ancak nadiren homojen katı yüzeylerin kullanıldığı sorpsiyon proseslerinde birinci veya ikinci mertebe kinetik modellerin uygulanması genellikle doğru değildir. Çünkü katı yüzeyinde meydana gelen taşınım olaylarının ve kimyasal tepkimelerin etkisinin deneysel olarak ayırt edilmesi zordur. Birçok çalışmada genellikle yalancı birinci mertebe Lagergren kinetikleri uygulanmıştır [77, 78]. Fakat son yıllarda yalancı ikinci mertebe hız eşitliği en uygun kinetik modellerden biri olmuştur [77].

Bu çalışmada yalancı ikinci mertebe kinetik modeli kullanılmıştır. Katı kapasitesine dayanan Lagergren’in birinci mertebe kinetik modeli tüm adsorpsiyon süresi boyunca değil sadece ilk 20-30 dakikaya uygulanabilmesi dezavantaj oluşturmuştur [77, 78]. Yalancı ikinci mertebe kinetik model diğer modellerin aksine adsorpsiyonun bütünündeki davranışları öngörür ve hız kontrol basamaklarını içeren adsorpsiyon mekanizmasıyla da uyumuştur [78].

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluğunu araştırmak amacıyla farklı başlangıç Cu(II) derişimleri için  $t$ ’ye karşı  $t/q$  değerleri grafiklenmiş ve sırasıyla Şekil 4.1.15 ve 4.1.16’de verilmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından yalancı ikinci mertebe hız sabiti ( $k_2$ ) ve hesaplanan denge değerleri ( $q_{d,hes}$ ) farklı başlangıç Cu(II) derişimleri için Çizelge 4.1.6 ve 4.1.7’de verilmiştir. Deneysel  $q_d$  ile hesaplanan  $q_d$  değerleri arasındaki uyum ve yüksek  $R^2$  değerleri Cu(II) iyonlarının

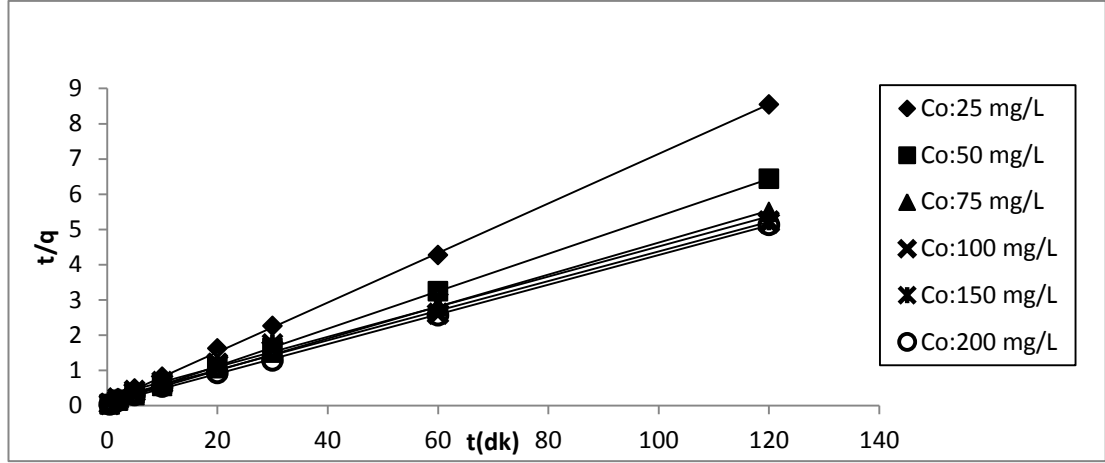
*D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeye kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1.15. Cu(II)'nin *D.dichotoma*'ya biyosorpsiyonunda farklı Cu(II) başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci mertebeye kinetik modelin uygulanması

Çizelge 4.1.6. Cu(II)'nin *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda yalancı ikinci mertebeye kinetik model sabitleri ile deneysel ve hesaplanan q-değerleri

Co(mg/L)	q <sub>den</sub>	q <sub>hes</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
25	21.09	21.37	0,0262	0.9994
50	29.8	30.12	0,0256	0.9998
75	30.97	31.35	0,0295	0.9999
100	31.75	31.85	0.0699	0.9999
150	32	32.15	0.0266	0.9998
200	31.74	31.95	0,0462	0.9999



Şekil 4.1.16. Cu(II)'nin *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunda farklı Cu(II) başlangıç derişimleri için yalancı-ikinci mertbe kinetik modelin uygulanması

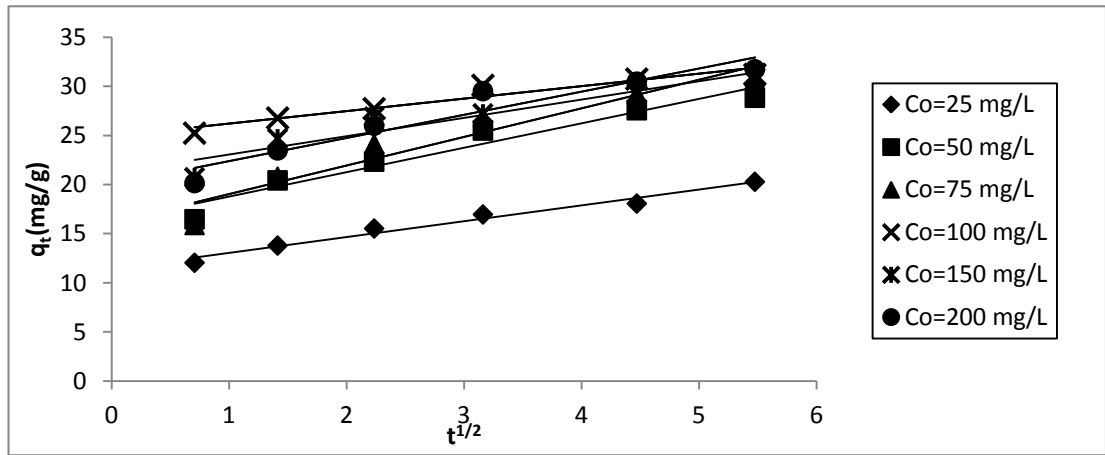
Çizelge 4.1.7. Cu(II)'nin *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunda yalancı ikinci mertbe kinetik model sabitleri ile deneysel ve hesaplanan q-değerleri

Co(mg/L)	q <sub>den</sub>	q <sub>hes</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
25	14.04	14.22	0.0445	0.9995
50	18.64	18.66	0,0528	0.9999
75	21.83	22.03	0,0238	0.9993
100	23.1	23.75	0,0104	0.996
150	22.9	23.36	0.00757	0.9931
200	23.39	23.75	0.0285	0.9995

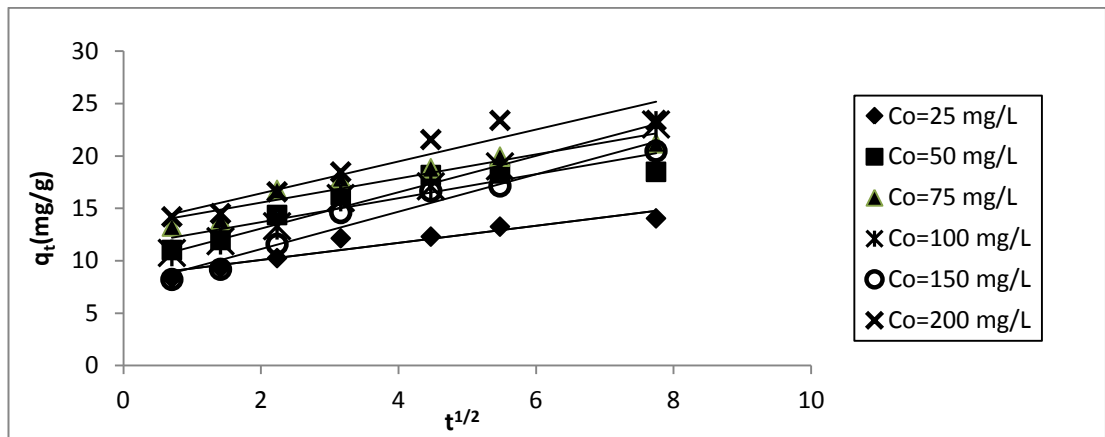
#### 4.1.3.2. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunda Weber-Morris modeli sıcaklık 25 °C, biyosorbent derişimi 1 g/L, başlangıç pH=5.0 ve farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde elde edilen verilere uygulanmış sırasıyla Şekil 4.1.17 ve 4.1.18'da verilmiştir. Weber-Morris model eşitliğine göre  $t^{1/2}$ 'ye karşı

$q_t$  grafiğinden elde edilen doğruların eğimlerinden iç difüzyon katsayısı  $K_i$ , değerleri hesaplanarak; *D.dichotoma* için Çizelge 4.1.8 ve *P.pavonia* için Çizelge 4.1.9.’da sunulmuştur. Bu modele göre adsorpsiyon proseslerinde tanecik içi difüzyon söz konusu ise  $t^{1/2}$ ,’ye karşı  $q_t$  grafiğinden elde edilen doğru lineer olmalı ve eğer bu doğrular orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden (sınırlayıcı) basamak olduğu söylenebilir [47,79-81]. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda Weber Morris model grafikleri olan Şekil 4.1.17 ve 4.1.18’e göre elde edilen doğrular orijinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Cu(II) iyonlarının her iki alge biyosorpsiyonunda tanecik içi difüzyonun yanında dış difüzyonun da etkin olduğu anlamındadır [3].



Şekil 4.1.17. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri



Şekil 4.1.18. Cu(II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde Weber-Morris Grafikleri

Çizelge 4.1.8. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, regresyon katsayıları ve kayma değerleri

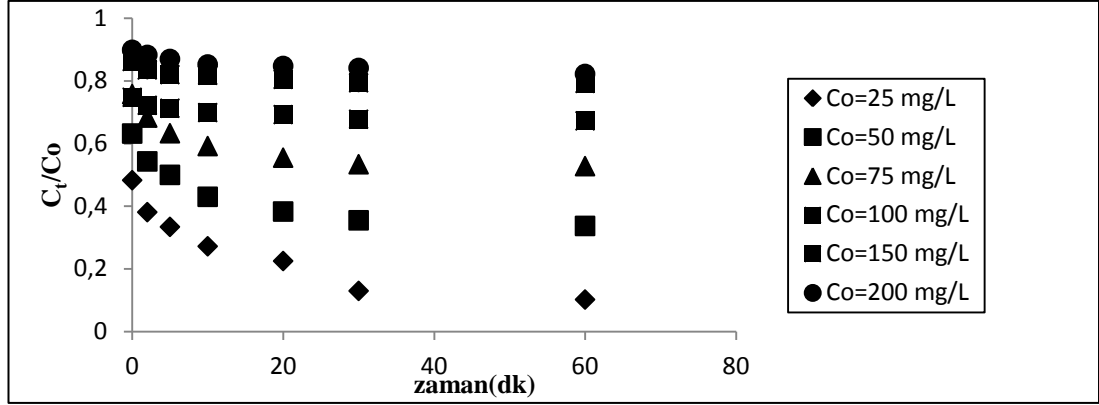
Co(mg/L)	25	50	75	100	150	200
K <sub>i</sub>	1.5561	2.4927	2.9137	1.2727	1.8611	2.358
R <sup>2</sup>	0.9656	0.9442	0.9208	0.9255	0.8959	0.9162
I	11.688	16.273	16.109	24.933	21.214	20.033

Çizelge 4.1.9. Cu(II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde tanecik içi difüzyon katsayıları, regresyon katsayıları ve kayma değerleri

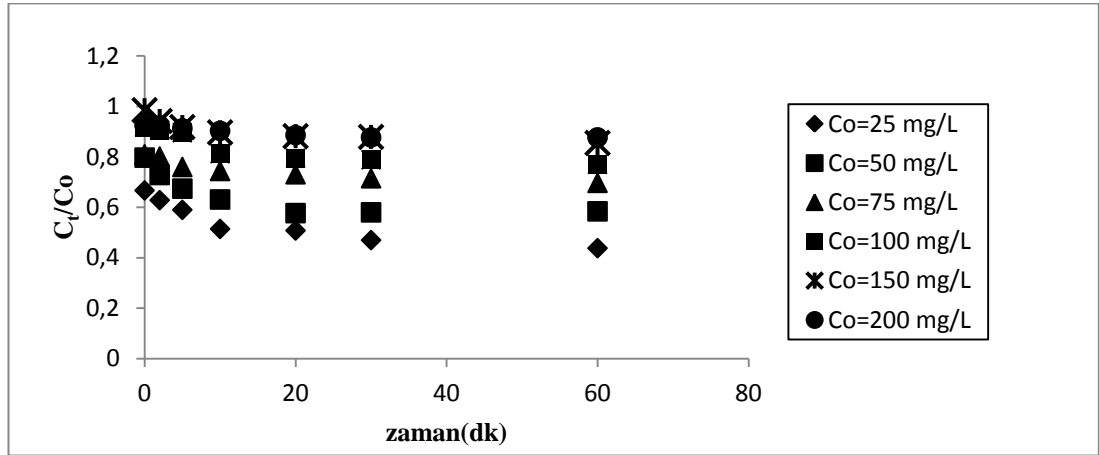
Co(mg/L)	25	50	75	100	150	200
K <sub>i</sub>	0.8164	1.6549	1.1463	1.7339	1.7809	1.5263
R <sup>2</sup>	0.9073	0.9424	0.9113	0.9914	0.9569	0.9036
I	8.4306	10.202	13.263	9.6074	7.5551	13.369

#### 4.1.3.3. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli sıcaklık 25°C, biyosorbent derişimi 1 g/L, pH=5.0’de, farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinden elde edilen verilere uygulanmış; t’ye karşı C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> değerleri grafiklenmiş, sırasıyla Şekil 4.1.19 ve 4.1.20’de verilmiştir. Şekil 4.1.19 ve 4.1.20’de verilen eğrilere t=0’da teğetler çizilmiş teğetlerin eğiminden dış kütle aktarım katsayıları hesaplanarak Çizelge 4.1.10’da sunulmuştur. Cu(II) derişimi artışı ile dış kütle aktarım katsayılarının azaldığı gözlenmiştir. β<sub>L</sub> değerlerinin artışı kütle aktarım direncinin azaldığı anlamındadır.



Şekil 4.1.19. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde  $C_t/C_o$  değerlerinin zamanla değişimi (pH=5, T=25°C ve  $X_o=1.0$  g/L )



Şekil 4.1.20. Cu(II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç Cu(II) derişimlerinde  $C_t/C_o$  değerlerinin zamanla değişimi (pH=5, T=25°C ve  $X_o=1.0$  g/L )

Çizelge 4.1.10. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları

Biyosorbent	Co(mg/L)	25	50	75	100	150	200
<i>D.dichotoma</i>	$\beta_L S(1/ cm)$	0.0294	0.0202	0.0079	0.0049	0.0024	0.0018
	$R^2$	0.9877	0.9696	0.9395	0.9411	0.9672	0.9848
<i>P.pavonia</i>	$\beta_L S(1/cm)$	0.0149	0.0100	0.0068	0.0062	0.0055	0.0020
	$R^2$	0.9969	0.9521	0.9959	0.9941	0.9673	0.983

#### 4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

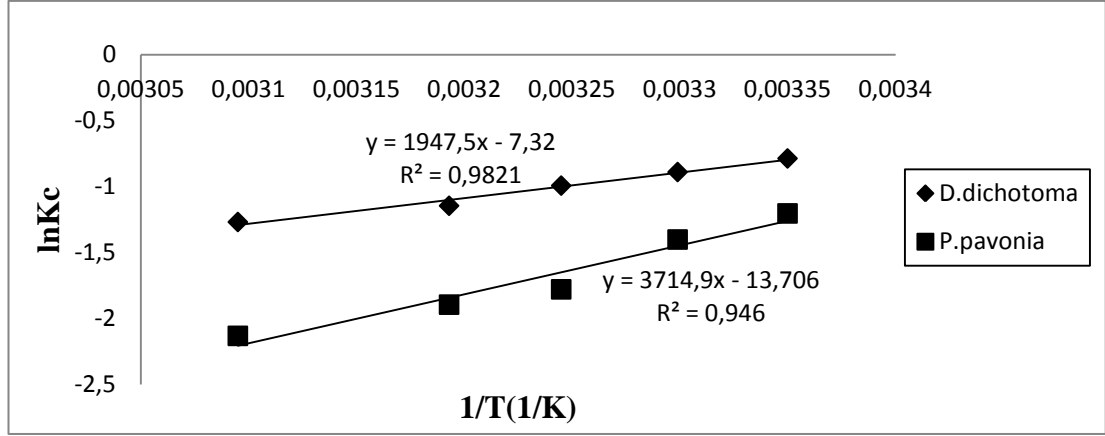
Termodinamik denge halindeki proseslerle ilgilenir. Biyosorpsiyon işleminde biyosorbent ile bakır(II) iyonlarının temas ettirilmesiyle hızlı bir şekilde biyosorplanma gerçekleşmiş ve belli bir süre sonunda biyosorplanma hızı yavaşlayarak sabit kaldığı gözlenmektedir. Biyosorpsiyon prosesinde biyosorplanan Cu(II) derişimi ile biyosorplanmadan kalan Cu(II) derişimi dengededir, bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı termodinamik çalışmalar bu sistem için uygulanabilmektedir.

Biyosorpsiyon fizibilitesini belirlemek açısından standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişimleri önemli termodinamik parametrelerdir.

Biyosorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerji değişimi denge sabitine Eşitlik 2.23’deki gibi bağlıdır. Termodinamik yasalarına göre Gibbs serbest enerji değişiminin sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun entalpi değişimi( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )’ne bağlı ifade Eşitlik 2.25’te verilmiştir.

Eşitlik 2.24’teki denge sabiti,  $K_c$ , dengede adsorplanan Cu(II) derişiminin dengede adsorplanmadan kalan Cu(II) derişimine oranı ( $C_{ad,d}/C_d$ ) olarak ifade edilebilir. Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda Eşitlik 2.25’ten yararlanılarak  $1/T$ ’ye karşı  $K_c$  grafiğinden elde edilen doğruların eğiminden entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve kaymasından entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.1.21). Termodinamik parametrelerin hesaplanan değerleri Çizelge 4.1.11 ve 4.1.12’de verilmiştir.





Şekil 4.1.21. 1/T - lnK<sub>c</sub> grafiği (Van't Hoff) (X<sub>0</sub>=1 g/L, C<sub>0</sub>=100 mg/L, pH=5.0, T=25-50 °C)

Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen pozitif  $\Delta G^{\circ}$  değerleri reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ve çalışılan sıcaklıkta bir enerji bariyerinin olduğunu göstermektedir.

*D.dichotoma* için Çizelge 4.1.11'de ve *P.pavonia* için Çizelge 4.1.12'de sırasıyla -16.192 kJ/mol ve -30.886 kJ/mol olarak elde edilen biyosorpsiyona ait entalpi değişim değerleri, Cu(II) iyonlarının her iki alge biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir [3, 45].

*D.dichotoma*'nın biyosorpsiyon ısısının *P.pavonia*'ya göre daha yüksek olması, Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma*'ya sıcaklığa daha hassas olduğunu gösterir[3]. 25-50 °C sıcaklık aralıklarında elde edilen denge sabitlerinden anlaşılacağı gibi sıcaklık arttıkça denge sabiti (K<sub>c</sub>) değerleri Çizelge 4.1.11 ve 4.1.12'de görüldüğü gibi azalmıştır. 25°C' de denge sabiti (K<sub>c</sub>) en büyük değeri almıştır. Bu sonuç aynı zamanda önceden belirlemiş olduğumuz optimum sıcaklığın 25°C olduğunu ve yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen sonuçları da doğrulamıştır.

Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda elde edilen negatif TΔS değerleri biyosorbent üzerine Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu boyunca katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermektedir [41-44].

Çizelge 4.1.11. Cu (II) iyonlarının *D.dichotoma*’ya biyosorbsiyonunda termodinamik parametreler ( $X_o=1$  g/L, deneysel  $C_o=100$  mg/L, pH=5.0).

T°C	Kc	$\Delta G^\circ$ (kj/mol)	-TΔS°	$\Delta H^\circ$ (kj/mol)
25	0.455	1.951	18,145	-16.192
30	0.406	2.243	18.449	
35	0.371	2.544	18.754	
40	0.318	2.984	19.058	
50	0.281	3.4094	19.666	

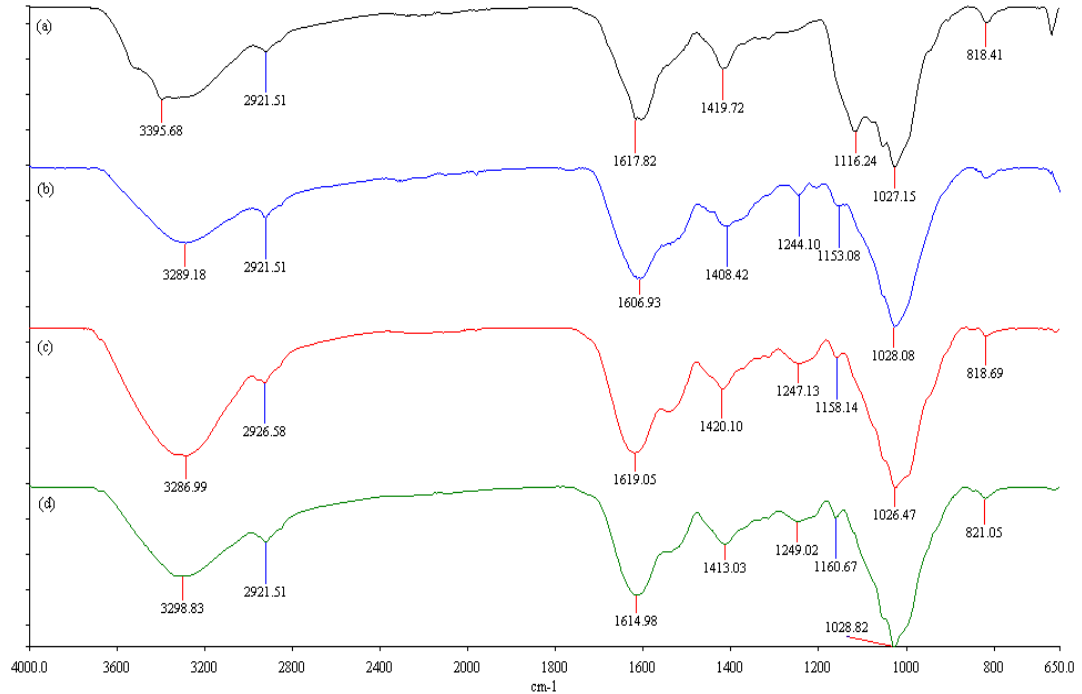
Çizelge 4.1.12. Cu (II) iyonlarının *P.pavonia*’ya biyosorbsiyonunda termodinamik parametreler ( $X_o=1$  g/L, deneysel  $C_o=100$  mg/L, pH=5.0).

T°C	Kc	$\Delta G^\circ$ (kj/mol)	-TΔS°	$\Delta H^\circ$ (kj/mol)
25	0.300	2.984	33.975	-30.886
30	0.246	3.535	35.544	
35	0.169	4.555	35.114	
40	0.150	4.939	35.684	
50	0.1185	5.730	36.823	

#### 4.1.5. FTIR Analizleri

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda biyosorbentlerin hücre duvarında bulunan fonksiyonel grupların rolü önemlidir. Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu işlemi öncesinde ve sonrasında fonksiyonel gruplardaki değişimleri incelemek amacıyla *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın FTIR spektrumları alınmıştır.

Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 4.1.22’de gösterilmiştir. *P.pavonia* ve *D.dichotoma*’nın doğal yapısında Şekil 4.1.22 (a) ve (c)’deki FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi 3395-3286  $\text{cm}^{-1}$ ’de hidroksil gruplarına ait ( $-\text{OH}$ ) bandları ile 2921-2926  $\text{cm}^{-1}$ ’de (C-H) gerilimlerine rastlanırken 1617-1619  $\text{cm}^{-1}$  ve 1410-1413  $\text{cm}^{-1}$ ’de sırasıyla karboksil gruplarına ait asimetrik ve simetrik ( $\text{COO}^-$ ) gerilmelerine ait bandlar da bulunmaktadır.



Şekil 4.1.22. Biyosorpsiyon işlemi öncesi (a) *P.pavonia* ve (c) *D.dichotoma*’nın FTIR spektrumları, bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu sonrası (b) *P.pavonia* ve (d) *D.dichotoma*’nın FTIR spektrumları.

Örneklerin spektrumlarından yararlanılarak bakır(II) iyonlarının alg yüzeyine biyosorpsiyonunu tespit edebilmek açısından önemli bulgular elde edilmiştir. Her iki algin biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası elde edilen iki spektrum arasında dalga boyu absorpsiyonları ve şiddetlerinin farklı olduğu görülmüştür. Özellikle bakır(II) iyonlarının bağlanmasında rol oynadığı düşünülen 1617-1619  $\text{cm}^{-1}$  ve 1410-1413  $\text{cm}^{-1}$ ’deki karboksil gruplarına ait C=O gerilmelerinin absorpsiyonları biyosorpsiyon işleminden sonra sırasıyla Şekil 4.1.22 (b) ve (d)’de görüldüğü gibi 1606-1614  $\text{cm}^{-1}$  ve 1408-1413  $\text{cm}^{-1}$  olarak değişmiştir. Absorpsiyonlardaki bu değişime ait bulgular bakır(II) iyonlarının bağlandığı yönünde bilgi sunmuştur.

#### 4.1.6. SEM (Scanning Electron Microscopy)

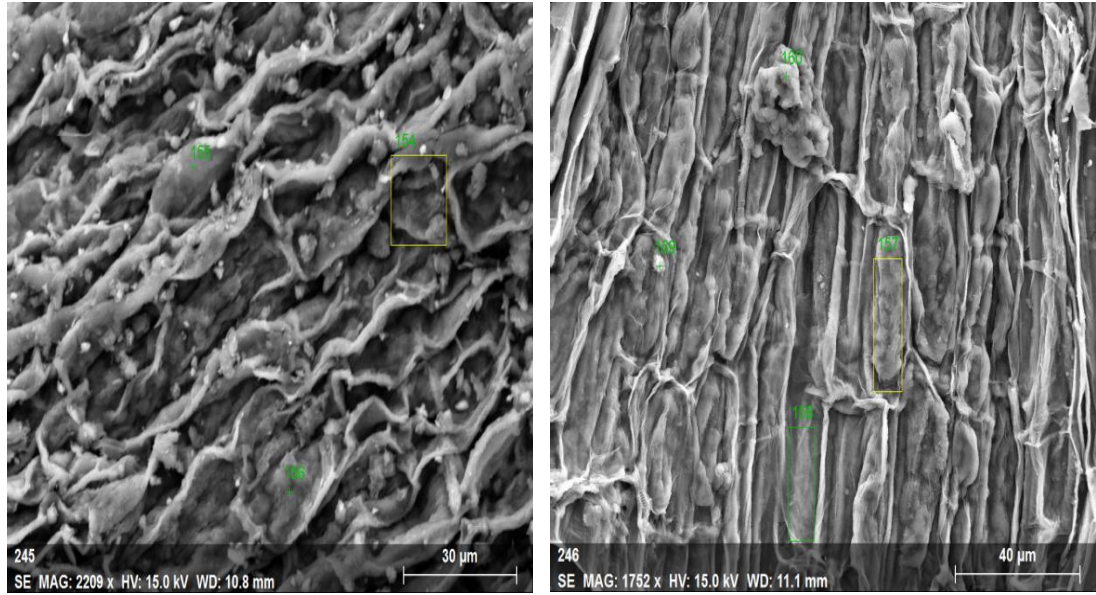
Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda biyosorbentlerin yüzey mekanizmasının daha iyi bir şekilde aydınlatılabilmesi açısından SEM analiz tekniği önemlidir. Bu analizle Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu sonrasında *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın yüzeyinde meydana gelen değişimler incelenerek ve her iki algin EDAX dedektörü ile elementel bileşimler belirlenerek Cu(II) iyonlarının alg yüzeyine adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği konusunda bulguların sağlanması amaçlanmıştır.

Bakır(II) iyonlarının *D. dichotoma* ve *P.pavonia*’ya bağlanıp bağlanmadığı anlaşılabilmesi için biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında kuru bir şekilde örneklerin SEM görüntüleri alınmıştır. Her iki durum için *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1.23 ve 4.1.24’te sunulmuştur. Şekil 4.1.23 ve 4.1.24’te bakıldığında her iki durum için *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın yüzeylerinde büzülmeler ve tabaka girintileri gibi morfolojik değişiklikler gözlenmiştir.

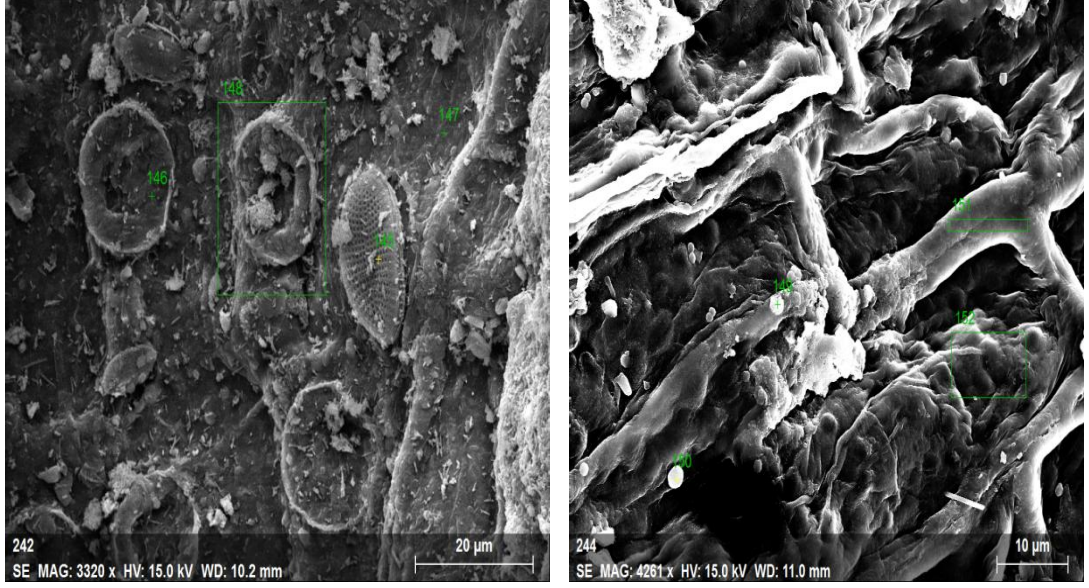
*D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın biyosorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası elde edilen EDAX dedektörü ile alglerin yüzeyindeki farklı 4 ayrı bölgenin elementel yüzde bileşimleri belirlenerek ortalamaları alınmıştır. Elde edilen bulgular Çizelge

4.1.13’te sunulmuştur. Çizelge 4.1.13’de verilen her iki alg türünün hücre duvarındaki elementel yüzde bileşimlere bakıldığında her iki alg için biyosorpsiyon işlemi öncesinde Cu(II) iyonlarının % 0 iken biyosorpsiyon işleminden sonra Cu(II) yüzde bileşimi *D.dichotoma* ve *P.pavonia* için sırasıyla % 10.16 ve 11.73 olarak değiştiği görülmüştür.

Ayrıca Çizelge 4.1.11’e göre her iki alg türü ham halde yüzde bileşimleri yüksek olan magnezyum ve kalsiyumun, bakır(II) iyonlarının bağlanmasından sonra % bileşimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Magnezyum ve kalsiyum alg hücre duvarında bulunan aljinik asit monomerlerine bağlıdır. Cu(II) iyonlarının alglere biyosorpsiyonu için gerekli olan karboksil gruplarının birçoğunu alglerin hücre duvarındaki polisakkaritlerden aljinatta bulundurmaktadır [82]. *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya bakır(II) iyonlarına biyosorpsiyonu başladığı anda bakır katyonları hücre duvarı matrisinde bulunan magnezyum ve kalsiyum ile yer değiştirerek fonksiyonel gruplarla daha güçlü bir bağlanma gerçekleştirdiği düşünülmüştür [78].



Şekil 4.1.23. Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası *D.dichotoma*’nın SEM görüntüsü



Şekil. 4.1.24. Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası *P.pavonia*’nın SEM görüntüsü

Çizelge 4.1.13. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası alglerin yapısındaki elementlerin % bileşimi

Element	<i>D.dichotoma</i>		<i>P.pavonia</i>	
	Biyosorpsiyon Öncesi	Biyosorpsiyon Sonrası	Biyosorpsiyon Öncesi	Biyosorpsiyon Sonrası
C	34.25	39.00	21.06	20.58
O	25.96	16.67	29.58	13.77
S	2.74	1.28	-	-
Ca	4.59	1.81	6.57	3.46
Mg	0.83	-	0.74	-
Al	-	-	0.21	-
Si	-	-	7.25	0.60
<b>Cu</b>	-	10.16	-	11.73

#### 4.1.7. Aljinata Ait Analizler

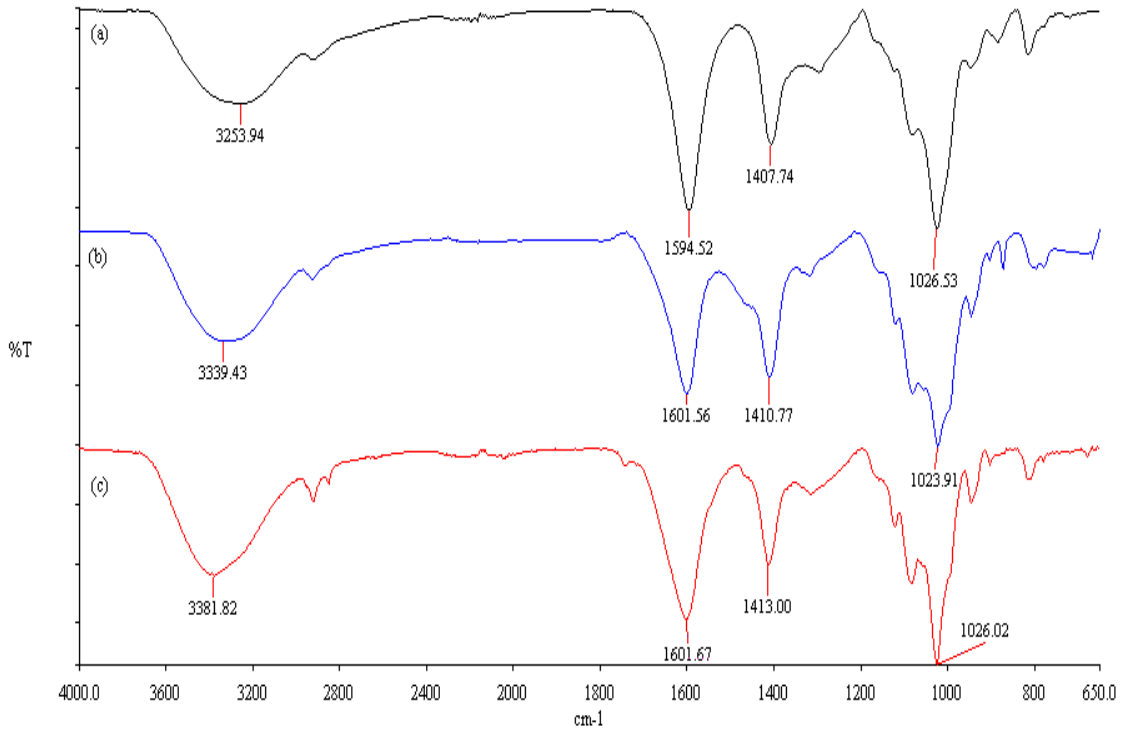
##### 4.1.7.1. *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’dan Ekstrakte Edilen Aljinat Miktarı

Bakır(II)’nin biyosorpsiyonunda kullanılan biyosorbentler Bölüm 3.2.7’de verilen yöntemle göre ekstrakte edilerek elde edilen aljinat miktarları sırasıyla *D.dichotoma* için 0,201 g aljinat/g alg, *P.pavonia* için 0,1086 g aljinat/g alg olarak belirlenmiştir.

##### 4.1.7.2. Aljinatın FTIR Analizi

Kahverengi alglerin hücre duvarlarında bulunan polisakkaritler ve organik polimerlerin sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde alglere biyosorbent özelliği kazandırır. Bu polisakkaritlerden özellikle aljinat sahip olduğu fonksiyonel gruplardan metal iyonlarının bağlanmasında önemli rol oynamaktadır. *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’dan ekstrakte edilen aljinatların FTIR spektrumlarının alınması ve sahip olduğu fonksiyonel gruplar incelenmesi aljinatın yapısının aydınlatılmasına yardımcı olacaktır.

Bakır(II) iyonlarının kahverengi alglere biyosorpsiyonunda alg yapısında bulunan aljinatın etkisini araştırmadan önce alg bünyesinde bulunan aljinat ekstrakte edilerek, saf aljinat ile alglerden elde edilen aljinatların FTIR analizleri yapılarak karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1.25’de sunulmuştur. Şekil 4.1.25’de görüleceği gibi, FTIR spektrumunda  $3339\text{ cm}^{-1}$  ve  $3381\text{ cm}^{-1}$ ’de bir ( $\text{OH}$ ) bandı,  $1601\text{ cm}^{-1}$  ve  $1410\text{--}1413\text{ cm}^{-1}$ ’de ise ( $\text{COO}^-$ ) gerilmesine ait bandlar bulunmaktadır. Bu bulgulara göre izole edilen molekül’ün aljinat yapısına ait olduğu düşünülebilir. Literatürde verildiği üzere, aljinatın FTIR spektrumunda mevcut olan  $1025\text{ cm}^{-1}$  ve  $1100\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki bandlar sırasıyla aljinat yapısındaki Guluronik(G) ve Manuronik (M) birimlerini temsil ettiği belirtilmektedir [83]. Çalışmamızda *D. dichotoma* ve *P.pavonia*’dan izole edilen aljinatların FTIR spektrumunda yaklaşık olarak  $1025\text{ cm}^{-1}$  ve  $1100\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda bulunan bandlar gözlenmiştir. Çalışılan alglerden elde edilen aljinat spektrumu saf aljinatdan elde edilen spektruma çok benzemektedir.



Şekil 4.1.25. (a) Ticari sodyum aljinatın FTIR spektrumu (b) *D.dichotoma*'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu (c) *P. pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinatın FTIR spektrumu

#### 4.1.8. <sup>1</sup>H-NMR Analiz

Kahverengi alglerin hücre duvarlarında bol miktarda bulunan polisakkaritlerin biri olan aljinatın miktarı bazı alg türlerinin kuru ağırlığının %40'a kadar ulaşabilmektedir [82, 84, 85]. Alglerin buldukları ortam koşullarına göre aljinat içeriğinin farklı olduğu görülmüştür. Kodalak(2008), *Cystoseira barbata* ile yaptığı çalışmada aynı türün yıl içerisinde içerdiği aljinat miktarının farklı belirlemiştir [54]. Bu çalışma da *D.dichotoma* için 0,201 g aljinat/g alg, *P.pavonia* için 0,1086 g aljinat/g alg olarak belirlenmiştir. Her ikisi de aynı tür olmasına rağmen farklı miktarlarda aljinat içermiştir. Cu(II)'nin her iki alge biyosorpsiyonunda optimum şartlarda *D.dichotoma* için 31,75 mg/g ve *P.pavonia* için 23,10 mg/g olarak belirlenen giderim miktarlarıyla kıyaslandığında aljinat miktarının biyosorpsiyona etkisinin olduğu söylenebilir. Fakat metal iyonları biyosorpsiyonunda kahverengi alg polisakkaritlerinin rolünü belirlerken yapılacak en önemli iş aljinatın M ve G oranının belirlenmesidir.



Aljinat polimerlerinin G bloklarınca zengin olduğu bölgelerde çift(+2) değerlikli metal iyonları yüksek seçicilik sağlar. Başka bir deyişle guluronik asit gruplarının metal iyonlarını bağlamak için sahip olduğu koordinasyon sayısı manuronik asit gruplarından fazladır [86].

*D.dichotoma* ve *P.pavonia*’dan ekstrakte edilen aljinat örnekleri D<sub>2</sub>O (dötoryumoksit) ile çözülerek <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmıştır. Çözelti halindeki örnekler için alınan NMR spektrumları Şekil 4.1.26 ve 4.1.27’de verilmiştir.

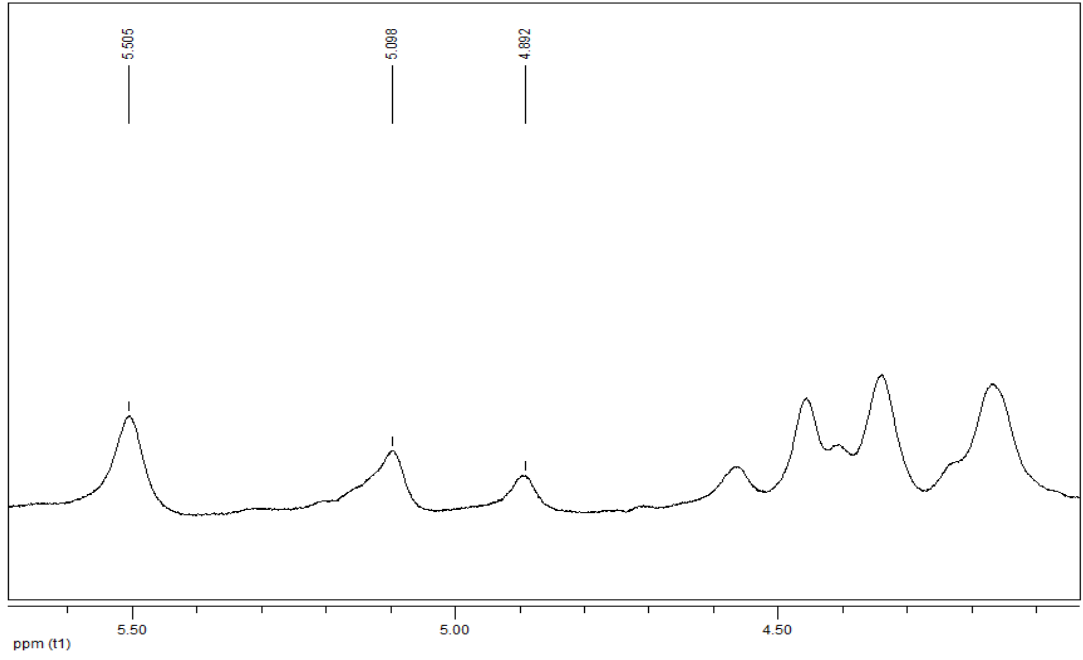
Şekil 4.1.26 ve 4.1.27 verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde kopolimere ait piklerin tespit edilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında anomerik bölgelerdeki pikler *D.dichotoma* için (A(5.522ppm), B(5.114ppm) ve C(4.906ppm)) ve *P.pavonia* için (A(5.505ppm), B(5.098ppm) ve C(4.892ppm)) aljinat kompozisyonu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Spektrumlarda G biriminin anomerik H-1 protonunu (A), M ve MG biriminin H-5 anomerik protonu (B) ve GG biriminin H-5 anomerik protonunu(C) vermektedir. Bu pikler yardımıyla aljinat yapısına ait M ve G bileşimlerinin oranı bulmak için  $H_G-1(I_A)$ ,  $H_M-1+ H_{MG-5}(I_B)$  ve  $H_{GG-5}(I_C)$ ’nin pik alanları yardımıyla [Gradsalen ve ark., 1979] Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3 kullanılmaktadır.

$$F_G = I_A / (I_B + I_C) \quad (4.1)$$

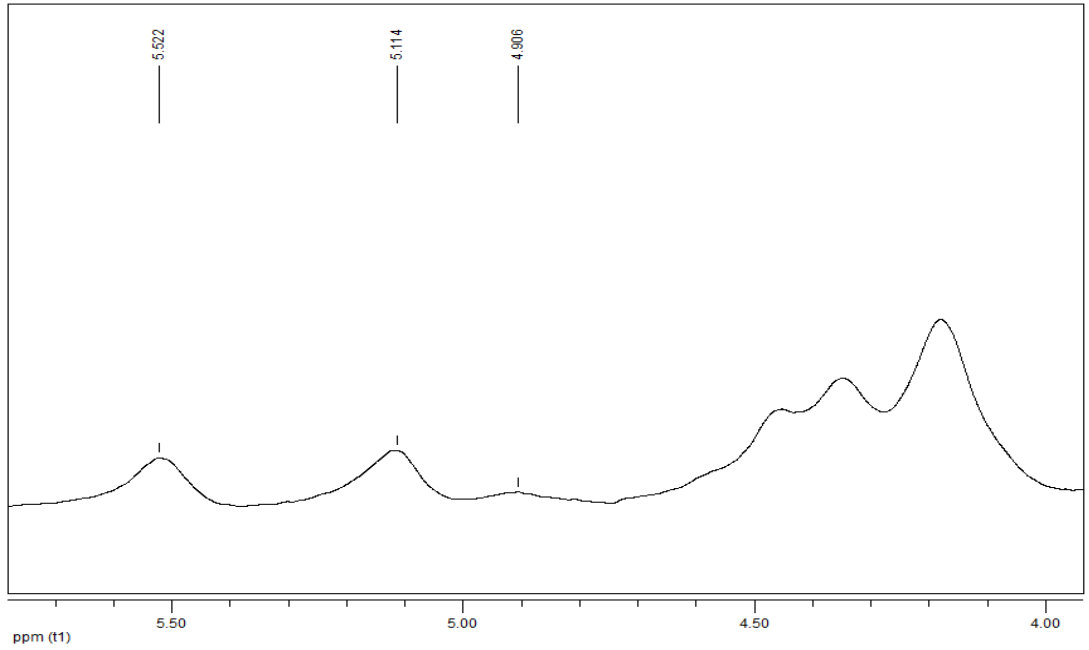
$$F_M = 1 - F_G \quad (4.2)$$

$$M/G = (1 - F_G) / F_G \quad (4.3)$$

Elde edilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından *D.dichotoma* için M/G oranı 0,25 ve *P.pavonia* için M/G oranı 0,47 olarak belirlenmiştir. Cu(II)’nin *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyon mekanizmasını aydınlatabilmesi açısından M/G oranının alglerin Cu(II) iyonlarının giderim kapasiteleri ile karşılaştırıldığında *D.dichotoma*’nın G bloklarınca zengin olması M/G oranının *P.pavonia*’ya göre daha düşük olmuş ve adsorplama kapasitesi daha da yüksek olmuştur.



Şekil 4.1.26. *D.dichotoma*'dan ekstrakte edilen aljinatın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.1.27. *P.pavonia*'dan ekstrakte edilen aljinatın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH’sı, sıcaklık, başlangıç Cu(II) derişimi ve biyosorbent derişiminin etkisi kesikli bir sistemde incelenmiş ve optimum koşullar başlangıç pH’sı 5.0, sıcaklık 25°C, başlangıç Cu(II) derişimi 100 mg/L ve biyosorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.

- Sıcaklık 20-50°C aralığında Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunu etkisi araştırılmış; sıcaklığın 20°C’den 25°C’ye kadar artması ile biyosorpsiyon hızı artmış, sıcaklık 25°C’den 50°C’ye artması ile biyosorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı biyosorpsiyon hızı azalmıştır.

- Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen denge verilerine Freunlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulanmış; Cu(II) iyonunun *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı, her iki algin maksimum biyosorplama kapasitesi,  $Q^0$ , *D.dichotoma* için 32.05 mg Cu(II)/g alg ve *P.pavonia* için 24.94 mg Cu(II)/g alg olarak belirlenmiştir.

- Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonunda verilere kütle aktarım ve kinetik modelleri uygulanarak biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır. Kütle aktarım modellerinden dış kütle aktarımı ve tanecik için difüzyon modellerinin etkisi incelenmiş, Cu(II) iyonlarının her iki alge biyosorpsiyonunda başlangıç bakır(II) iyonları derişiminin artışı ile dış kütle aktarım katsayılarının azaldığı tanecik içi difüzyon katsayılarının ise arttığı gözlenmiştir. Böylelikle biyosorpsiyon mekanizmasına hem dış kütle aktarımının hem de tanecik içi difüzyonun etkisinin olduğunu anlaşılmıştır. Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonu verilerine yalancı ikinci mertebe uygulanmış; çalışılan parametre için regresyon katsayılarının 1’e çok yakın olması ve deneysel ve hesaplanan  $q_d$  değerleri birbirine yakın bulunmuştur.

- Bakır(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyonu için serberst enerji değişimi( $\Delta G^{\circ}$ ), entalpi( $\Delta H^{\circ}$ ) ve entropi değişimi( $\Delta S^{\circ}$ ) gibi önemli termodinamik parametreler belirlenmiş biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

- Cu(II)’nin biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’nın SEM görüntüleri alınarak Cu(II) iyonlarının biyosorplandığı gözlemlendi. Bu sonuç her iki algin FTIR analizi yapılarak desteklendi. Cu(II)’nin biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası her iki algin FTIR spektrumları alınarak yapıdaki fonksiyonel grupların dalga boyu absorbanlarında ve şiddetlerinde değişimler olduğu belirlendi. Bu değişiminde Cu(II) iyonlarının *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorplandığı sonucuna varıldı.

- Biyosorpsiyona etkisi olduğu düşünülen aljinatın her iki alg türünden ekstrakte edilerek biyosorplama kapasiteleriyle karşılaştırıldı. Cu(II) biyosorplama kapasitesi 31.75 mg/g olan *D.dichotoma*’dan 0,201 g aljinat/g alg elde edilirken 23.10 mg/g biyosorplama kapasitesine sahip *P.pavonia*’ dan ise 0,1086 g aljinat/g alg elde edildi. Her iki algin de Cu(II) iyonlarını biyosorplama kapasiteleri karşılatırıldığında daha fazla biyosorplama kapasitesine sahip olan *D.dichotoma*’nın aljinat miktarının daha fazla olduğu belirlendi.

- *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’dan ekstrakte edilen aljinatların ve saf aljinatın FTIR spektrumları alındı. Aljinat yapısında bulunan fonksiyonel gruplar incelendi ve elde edilen aljinat ile saf aljinatın yapılarının benzer olduğu düşünüldü.

- Çalışmada bakır(II) *D.dichotoma* ve *P.pavonia*’ya biyosorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması açısından her iki alg türünün aljinat içeriği araştırılmıştır. Her iki alg türünden elde edilen aljinat numunelerini  $^1\text{H-NMR}$  analizi yapılmış; aljinatın yapısındaki M( manuronik asit) ve G(guluronik asit) bloklarının oranı *D.dichotoma* için 0.25 *P.pavonia* için 0,47 olarak elde edilmiştir. Aljinatın yapısındaki G bloklarının fazla olması biyosorpsiyon kapasitelerini etkilediği bu

bağlı olarak *D.dichotoma*'nın *P.pavonia*'ya göre yüksek giderim kapasitesine ulaştığı sonucuna varılmıştır.

- Biyosorpsiyon mekanizmasına hem dış kütle aktarımının hem de tanecik iç difüzyonun etkisinin olması nedeniyle ekstrakte edilen aljinaların Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılarak daha iyi bir giderim sağlanabilir.

- Bakır(II)'nin *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'ya tek kademeli kesikli bir sistemde biyosorpsiyon çalışmalarında ulaşılan biyosorpsiyon kapasitelerini artırmak için sürekli bir sistemde kademeli bir arıtma denenebilir.

- *D.dichotoma* ve *P.pavonia*'nın yılın farklı dönemlerinde hasat edilerek değişen aljinat içeriği araştırılabilir ve alglerdeki aljinat içeriğinin yüksek olduğu dönemlerde algler hasat edilerek Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu daha etkin hale getirilebilir.

- Alıcı ortamlarda bol miktarda üreyerek biyolojik kirlilik unsuru olabilen alglerin tekstil atık sularında bulunan ve kimyasal kirlilik olan ağır metallerin gideriminde kullanılması proses ekonomisi açısından önemlidir. Çalışılan her iki algin de çok fazla giderim yapmamasına karşın çok kısa sürede adsorplama yapması, tasarlanabilecek artıma sistemlerinde avantaj sağlayabilir. Ayrıca bir kirlilik ile diğer bir kirliliğin giderilmesi açısından çalışmanın sonuçlarının çevre kirliliği ve kontrolüne katkısı büyük olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Bahadır, T., “Endüstriyel atık sulardan biyosorpsiyonla kurşun gideriminin incelenmesi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2005).
- [2] Yılmaz, P., “Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).
- [3] Özer A., Akkaya G., Turabik M., “The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: the application of nonlinear regression analysis to dye biosorption” , Chemical Engineering Journal, Environmental Chemical Engineering, 112: 181-190, (2005).
- [4] Dönmez, G.C., Aksu, Z., Öztürk, Kutsal, T., “A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae”, Process Biochemistry, 34: 885–892, (1999).
- [5] Özer A., Gürbüz G., Çalimli A., Körbahti B.K. “ Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM) ”, Chemical Engineering Journal, 146: 377-387, (2009).
- [6] Volesky B. and Vieira R.H.S.F., “Biosorption: a solution to pollution”, Internal Microbiology 3: 17-24, (2000).
- [7] Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A., “Biosorption with algae”, A statistical review. Crit. Rev. Biotechnol., 26: 223-235, (2006).
- [8] Davis T.A, Volesky B., Mucci A., “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae”, Water Res., 37: 4311-4330, (2003).
- [9] Davis T. A., Llanes F., Volesky B., Mucci A., “Metal Selectivity of *Sargassum spp.* and Their Alginates in Relation to Their  $\alpha$ -L-Guluronic Acid Content and Conformation”, Environmental science technology, 37(2): 261-267, (2003).
- [10] Tan A., “ Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi”, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [11] Demiröz K., “HAD(Hesaplamalı akışkanlar dinamiği) Bilgisayar Modellemesi Kullanılarak Anoksik Tank Hidroliğinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [12] Samsunlu, A., “Atık Suların Arıtılması”, Birsen Yayınevi, 647 s. (2006)

- [13] Akçelik Ö., “Ağır metallerin *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması ile biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (2008).
- [14] Sağ Y., Açıklı Ü., Aksu Z., Kutsal T., “İkili Metal Karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. Vulgaris*’e Yarışmalı Biyosorpsiyonu”, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 22: 145-150, (1998).
- [15] Schiewer S., Balaria A., “Biosorption of  $Pb^{2+}$  by original and protonated citrus peels: Equilibrium kinetics, and mechanism”, Chemical Engineering Journal, 146: 211–219, (2009).
- [16] Sağlam N. and Cihangir N., “Ağır Metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları” Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 11: 157-161, (1995).
- [17] Özer A., “ Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii Kütz*’e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269 s, (1994).
- [18] Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
- [19] Özvardarlı, A., “Çevre biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonun yeri”, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [20] Ünal, D., “Metallerin aljinat bilyelerine adsorplanma mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesi”, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [21] Abu Al-Rub F.A., El-Naas M.H., Benyahia F., Ashour I., “ Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells”, Process Biochemistry, 39(11): 1767–177, (2004).
- [22] Beyhan, A., “Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması”, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2003).
- [23] Karaboyacı, M., “Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2010).
- [24] Wan Ngah W.S., Fatinathan S., “Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads”, Chemical Engineering Journal, 143(1–3): 62–72, (2008).

- [25] Ghoreishi S. M., Haghighi R., “ Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent”, *Chemical Engineering Journal*, 95: 163-152, (2003).
- [26] Allen, S.J., Gan Q, Matthews R., Johnson P.A., “ Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kuzdu”, *Bioresour Technol.*, 88(2): 143-52, (2003).
- [27] Aksu, Z., Kabasakal, E., “Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon”, *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 40(4): 545-570, (2005).
- [28] Volesky B. and Holan Z.R., “Biosorption of Heavy Metals”, *Biotechnology Progress*, 11(3): 235-250, (1995).
- [29] Akkaya, G., “ Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyasının *Dicrenealla varia*’ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Araştırılması”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Yüksek Lisans Tezi, 93, (2005).
- [30] Zafar, M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A., “ Biosorption of nickel from protonated rice bran”, *Journal of Hazardous Materials* 143: 478-485, (2007).
- [31] Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M.J.N., “Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 238: 51-58, (2004).
- [32] Elmacı A., Yonar T., Özengin N., Türkoglu H., “Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara sp.*, *Cladophora sp.* ve *Chlorella sp.* Türleriyle Biyosorpsiyonun Araştırılması”, *Ekoloji*, 55: 24-31, (2005).
- [33] Zogorski JS, Faust SD, Haas J.H., “The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon”, *J. Coll Interf Sci*, 55: 329-341, (1976).
- [34] Ho YS., Wase D., Forster CF., “Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat”, *Environ Technol*, 17:71-7,(1996).
- [35] Al Duri B., Adsorption modelling and mass transfer. In: McKay G, editor. “Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters”, CRC Press, 133-72, (1996).
- [36] Garg V.K., Amita M., Kumar R., Gupta R., “ Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste”, *Dyes and Pigments*, 63: 243-250, (2004).
- [37] Johnson A., “ The Theory of Coloration of Textiles”, *Society of Dyers and*



Colourists, England, 208 s., (1989).

- [38] Singh T.S. and Pant K. K., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina”, *Separation and Purification Technology*, 36: 139-147, (2004).
- [39] Bhattacharyya K.G., Sharma A., “Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder”, *Dye and Pigments*, 65: 51-59, (2005).
- [40] Pahlavanzadeh H., Keshtkar A.R., Safdari J., Abadi Z., “Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 175: 304–310, (2010).
- [41] Gupta V.K., Rastogi A., “Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 152: 407–414, (2008).
- [42] Fan T., Liu Y., Feng B., Zeng G., Yang C., Zhou M., Zhou H., Tan Z. and Wang X., “Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics”, *Journal of Hazardous Materials* 160: 655–661, (2008).
- [43] Sarı A., Tuzen M., “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass”, *Journal of Hazardous Materials*, 171: 973–979, (2009).
- [44] Vijayaraghavan K. and Yun Y.S., “Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.”, *Dyes and Pigments*, 76: 726-732, (2008).
- [45] Gupta V.K., Rastogi A., “Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase”, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 759–766, (2008).
- [46] Mohan S.V., Rao N. C., Prasad K. K., Karthiyekan J., “Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 Azo Dye Effluents Using *Spirogyra* Species”, *Waste Management*, 22: 575-82, (2002).
- [47] Basibuyuk M., Forters C. F., “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”, *Process Biochem*, 38: 1311-6, (2003).
- [48] Prigione V., Varese G.C., Casieri L., Marchisio V.F., “Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses”, *Bioresource Technology*, 99: 3559–3567, (2008).

- [49] Özer A., Özer D., “Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats”, *Journal of Hazardous Materials*, B100: 219–229, (2003).
- [50] Kong S., Yange D.R., Johnstone D.L., Peterson J.N., Brouns T.M., “Competing ion effect on chromium adsorption with fresh and starved subsurface bacterial consortium” , *Biotechnology Letters*, 15-1: 87-92, (1993).
- [51] Güner H., Aysel V., “Tohumuz Bitkiler Sistematiği Cilt I, Algler”, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova İzmir, 251 s., (1999).
- [52] Karamanoğlu K., “FARMASÖTİK BOTANİK”, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, (1977).
- [53] Taşkın E., Öztürk M., “Kahverengi alglerin (phaeophyceae) taksonomisi Türkiye’deki türlerinin değerlendirilmesi”, *Ulusal Su Günleri Bildiri Özeti*, Trabzon, (2005).
- [54] Kodalak N., “Sinop kıyılarındaki “*cystoseira barbata*” deniz yosunundan alginat üretimi üzerine bir araştırma”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, (2008).
- [55] Andriamanantoanina H., Rinaudo M., “Characterization of the alginates from five madagascan brown algae”, *Carbohydrate Polymers* 82: 555–560, (2010).
- [56] Torres M.R., Sousa A.P.A., Filho E.A.T.S., Dirce F. Melo D.F., Feitosa J.P.A., Paula R.C.M., Lima M.G.S. “Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil”, *Carbohydrate Research*, 342,(14): 2067–2074, (2007).
- [57] Mautner H.G., “The Chemistry of Brown Algae” *University of California College of Pharmacy, San Francisco, Economic Botany*, 8(2): 174-192, (1954).
- [58] Rinaudo, M., “Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials”, *Polymer International*, 57(3): 397–430, (2008).
- [59] Rioux, L.E., Turgeon S.L. and Beaulieu M., “Characterization of polysaccharides extracted from brown seaweeds”, *Carbohydrate Polymers* 69: 530–537, (2007).
- [60] Draget, K.I., Taylor, C., “Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications” *Food Hydrocolloids* 25 : 251–256, (2011).

- [61] Hernández-Carmona, G., McHugh D.J., Arvizu-Higuera D.L. and Rodríguez-Montesinos Y.E., “Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate”, *Journal of Applied Phycology*, 10(6): 507-513, (1998).
- [62] Zhen C., Ma W., Han M., “Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*)”. Application of isotherm and kinetic models. *Journal of hazardous material*, 155(1-2): 327-333, (2008).
- [63] Kaewsarn P., “Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina sp.*”, *Chemosphere* 47: 1081–1085, (2002).
- [64] Sheng P.X., Ting Y.P., Chen J.P., Hong L., “Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1): 131-141, (2004).
- [65] Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., “Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*”, *J. Hazard Mater.* , 158(2-3): 316-23, (2008).
- [66] Freitas O., Delerue-Matos C., Boaventura R., “Optimization of Cu(II) biosorption onto *Ascophyllum nodosum* by factorial design methodology”, *J Hazard Mater.* 167(1-3): 449-54, (2009).
- [67] Abu Al-Rub, F., Ashour, I., El-Naas, M. ve Benyahia, F., “ Adsorption of Nickel on Immobilized Algal Biomass”, *The Fourth Annual U.A.E, University Research Conference* , 17-20, (2002).
- [68] Pasavant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S, Marhaba T.F., “Biosorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*”, *Bioresour. Technol.*, 97: 2321-2329, (2006).
- [69] Göksungur Y., Üren S., Ulgar G., “Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker’s Yeast Biomass”, *Turk J Biol.*, 27: 23-29, (2003).
- [70] Olgunoğlu M.P., “ İskenderun körfezi kıyısındaki bazı makro alg türleri ve çökeline ağır metal birikimlerinin mevsimsel değişimi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, (2008).
- [71] Wikipedia, the free encyclopedia, “Dictyotales”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Dictyotales> (05.05.2011).

- [72] Özer A., Özer D., Ekiz H.I., “The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata* ”, Adsorption, 10: 317-326, (2004).
- [73] Salomonsen T., Jensen H.M., Larsen F.H., Steuernagel S., Engelsens S.B., “Alginate monomer composition studied by solution- and solid-state NMR – A comparative chemometric study”, Food Hydrocolloids, 23:1579–1586, (2009).
- [74] Freita O., Delerue-Matos C., Boaventura R., “Optimization of Cu(II) biosorption onto *Ascophyllum nodosum* by factorial design methodology”, Journal of Hazardous Materials, 167(1-3): 449-454, (2009).
- [75] Sheng P.X., Wee K.H., Ting Y.P., Chen J.P., “Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass”, Chemical Engineering Journal, 136: 156-163, (2008).
- [76] Sag Y., Kutsal T., “Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*”, Biochemical Engineering Journal, 6(2): 145-151, (2000).
- [77] Ho Y.S., Wang C.C., “Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern” Process Biochemistry 39: 759–763, (2004).
- [78] Ho Y.S., McKay G., “ Pseudo-second order model for sorption processes”, Process Biochemistry, 34: 451–465, (1999).
- [79] Sutherland C., Chintanapalli V., “A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*”, International Research Journal of Plant Science, 1(4): 107-117, (2010).
- [80] Wu F.C., Tseng R.L. and Juang R.S., “Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on *chitosan*” Wat.Res., 35(3): 613-618, (2001).
- [81] Malik P.K., “ Use of activated carbons prepared from sawdust and rice husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36”, Dyes and Pigments, 56(3): 239-249, (2003).
- [82] Özer A., “Application of pseudo second order kinetic model to lead(II) biosorption on *Schizomeris leibleinii*”, Fresenius Environmental Bulletin, 12(10): 1239-1245, (2003).
- [83] Pereira L., Sousa A., Coelho H., Amado A.M., Ribeiro-Calro P.J.A., “Use of FTIR, FT-Raman and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy for identification of some seaweed Phycocolloids”. Biomol. Eng. 20: 223–228, (2003).
- [84] Rinaudo M., Seaweed polysaccharides. In: Kalmerling JP (ed),

“Comprehensive glycoscience from chemistry to systems biology”, Elsevier, London, 2: 691–735, (2007).

- [85] Draget KI, Smidsrød O, Skjåk-Bræk G , “Alginates from Algae”. In: De Baets S, Vandamme EJ, Steinbuchel A (eds) Biopolymers, Polysaccharides II. Wiley, Weinheim, Germany, 6: 215–244, (2002).
- [86] Davis T.A., Volesky B., Mucci A., “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae”, Water Research 37: 4311– 4330, (2003).