

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

BAZI AĞIR METALLERİN
CYTOSEIRA BARBATA* (PHAEOPHYCEAE), *CAULERPA
RACEMOSA* (CHLOROPHYCEAE), *GRACILARIA VERRUCOSA
(FLORIDEOPHYCEAE) VE *SPIRULINA PLATENSIS*
(CYANOPHYCEAE) TÜRLERİNDE BİYOSORBSİYONU

Yeliz CİRİK

Su Ürünleri Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 15/07/2011

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Yeşim BÜYÜKATEŞ

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

YELİZ CİRİK tarafından DOÇ. DR. YEŞİM BÜYÜKATEŞ yönetiminde hazırlanan “BAZI AĞIR METALLERİN *CYTOSEIRA BARBATA* (PHAEOPHYCEAE), *CAULERPA RACEMOSA* (CHLOROPHYCEAE), *GRACILARIA VERRUCOSA* (FLORIDEOPHYCEAE) VE *SPIRULINA PLATENSIS* (CYANOPHYCEAE) TÜRLERİNDE BİYOSORBSİYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yeşim BÜYÜKATEŞ

Danışman

Prof. Dr. Melek MERDİVAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Tolga GÖKSAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. İlknur AK

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 15/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu doktora tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2009/42 ve 2010/136 no’lu projelerle desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Yeliz CİRİK

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerinden yararlandıđım danıőmanım Sayın Doç. Dr. Yeőim BŪYŪKATEŐ'e sabrı ve anlayıőı için, bana ilk bilimsel alıőma Őevkini kazandıran ve o gűnden beri desteđini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Melek MERDİVAN'a, deđerli fikir ve katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Tolga GÖKSAN'a, tezin her aőamasında verdiđi katkı ve yardımlardan dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. İlknur AK'a, jűri űyem Sayın Prof. Dr. Műrűvvet YURDAKOÇ'a, laboratuvar analizlerinde yardımcı olan Dokuz Eylűl űniversitesi'nden Araő. Gör. Mine ANTEP'e ve Araő. Gör. Aylin ALTINIŐIK'a, beni sűrekli destekleyen ve her zaman yanımda olan aileme, anneme ve Sayın Altan OR'a teőekkűrlerimi sunarım.

Yeliz CİRİK

SİMGELER VE KISALTMALAR

mg	Miligram
g	Gram
dk	Dakika
q_e	Adsorblanan madde miktarı
C_e	Dengedeki çözeltide, adsorblanmadan kalan madde derişimi
C_m	Maksimum adsorbsiyon kapasitesi
a_L	Adsorbsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti
R_L	Ayırma faktörü (Langmuir izotermi için)
R_F	Ayırma faktörü (Freundlich izotermi için)
K_f	Adsorbsiyon kapasitesi
n_f	Freundlich izoterm sabiti
l	Litre
K	Kelvin
°C	Santigrat derece
M	Molar
ml	Mililitre
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
%	Yüzde
<	Küçük
>	Büyük
cm	Santimetre
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometre
AAS	Atomik adsorbsiyon spektrometresi
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit

NaOH

Sodyum hidroksit

ÖZET

BAZI AĞIR METALLERİN *CYSTOSEIRA BARBATA* (PHAEOPHYCEAE), *CAULERPA RACEMOSA* (CHLOROPHYCEAE), *GRACILARIA VERRUCOSA* (FLORIDEOPHYCEAE) VE *SPIRULINA PLATENSIS* (CYANOPHYCEAE) TÜRLERİNDE BİYOSORBSİYONU

Yeliz CİRİK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Su Ürünleri Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman : Doç. Dr. Yeşim BÜYÜKATEŞ

15/07/2011, 80

Tez çalışmasında, dört farklı alg türünde, *Cystoseira barbata* (Phaeophyceae), *Caulerpa racemosa* (Chlorophyceae), *Gracilaria verrucosa* (Florideophyceae) ve *Spirulina platensis* (Cyanophyceae), beş farklı ağır metal çözeltisinin, Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II), biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, modifikasyonun, pH'ın, sürenin, derişimin ve karışım metal çözeltilerinin biyosorbsiyon üzerine etkileri incelenmiş, yüklenen metal çözeltilerinin farklı kimyasallarla geri alım çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan modifikasyon işleminin *C. barbata*'da Cd (II) ve Co (II) iyonlarında, *C. racemosa*'da ise Cu (II), Cd (II) ve Co (II) iyonlarında tutunma oranını arttırdığı görülmüştür. Biyosorbsiyon kapasitesinin, çözeltilinin pH'ına bağlı olarak değiştiği, asidik ortamda ağır metal iyonlarının daha fazla tutunduğu gözlenmiştir (*S. platensis*'de Pb (II) iyonu dışında). Kullanılan alg ve metal iyonu türüne göre, adsorbsiyon denge süresinin de değiştiği saptanmıştır. Yapılan Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde, seçilen metallerin biyokütleyle tutunma şekillerinin (fiziksel – kimyasal) alge göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, yapılan farklı derişimlerdeki metal karışım denemelerinde, metallerin yarıştırmalarına bakılmıştır. Ağır metal iyonlarının, karışım çözeltilerinde tutunma oranlarının değiştiği, genel anlamda, derişimin artmasıyla birlikte metallerin tutunma oranının azaldığı saptanmıştır. Adsorblanan metal iyonlarının, 0,1 M

HCl ve 0,1 M HNO₃ ile % 70'in üzerinde geri alındığı belirlenmiştir (*S. platensis*'de Pb (II) ve Co (II) iyonu hariç).

Algler, polisakkarit, protein ve yağ içermeleri nedeniyle, iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Ağır metal iyonlarının, alglerin hücre çeperlerindeki fonksiyonel gruplara bağlanması, alg ve ağır metal türüne göre de farklılık göstermektedir. Sonuç olarak, alglerin karakterizasyonu için yapılan FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi) analizleri, metallerin, alglerdeki fonksiyonel gruplardan genellikle - NH, - OH ve - CH bağına bağlandığını göstermiştir.

Bu çalışmada, seçilen alglerin ortamdaki ağır metalleri yüksek oranda tuttuğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; Cu, Cd, Zn, Pb ve Co ağır metallerinin gideriminde, *Cystoseira barbata*, *Caulerpa racemosa*, *Gracilaria verrucosa* ve *Spirulina platensis* alglerinin kullanılabilceği saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Biyosorbsiyon, ağır metal, *Cystoseira barbata*, *Caulerpa racemosa*, *Gracilaria verrucosa*, *Spirulina platensis*

ABSTRACT

**BIOSORPTION OF SOME HEAVY METALS BY *CYTOSEIRA BARBATA*
(PHAEOPHYCEAE), *CAULERPA RACEMOSA* (CHLOROPHYCEAE),
GRACILARIA VERRUCOSA (FLORIDEOPHYCEAE) AND *SPIRULINA*
PLATENSIS (CYANOPHYCEAE)**

Yeliz CİRİK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Fisheries PhD Thesis

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Yeşim BÜYÜKATEŞ

15/07/2011, 80

The biosorption of five different metal aqueous solutions of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) and Co (II) by four different algae, *Cystoseira barbata* (Phaeophyceae), *Caulerpa racemosa* (Chlorophyceae), *Gracilaria verrucosa* (Florideophyceae) and *Spirulina platensis* (Cyanophyceae), was investigated. In this study, the effects of biosorption conditions such as, modification, solution pH, contact time, initial metal concentration, mixed metal aqueous solution as well as, desorption by different chemicals were studied. According to the results of the experiment, the sorption capacity of *C. barbata* for Cd (II) and Co (II) and *C. racemosa* for Cu (II), Cd (II) and Co (II) was increased through modification. The biosorption capacity was depended on the solution's pH and heavy metal adsorption was more in acidic medium (except Pb (II) in *S. platensis*). The contact time was changed depending on the type of the algae and heavy metals. In this study, Freundlich and Langmuir isotherm models showed that, the selected metal biomass adsorption types (physical and chemical) changed depending on algae groups.

Competition of metal ions was investigated for different concentrations of metal solutions. It has been observed that the sorption rate of heavy metal ions was changed in mixed metal solutions, in general, with an increase in concentration, the rate of adsorption

decreased. The adsorbed metal could be desorbed effectively using 0,1 M HCl and 0,1 M HNO₃ by more than % 70 (except Pb (II) and Co (II) ions in *S. platensis*).

Algae have ion exchange features since they are comprised of polysaccharides, proteins and fatty acids. The connection of heavy metal ions through functional groups in the cell walls of algae varies depending on the species of algae and the type of the heavy metal. Consequently, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis used for the characterization of algae showed, metals were generally bound to the functional groups of algae through -NH, - OH and - CH.

In this study, the selected algae removed the selected heavy metals in aquatic environment with a high rate. Consequently, *Cystoseira barbata*, *Caulerpa racemosa*, *Gracilaria verrucosa* and *Spirulina platensis* can be used in the removal of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) and Co (II).

Keywords: Biosorption, heavy metal, *Cystoseira barbata*, *Caulerpa racemosa*, *Gracilaria verrucosa*, *Spirulina platensis*

İÇERİK

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Denemelerde Kullanılan Algler ve Özellikleri	12
3.1.1. <i>Spirulina platensis</i>	12
3.1.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	13
3.1.3. <i>Cystoseira barbata</i>	13
3.1.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	14
3.2. Kullanılan Alglerin Biyokütle Olarak Hazırlanması.....	14
3.2.1. Alglerin modifikasyonu	14
3.2.1.1. Ham grup.....	15
3.2.1.2. Gluter aldehit grubu.....	15
3.2.1.3. HCl grubu	15
3.2.1.4. H ₃ PO ₄ grubu	15
3.3. Denemelerde Kullanılan Ağır Metaller.....	15
3.3.1. Cu.....	16
3.3.2. Cd.....	16
3.3.3. Zn.....	16
3.3.4. Pb	17
3.3.5. Co	17
3.4. Kullanılan Kimyasallar	17
3.5. Kullanılan Cihazlar	17
3.6. Biyosorbsiyon Yöntemi.....	18
3.6.1. pH denemeleri	18
3.6.2. Süre denemeleri.....	18
3.6.3. Derişim denemeleri	19
3.6.3.1. Langmuir adsorbsiyon izotermi.....	19

3.6.3.2. Freundlich adsorbsiyon izotermi	20
3.6.4. Karışım denemeleri	20
3.6.5. Desorbsiyon denemeleri	21
3.7. FTIR Analizleri	21
3.8. İstatistiksel Analizler	21
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. Çalışma Eğrileri	22
4.2. pH Denemeleri	23
4.2.1. <i>Spirulina platensis</i>	24
4.2.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	25
4.2.3. <i>Cystoseira barbata</i>	29
4.2.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	32
4.3. Süre Denemeleri	36
4.3.1. <i>Spirulina platensis</i>	36
4.3.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	37
4.3.3. <i>Cystoseira barbata</i>	38
4.3.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	39
4.4. Derişim Denemeleri	40
4.4.1. <i>Spirulina platensis</i>	40
4.4.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	44
4.4.3. <i>Cystoseira barbata</i>	47
4.4.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	49
4.5. Karışım Denemeleri	56
4.5.1. <i>Spirulina platensis</i>	56
4.5.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	57
4.5.3. <i>Cystoseira barbata</i>	57
4.5.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	58
4.6. Geri Alım Denemeleri	59
4.6.1. <i>Spirulina platensis</i>	59
4.6.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	59
4.6.3. <i>Cystoseira barbata</i>	60
4.6.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	61
4.7. FTIR Analizleri	63
4.7.1. <i>Spirulina platensis</i>	64

4.7.2. <i>Gracilaria verrucosa</i>	65
4.7.3. <i>Cystoseira barbata</i>	66
4.7.4. <i>Caulerpa racemosa</i>	67
BÖLÜM 5-SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	73
Ekler.....	I
Çizelgeler.....	VII
Şekiller.....	VIII
Öz Geçmiş.....	XI

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Gelişme ve kalkınmaya paralel olarak evsel, tarımsal ve sanayi atıklarının bir kısmı sucul ortama ulaşarak kirlilik yaratmaktadır (Güven ve Öztürk, 2005). İnsan etkisi sonucu ortaya çıkarak su kullanımlarını kısıtlayan veya tamamen engelleyen, dolayısıyla ekolojik dengeleri bozan kalite değişimleri *su kirliliği* şeklinde tanımlanır. Su kirliliği kaynakları, organik maddeler, besleyici tuzlar, mikroorganizmalar, anorganik maddeler, askıdaki katı maddeler, deterjanlar, pestisitler, ağır metaller, radyoaktivite, yağlar- petrol ürünleri ve atık ısı olarak sınıflandırılmaktadır (Kocataş, 1994).

Kirletici kaynaklardan olan ağır metallerin sucul ekosisteme karışmasında etkili doğal kaynaklar; erozyon, derin denizlerin diplerindeki volkanik faaliyetler, orman yangınları gibi olaylardır. İnsan faaliyeti sonucunda oluşan ağır metal kirliliği; maden arama- çıkarma ve işleme faaliyetleri, endüstriyel, evsel, tarımsal atıklar olarak sınıflandırılmaktadır (Gökdemir, 2006).

Teknolojik aktivitelerin artması sonucu oluşan ağır metal kirliliği, besin zinciri içerisinde tehlikeli bir boyuta ulaşabilmektedir. Bunlar, metalik ve organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik olaylarla parçalanamaz ve metal iyonu sucul ortamdan yok olmaz (Gündüz, 1994). İnsan faaliyetlerinden kaynaklanan ağır metal kirliliğinin gideriminde, kimyasal çöktürme, koagülasyon, flokülasyon, iyon değişimi, ekstraksiyon, kompleks oluşturarak ayırma, biyolojik işlemler, elektro-kimyasal işlemler, membran işlemleri, adsorbsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Güçlü, 1999; Matheickal ve Yu, 1999; Kaewsarn, 2002).

Ağır metallerin giderimi için kullanılan bu yöntemler içerisinde *adsorbsiyon tekniğinin* kullanımı oldukça yaygındır. Adsorbsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin (atom, molekül ya da iyon), bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen ayırma işlemidir. Tutunan taneciklere adsorblanan madde, tutan katıya adsorbent (adsorblayıcı madde), tutunan taneciklerin yüzeyden geri alınımına da desorbsiyon olayı denir. Adsorbsiyon işlemi, adsorblanan madde yüzeyi ile çözünmüş haldeki taneciklerin arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.

Fiziksel adsorbsiyon; katı yüzey ile adsorblanan madde arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri etkisi ile oluşur. Oldukça hızlı gerçekleşen bu basamakta adsorbent ile

adsorblanan maddenin etkileşmesinden kısa bir süre sonra denge oluşur. İşlem tersinip olup, çok tabakalıdır. Adsorbsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla enerji açığa çıkar. Kimyasal adsorbsiyonda; adsorblanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel gruplar, kimyasal bağ ile bağlanır ve bu işlem tersinmez olup, tek tabakalıdır. Adsorbsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir. İyonik adsorbsiyonda ise, iyonlar, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunurlar. Burada adsorblanan madde ile adsorblayan maddenin iyonik güçleri önemli olup, yükleri eşit ise, yüzeye iyonik gücü daha küçük olan tutunur. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorbsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda ya da ard arda görülebilir (Sağ ve Kaya, 2000).

Adsorbsiyon olayına, ortam sıcaklığı, pH, adsorbentin ve adsorblanan maddenin başlangıç derişimi, karıştırma hızı gibi faktörler etki etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Adsorbsiyon denge reaksiyonuna benzer. Çözeltide bulunan belirli miktardaki adsorblayıcı madde ile adsorblanan madde etkileşime girdiğinde, adsorblanan maddenin çözeltideki derişimi, adsorblayıcı madde yüzeyinde dengeye gelene kadar azalır, adsorbsiyon dengesi kurulduktan sonra değişmez. Genel olarak adsorblanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorbsiyon izotermi (Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET) gibi) adı verilir (İleri ve ark., 1993).

Mikroorganizmalarla yapılan adsorbsiyon işlemi biyosorbsiyon olarak tanımlanır. Kullanılan canlılar, başta algler olmak üzere, mantarlar, bakteriler gibi mikroorganizmalardır (Figueira ve ark., 2000). Diğer maddelere göre saklaması ve taşınımı daha kolay olan alglerle ilk biyosorbsiyon denemeleri 1986 yılında Skowronski tarafından yapılmıştır. Çalışmada yeşil mikro alglerden olan *Stichococcus bacillaris*'in kadmiyum ile biyosorbsiyon özellikleri denenmiştir (Kratochvil ve ark.,1995; Pavasant ve ark., 2006).

Biyosorbsiyon yönteminin kullanımı, diğer yöntemlere göre daha ekonomik olması, artım süresinin kısa olması, yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin giderilebilmesi, organik - inorganik madde içermemesi, çevreye daha az zararlı olması nedeniyle son yıllarda yaygınlaşmıştır (Kratochvil ve Volesky, 1998; Yu ve ark., 1999a; Pagnanelli ve ark., 2000; Ahalya ve ark., 2003; Vijayaraghavan ve ark., 2005a; Pavasant ve ark., 2006; Apiratikul ve Pavasant, 2008). Biyosorbsiyon yönteminde kullanılan ve biyolojik materyallerden olan algler, hücre çeperlerindeki polisakkarit ve hücre içerisindeki protein

ve yağların varlığından kaynaklanan amino, hidroksil, karboksil ve sülfat gibi fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle yüksek metal bağlama kapasitelerine sahiptirler (Ariff ve ark., 1999; Vieira ve Volesky, 2010). Dolayısıyla, yüzey alım mekanizması, metalin hücre yüzeyindeki negatif yüklü bağlayıcı moleküllere bağlanmasıyla gerçekleşir. Bununla ilgili pek çok araştırma yapılmıştır (Holan ve Volesky, 1994; Volesky ve Holan, 1995; Matheickal ve Yu, 1999; Matheickal ve ark., 1999; Davis ve ark., 2003). Metallerin biyosorbsiyonunda, ortamın pH'ı da önemlidir (Apiratikul ve Pavasant, 2006). Asidik ortamlarda çözeltideki proton konsantrasyonu yüksek olur. Alglerin hücre yapısındaki bu gruplar (amino, karboksil ve sülfat gibi) düşük pH değerlerinde net olarak pozitifle yüklenirler ve hidrojen iyonu ile metal iyonlarının yarışması nedeniyle metallerin hücre yüzeyine tutunması daha az olur (Pavasant ve ark., 2006; Aksu ve Tezer, 2004). Yapılan çalışmalar, kullanılan mikroorganizmanın hücre tipinin ve içerdiği temel bileşenlerin metal adsorbsiyon mekanizmasını belirlediğini göstermektedir (Elmacı ve ark., 2005).

Ağır metallerin biyosorbent yüzeyine bağlanması, iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda, metal iyonları hücre yüzeyine temas eder ve arkasından yüzey adsorbsiyonu gerçekleşir. Bu adım, pasif taşınım olup oldukça hızlıdır (Pavasant ve ark., 2006). Yüzey adsorbsiyonunun, hücredeki amino, sülfonil, karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplar ile gerçekleştiği çeşitli araştırmalarda belirtilmiştir (Ting ve ark., 1991; Holan ve ark., 1993; Pavasant ve ark., 2006). Daha yavaş ve daha aktif olan ikinci adımda, metaller hücre zarının transport özelliğine bağlı olarak sitoplazmaya geçerek çözünmez form (mikrodepositler) şeklinde tutunurlar (Volesky ve ark., 1993; Holan ve ark., 1993; Sağlam ve Cihangir, 1995).

Bu çalışmanın amacı, kimyasal yöntemlere göre daha avantajlı olan biyosorbsiyon yöntemi kullanılarak, çevre için tehlike oluşturan bazı ağır metallerin sulu ortamdan giderilmesidir. Araştırmada, mavi-yeşil alglerden (Cyanophyceae) *Spirulina platensis* (Gamont) Geitler 1952, kırmızı alglerden (Rhodophyceae) *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss 1950, esmer alglerden (Phaeophyceae) *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh 1820 ve yeşil alglerden (Chlorophyceae) *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J. Agardh 1873 seçilmiştir. Ham ve modifiye edilmiş alglerin, farklı metal iyonlarıyla (bakır, kadmiyum, çinko, kurşun, kobalt) biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Biyosorbsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH ve süre belirlenmiş, metal derişiminin ve metal karışım çözeltilerinin etkileri araştırılarak, metallerin farklı kimyasallarla desorbsiyon çalışmaları yapılmıştır. *Spirulina platensis* ile ilgili daha önceden yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur

(Solisio ve ark., 2006; Doshi ve ark., 2007a; Doshi ve ark., 2007b; Şeker ve ark., 2008). Ancak bu çalışmada, denemelerde kullanılan sıcaklıklar ve elementler diğer çalışmalara göre farklılık göstermektedir. Ayrıca, bu araştırmada denenen yöntemle makro alglerden yayılcı bir tür olan *Caulerpa racemosa* için yeni bir kullanım ve değerlendirme alanının oluşturulması hedeflenmiştir. Seçilen diğer makro alg türleri ile bu alanda yapılan çalışmaların bulunmaması bu tez çalışmasını özgün kılmaktadır.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Alglerle yapılan araştırmalarda alglerin ağır metalleri tutma kapasitelerinin; pH değişimine, biyokütle türüne, biyokütle miktarına, metal iyon derişimine, sıcaklığa, süreye bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir (Hosea ve ark, 1986; Kaewsarn, 2002; Pavasant ve ark., 2006; Solisio ve ark., 2006; Gokhale ve ark., 2008; Gupta ve Rastogi, 2008; Solisio ve ark., 2008).

Mikro alglerle yapılan çalışmalarda, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* ve *Synechocystis* sp.'in kurutulmuş örneklerinde Cu (II), Ni (II) ve Cr (VI) iyonunun sulu çözeltilerden biyosorbsiyon özellikleri araştırılmıştır. Cu (II), Ni (II) ve Cr (VI) iyonunun optimum adsorbsiyon kapasitesinin pH değerlerinin sırasıyla 5,0, 4,5 ve 2,0 olduğu belirtilmiştir (Dönmez ve ark, 1999).

Diğer bir çalışmada, *Chlorella vulgaris*'in kesikli ekstraksiyon yöntemi ile Cd (II) biyosorbsiyonunun özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, sıcaklığın artmasına bağlı olarak konsantrasyon miktarının azaldığı tespit edilmiştir (Aksu, 2001).

Cr (VI) iyonunun *Dunaliella* I ve *Dunaliella* II türleri ile atık sulardan ayrılmasının araştırıldığı bir çalışmada, bu türlerin biyosorbsiyon kapasitelerinin pH'a bağlı olduğu gözlemlenmiştir. *Dunaliella* I ve *Dunaliella* II türünün Cr (VI) iyonunun biyosorbsiyon kapasitelerinin farklı olduğu bildirilmiştir (Dönmez ve Aksu 2002).

Farklı yüzey karakteristiğine sahip alglerin metal iyonlarının biyosorbsiyon kapasitelerinin araştırıldığı diğer bir çalışmada, *Oscillatoria limnetica*, *Anabaena spiroides*, *Eudorina elegans* ve *Chlorella vulgaris* olmak üzere 4 farklı alg türünün, Cu (II), Cd (II), Pb (II) iyonlarının biyosorbsiyon miktarları, Freundlich modeli kullanılarak belirlenmiştir. Seçilen dört alg türü için en yüksek biyosorbsiyon kapasitesi Pb(II)'de saptanmıştır (Tien, 2002).

Gupta ve Rastogi (2008), sulu çözeltilerde bulunan Pb (II) iyonunun giderilmesinde yeşil alglerden *Spirogyra* sp.'yi kullanmışlardır. Çalışmada, Pb (II) iyonunun en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin pH 5'de, 100 dk. etkileşim süresinde, 200 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, 140 mg metal/g olduğunu tespit etmişlerdir. Sıcaklık değişiminin adsorbsiyon miktarına etki ettiği belirtilmiştir. Buna ek olarak alglerin yüzey alanı değişimi BET (Brunauer-Teller adsorbsiyon izotermi), yüzey morfolojisinin değişimi ise SEM (taramalı elektron mikroskopisi) yöntemiyle gösterilmiştir. Hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimler FTIR (Fourier dönüşümlü İnfrared spektrometresi)

analizleriyle belirtilmiştir. Araştırma sonucunda, sulu çözeltilerden Pb (II) iyonunun giderilmesi için, *Spirogyra* sp.'nin etkili bir biyosorbent olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Chojnacka ve ark. (2005) *Spirulina* sp.'de Cr (III), Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının biyosorbisyon özelliklerini incelemişler, *Spirulina* sp.'nin bu üç iyon için, büyüme koşullarına bağlı olarak etkili bir biyosorbent olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan kinetik çalışmalarda, 5–10 dakika gibi oldukça kısa bir sürede dengeye ulaşıldığı saptanmıştır.

Solisio ve ark. (2006) *Spirulina platensis*'in kuru ve sulandırılmış biyokütlesinde Cu (II) iyonunun tutma kapasitesini araştırmışlardır. Kuru biyokütle, çözücü olarak kullanılmadan önce, oda koşullarında deiyonize su ile farklı sürelerde (24- 48- 72- 96 saat) 150 rpm hızda çalkalanmış ve yapılan işlemin Cu (II) iyonunun biyosorbisyon miktarını arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, sürenin farklı konsantrasyonlardaki *S. platensis* ve farklı derişimlerdeki Cu (II) iyonunun biyosorbisyon miktarı üzerine etkisi incelenmiş, biyokütle derişimi yüksek olduğunda bu iyonun daha fazla oranda tutulduğu saptanmıştır. Solisio ve ark. (2008) yaptıkları benzer bir çalışmada, *S. platensis*'de Cd (II) iyonunun biyosorbisyonunda farklı biyokütle derişimlerini (1-4 g/l) ve farklı metal konsantrasyonlarını (100-800 mg/l) araştırmışlardır. Bu araştırmacılar, biyokütle derişimi 2 g/l'ye kadar ve metal derişimi 100 ve 200 mg/l olduğunda % 98 oranında tutunma gerçekleştiğini saptamışlardır.

Spirulina sp.'de yaş ve kurutulmuş biyokütlenin Cd (II) iyonunun biosorbisyon özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada, her iki biyokütle türünün de, önemli ölçüde Cd (II) iyonlarını tuttuğu gözlenmiş, ancak yaş olan biyokütlenin (625mg/g), kurutulmuş olana (355 mg/g) göre daha fazla adsorblama kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, karboksilat, fosfat ve amin/amid gruplarının tutunmada etkili olduğu, IR (infrared spektrometresi) analizleri ile belirlenmiştir. SEM analizleri de biyosorbisyon verilerini desteklemiştir (Doshi ve ark., 2007a).

Doshi ve ark. (2007b) benzer başka bir denemede, kuru ve yaş *Spirulina* sp. kullanarak Cr (III), Ni (II), Cu (II) ve Cr (VI) iyonlarının biyosorbisyon özelliklerini incelemişlerdir. Biyosorbisyon mekanizmasının anlaşılması için *Spirulina* sp. farklı metal iyonları ile etkileşime sokulmuştur. Ni için, hem kurutulmuş hem de yaş *Spirulina* sp.'nin oldukça iyi bir biyosorbent olduğu görülmüştür. Kurutulmuş *Spirulina* sp. biyokütlesi için, Cu (II), Ni (II) ve Cr (III) iyonlarında kinetik denge 1.basamak, Cr (VI) iyonunda 2. basamak, yaş *Spirulina* sp. için tüm metallerde kinetik denge 2. basamak olduğu

bulunmuştur. IR analizlerindeki sonuçların, Doshi ve arkadaşları (2007a) ile benzerlik gösterdiği bildirilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde, biyokütle yüzeyinin metal bağlama sonrasında pürüzlendiği saptanmıştır.

Gokhale ve ark. (2008), *Spirulina platensis* ile *Chlorella vulgaris*'de Cr (VI) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini karşılaştırmışlardır. Bu algler için, hem doğrudan alg kültüründen biyokütle almışlar, hem de bu biyokütlerdeki β - karoten pigmentini uzaklaştırdıktan sonra denemeler yapmışlardır. β - karoten pigmentinin uzaklaştırılmış örneklerde biyosorbsiyon kapasitesinin, uzaklaştırılmamış örneklerdeki biyosorbsiyon kapasitesinden daha yüksek çıktığı saptanmıştır. Cr (VI) iyonu ilk 5 dakika içerisinde % 50 civarında adsorblanmış ve biyosorbsiyon kapasitesinin pH'ın azalmasıyla arttığı gözlemlenmiştir.

Şeker ve ark. (2008) *Spirulina platensis*'de , Ni (II), Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının biyosorbsiyon özelliklerini incelemiştir. Yapılan pH taramalarında (2-4-6) her üç iyon için de, % tutunmanın pH 6'da daha iyi olduğu belirlenmiştir. Farklı derişimlerde (10 mg/l, 50 mg/l, 100mg/l) birden fazla metal iyonu içeren çözeltilerde, metal iyonlarının % tutunma kapasitelerinde azalma olduğu saptanmıştır. Yapılan değerlendirmelere göre, *S. platensis*'in endüstriyel atık sulardan Pb (II), Cd (II) ve Ni (II) iyonlarının arıtılması için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Makro alglerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, Yu ve ark. (1999) *Ascophyllum nodosum*, *Lessonia flavicans*, *Laminaria japonica*, *Laminaria hyperbola*, *Ecklonia maxima*, *E.radiata*, *Durvillaea potatorum* gibi farklı deniz makro alglerinde Cd (II), Cu (II) ve Pb (II) ağır metal iyonlarının tutma kapasitelerini araştırmışlardır. Deneme sonucuna göre, seçilen türler arasında, Cd (II), Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının en yüksek tutma kapasitesi *D. potatorum*'da bulunmuştur.

Sargassum sp. biyokütlesinde Cd (II) iyonunun biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Yapılan değerlendirmelere göre, *Sargassum* sp.'nin atık sulardaki Cd (II) iyonunun giderilmesi için oldukça iyi bir alg olduğu saptanmıştır (Cruz ve ark., 2004).

Vijayaraghavan ve ark. (2005a), esmer alglerden *Turbinaria ornata* kullanarak sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun giderilmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, pH etkisini incelemiştirlerdir. Cu (II) iyonunun pH 6'da en yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Esmer alglerden *Cystoseira baccata*'da sulu çözeltideki Hg (II) iyonunun giderilmesi ile ilgili yapılan denemede, pH artışına paralel olarak metal adsorbsiyon kapasitesinin de

arttığı bildirilmiştir (Herrero ve ark., 2005). Lodeiro ve ark. (2006)'nın *Cystoseira baccata*'da, Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının giderilmesi için yaptıkları kinetik denemeler, metal alınımının çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Langmuir - Freundlich eşitliği, asit - baz titrasyonundaki protonun bağlanması ve metal izotermelerinin açıklanması için kullanılmış, karboksil grupların metal bağlama değişimleri FTIR analizleri ile saptanmıştır.

Yu ve Kaewsarn (1999), yaptıkları bir çalışmada *Durvillaea potatorum*'da Cu (II) ve Cd (II) iyonunun adsorbsiyon kapasitelerini incelemişler ve pH 5 civarında oldukça hızlı bir biçimde % 90 oranında tutunduğunu belirtmişlerdir. Yu ve Kaewsarn (2000), *D. potatorum* ile yaptıkları diğer bir çalışmada, sulu çözeltide bulunan Ni (II) iyonunun adsorbsiyon kapasitesini araştırmışlar, *D. potatorum*'un pH 6 civarında en yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar, biyosorbsiyon oranının 25 dakika içerisinde % 90'a ulaştığını saptamışlardır.

Yeşil makro alglerden *Ulva reticulata*'da Cu (II) iyonunun adsorbsiyon özelliklerinin araştırıldığı denemede, pH 5,5'de optimum değere ulaşıldığı bildirilmiştir. Farklı Cu (II) iyon konsantrasyonları için (250 mg/l'den 1000 mg/l'ye) farklı sürelerde (30 dk. ile 120 dk. arasında) biyosorbsiyon dengesine ulaşıldığı bildirilmiştir. Adsorblanan Cu (II) iyonunun geri alımı için, HCl, H₂SO₄, HNO₃ çözeltileri ile farklı derişimlerde hazırlanan CaCl₂ çözeltisi denenmiş, HCl'de hazırlanan 0,1 M CaCl₂ çözeltisinin geri alınımının en yüksek değerde olduğu saptanmıştır (Vijayaraghavan ve ark., 2004).

Pavasant ve ark. (2006), *Caulerpa lentillifera*'da Cu (II), Cd (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının biyosorbsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Düşük pH değerlerinde metallerin tutunma kapasitelerinin düşük çıkmasının nedenini çözeltideki protonların yüksek konsantrasyonuna ve alglerin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla, metal iyonların ve protonların rekabetine bağlamışlardır. Sonuçlar FTIR analizi ile değerlendirilmiştir. Biyosorbsiyon kapasiteleri arasında, Pb (II) > Cu (II) > Cd (II) > Zn (II) ilişkisi bulunmuştur. Alg büyüklüğünün adsorblama zamanına ve adsorblama kapasitesine etki edip etmediği incelendiğinde önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Caulerpa racemosa var.*cylindraea*'da bor elementinin biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, *C. racemosa* var.*cylindraea*'nın pH 7,5'de, 318 K sıcaklığında ve 2,5 saat etkileşim süresinde en yüksek biyosorbsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır (Bursali ve ark., 2009).

Zhou ve ark. (1998), esmer makro alglerden *Laminaria japonica* ve *Sargassum kjellmanianum*, mikro alglerden *Platymonas cordifolia*, *Nannochloropsis oculata*, *Chaetoceros minutissimus*, *Phaeodactylum tricornutum*, *Spirulina platensis* ile karşılaştırmalı çalışmış, Cu (II) ve Cd (II) iyonunun sorbsiyon ve desorbsiyon özelliklerini araştırmışlardır. *L. japonica*'nın ve *S. kjellmanianum*'un pH 6,7'de en yüksek sorbsiyon kapasitesine ulaştığı, Cd (II) iyonunu en yüksek oranda *S. platensis*'in adsorbladığı gözlenmiştir. Bunu *N. oculata*, *P. tricornutum*, *P. cordifolia* ve *C. minutissimus* izlediği belirtilmiştir. Makro alglerden metallerin geri alınımı için HCl ve EDTA çözeltileri kullanılmış ve % 99,5 oranında geri alınımlar sağlanmıştır.

Esmer (*Sargassum siliquosum*, *Sargassum baccularia*, *Padina tetrastomatica*), yeşil (*Chaetomorpha linium*) ve kırmızı alglerden (*Gracilaria changii*, *G. edulis*, *G. salicornia*) olmak üzere toplam yedi tür makro algde, sulu çözeltiden Cd (II) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, bu türlerin tümü için biyosorbsiyon kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir. Genel anlamda esmer alglerin Cd (II) iyonunun giderilmesinde daha başarılı olduğu belirtilmiştir. pH 5'de Cd (II) iyonunun en yüksek tutunma kapasitesinin esmer alglerden olan *S. baccularia* en yüksek değerde, kırmızı makro alglerden olan *G. salicornia* ise en düşük değerde olduğu bulunmuştur. Kinetik denemeler, Cd (II) iyonunun 30-40 dk içerisinde % 90 oranında tutunduğunu göstermiştir (Hashim ve Chu, 2004).

Vijayaraghavan ve ark. (2005b) yeşil (*Ulva reticulata*), esmer (*Turbinaria ornata*, *Sargassum ilicifolium* ve *S. wightii*) ve kırmızı (*Gracilaria edulis* ve *Gelidium* sp.) olmak üzere toplam 6 farklı alg türünde Ni (II) ve Co (II) iyonlarının biyosorbsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. pH değişimlerinin biyosorbsiyona etki ettiğini belirtmişler, pH'ın yükselmesiyle algin hücre çeperinde bulunan aljinattaki karboksil grubunun negatif yüklerle yüklendiğini ve adsorblanan metal miktarının arttığını saptamışlardır. Seçilen alg türleri içerisinde esmer alg olan *S. wightii*'nin en yüksek metal adsorblama kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Michalak ve ark. (2007), mikro alglerden (Cyanophytaea) *Spirulina* sp. ve yeşil makro alglerden *Pithophora varia* kullanarak Cr (III) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Cr (III) iyonu için, optimum koşullar olan, 20°C sıcaklıkta ve pH 5'de, biyosorbsiyon kapasitesinin *P. varia*'da daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Alglerin biyokütle olarak kullanımından önce hücre çeperi kalınlaştırılması gibi ön işlem uygulanan çalışmalar da mevcuttur. Burada amaç, çeşitli kimyasallarla çapraz bağlama yaparak alglerin adsorbsiyon kapasitelerini arttırmaktır (Rad ve ark., 2004).

Matheickal ve Yu (1999), *Durvillaea potatorum* ve *Ecklonia radiata* gibi esmer alglerde Pb (II) ve Cu (II) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini alglere ön işlem yaparak incelemişlerdir. Hem Pb (II) hem de Cu (II) iyonunun adsorbsiyon kapasitesi, seçilen algler içerisinde *D. potatorum*'da daha yüksek çıkmıştır. Ön işlem uygulanmış alglerde, ağır metallerin ilk 10 dakikada % 90 oranında tutunduğu saptanmıştır. Adsorbsiyon kapasitesinin pH'a bağlı olarak değiştiği, en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin pH 4,5'de olduğu gözlenmiştir. Kullanılan her iki biyosorbentinde de, sulu çözeltilerden Pb (II) ve Cu (II) iyonunun giderilmesinde etkili olduğu bildirilmiştir.

Hamdi (2000), 1 M'lık HCl ile ön işleme tabi tutulmuş üç farklı esmer alg (*Cystoseira trinode*, *Sargassum asperifolium*, *Turbinaria decurrens*) ile bir kırmızı algin (*Laurencia obtusa*) biyosorbsiyon özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, farklı alg grubunun, pH'a, ekstraksiyon süresine ve biyokütle konsantrasyonuna göre farklı davranış gösterdiğini belirtmiş ve metallerin oldukça hızlı bir şekilde (2 saat içerisinde) tutunduğunu bildirmiştir. Biyokütle miktarının artmasıyla, metallerin de sorbsiyon kapasitelerinin arttığı saptanmıştır.

Diğer bir çalışmada, *Sargassum* sp.'de adsorbsiyon kapasitesini arttırabilmek için gluter aldehit kullanarak çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Kullanılan metaller içerisinde en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin Cd (II)'de, en düşük kapasitenin ise Cu (II)'de olduğu belirtilmiştir (Valdman ve Leite, 2000).

Kaewsarn (2002), sulu çözeltide bulunan Cu (II) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini, ön işlem görmüş esmer deniz algi olan *Padina* sp.'de çalışmıştır. En yüksek biyosorbsiyon kapasitesinin pH 5 civarında olduğu, ilk 15 dk.'daki adsorbsiyon kapasitesinin ise % 90 olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, *Padina* sp.'nin atık sularındaki Cu (II) iyonunun giderilmesinde etkili bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini saptamıştır.

Kurutulmuş ve CaCl₂ ile ön işlem görmüş mavi-yeşil alglerden *Spirulina maxima* biyokütlesinde Pb (II) iyonu sorbsiyon ve desorbsiyon özelliklerinin incelendiği çalışmada, pH'a bağlı olarak biyosorbsiyon kapasitesinin değiştiği, her iki biyokütle için de en yüksek sorbsiyon kapasitesinin pH 5,5'de olduğu, 60 dakika içerisinde adsorblama işleminin tamamlandığı belirtilmiştir. Kuru biyokütlenin Pb (II) iyonunu tutma oranının % 84, ön

işlem görmüş biyokütlenin ise % 92 olduğu saptanmıştır. Biyokütle miktarının artmasıyla adsorblanan Pb (II) iyon oranının da arttığı, ancak adsorblanan Pb(II) iyon miktarının azaldığı belirtilmiştir. Adsorblanan Pb (II) iyonunun geri alınımı için, 0,1 M HNO₃, EDTA ve HCl çözeltileri kullanılmış, en fazla geri alınımlar her iki biyokütle için de HNO₃ ile gerçekleşmiştir (Gong ve ark., 2005).

Luo ve ark. (2006), esmer alglerden *Laminaria japonica*'da Fe (II) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini araştırdıkları çalışmada, *L. japonica*'ya epiklorohidrin ve potasyum permanganat ile kimyasal modifiye işlemi yapmışlardır. Çalışma sonucunda, epiklorohidrin ile modifiye edilen *L. japonica*'nın daha fazla adsorblama kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Bir başka araştırmada, *Laminaria japonica*'da Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) iyonlarının adsorbsiyon kapasitelerini arttırmak için saf su (DW) dışında epiklorohidrin (EC1 ve EC2), potasyum permanganat (PC) ve gluter aldehit kullanılmıştır (GA). Cd (II), Cu (II) ve Zn (II) iyonları için en yüksek adsorbsiyon kapasiteleri arasında EC1 > EC2 > PC > DW > GA ilişkisi bulunmuştur. Ni(II) iyonunda kullanılan bütün bu sorbentler içerisinde adsorbsiyon kapasiteleri arasında pek fark olmadığı gözlenmiştir. Yapılan pH denemelerinde, optimum pH değerinin seçilen dört element için ortalama 4,3 ile 6,5 arasında değiştiği saptanmıştır (Liu ve ark., 2009).

Basha ve ark. (2008), çapraz bağlama ve oksidasyon gibi farklı ön işlemlerle modifiye edilen esmer alglerden *Cystoseira indica*'da Cr (VI) iyonunun biyosorbsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Cr (VI) iyonunun 2 saat içerisinde dengeye gelerek adsorbsiyon kapasitesinin pH'a bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir. En yüksek adsorbsiyon kapasitesinin pH 3,0'da olduğunu, farklı ön işlemlerin metal bağlama kapasitesine etki ettiğini ve en iyi tutunmanın epiklorohidrin ile olduğunu saptamışlardır.

Naddafi ve Saeedi (2009), sulu çözeltilerde bulunan Cu (II) iyonlarının biyosorbsiyon özelliklerini *Cystoseira myrica* kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, *C. myrica*'nın normal ve protonlanmış hali olmak üzere iki tip biyosorbente kesikli ekstraksiyon yöntemi uygulamışlardır. Kinetik denemelerde, özellikle protonlanmış *C. myrica*'nın Cu (II) iyonlarını tutma kapasitesinin daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir. pH için optimum koşulun 5,5 ve yapılan Langmuir modeline göre, normal *C. myrica*'da Cu (II) iyonunun tutma kapasitesinin protonlanmış *C. myrica*'ya göre daha yüksek olduğu bulunmuştur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında üç farklı makro alg (*Gracilaria verrucosa*, *Cystoseira barbata*, *Caulerpa racemosa*) ve bir mikro alg türü (*Spirulina platensis*) çalışma materyali olarak seçilmiş olup, alglerin kesikli ekstraksiyon yöntemine göre ağır metal ekstraksiyonu yapılmıştır. Yedi bölümde gerçekleştirilen çalışmanın ilk bölümünde, seçilen makro alglere farklı kimyasallarla modifikasyon işlemi uygulanmıştır. İkinci bölümünde ise, kullanılan alglerin (ham ve/veya modifiye edilmiş) pH'a bağlı olarak ağır metalleri tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Denemelerin üçüncü bölümde, sürenin ağır metallerin tutunma kapasitelerine etkisi incelenmiş olup, dördüncü bölümde, metal derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. Beşinci bölümde, farklı derişimlerdeki metal karışım çözeltilerindeki metallerin yarıştırlmasına bakılmış olup, altıncı bölümde ise, tutunan metallerin farklı kimyasallarla geri alımı incelenmiştir. Yedinci ve son bölümde ise, alglerin karakterizasyonu için FTIR analizleri yapılmıştır.

3.1. Denemelerde Kullanılan Algler ve Özellikleri

Tez kapsamında dört farklı alg grubundan örnekler seçilmiştir. Kullanılan alglerin sınıflandırılması çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1. Denemelerde kullanılan alglerin sınıflandırılması (<http://www.algaebase.org>; Cirik ve Cirik, 2004)

	<i>Spirulina platensis</i>	<i>Gracilaria verrucosa</i>	<i>Cystoseira barbata</i>	<i>Caulerpa racemosa</i>
Divisio	Cyanophyta	Rhodophyta	Heterokontophyta	Chlorophyta
Classis	Cyanophyceae	Florideophyceae	Phaeophyceae	Chlorophyceae
Ordo	Nostocales	Gigartinales	Fucales	Caulerpales
Familia	Oscillatoriaceae	Gracilariaceae	Sargassaceae	Caulerpaceae

3.1.1. *Spirulina platensis*

Mavi-yeşil algler olarak adlandırılan Cyanaophyceae sınıfına ait algler, basit hücreli olabildikleri gibi gelişmiş tallus yapısında da olabilirler. İpliksi bir yapıya sahip olan *Spirulina platensis*, prokaryotik bir organizma olup, pigment maddesi olarak klorofil a, karatenoid, C-fikosiyenin, C-fikoeritrin ve allofikosiyenin içermektedir. Hücrenin dış kısmında, musilaj tabakası ve bunun dışında da pektin bileşiminde hücre çeperi bulunur.

Yüksek oranda protein, vitamin, mineral, ve polisakkarit içermeleri nedeniyle, pek çok ülkede besin takviyesi olarak kullanılmaktadır. Karbonat veya bikarbonat içeren, pH'ı yüksek, tropikal ve yarı tropikal sularda dağılım göstermektedirler (Dalay ve ark., 2001; Kuru ve Cirik, 2003; Işık ve ark., 2006; Göksan ve ark., 2007).

3.1.2. *Gracilaria verrucosa*

Rhodophyceae sınıfı alglerin büyük bir kısmı, makroskobik deniz alglerinden oluşur. Başlıca denizlerde dağılım göstermelerine karşın az da olsa tatlı sularda da bu grubun temsilcilerine rastlanılmaktadır. Ökaryotik hücreleri bir veya birden fazla çekirdek taşımaktadır. Türlerin boyutları birkaç milimetre ile desimetre arasında değişim göstermekte olup, çok büyük türlere rastlanılmaz. Renkleri pembeden koyu kırmızıya kadar, kırmızının çeşitli tonlarında olabilir. Hücre çeperi çeşitli miktarlarda bulunan musilaj maddeler (mannan, ksilan, galaktan, agar agar, karragen), pektik ve selüloz karışımlarından oluşmaktadır. Çeperlerinin çok hızlı bir biçimde jel haline dönüşebilmesi nedeniyle hidrokolooidlerin eldesinde bu alglerden yararlanır. Ayrıca, kalkerli kırmızı algler grubundaki pek çok tür hücre çeperindeki CaCO₃'ü kalsit şeklinde depo edebilmektedir. Gigartinales takımında bulunan yosunlardan agar-agar, karragen gibi çok çeşitli alanlarda kullanılan endüstriyel maddeler elde edildiği için, bu yosunların ekonomik önemi büyüktür (Cirik ve Cirik, 2004).

Ökaryotik organizma olan *Gracilaria verrucosa*, çeşitli renklerde pigment maddeleri içerir. Bunlardan R-fikoeritrin ve R-fikosiyenin klorofil a ve d'nin yeşil renklerini örterek alge çeşitli tonlarda kırmızı rengi vermektedir. Çeperlerinde agar agar içermesi nedeni ile ekonomik öneme sahip olan *G. verrucosa*'nın tallusu dik, yuvarlak ya da basık gövdeli olup çatalı ya da her yöne dallanma göstermektedir. Tek yıllık olan *Gracilaria* türleri kaya ve kaya çatlakları üzerinde gelişse bile dalyan gibi kumlu alanları tercih eder. İzmir ve İzmit Körfezleri başta olmak üzere Akdeniz, Ege Denizi ve Marmara'da dağılım göstermektedir (Ak ve Cirik, 2004).

3.1.3. *Cystoseira barbata*

Phaeophyceae sınıfında bulunan alglerin büyük çoğunluğuna denizlerde rastlanır. Tür sayısı açısından kırmızı alglere oranla daha azdır. Hücre çeperi selüloz yönünden fakir, aljinik asit gibi pektik maddeler yönünden zengindir. Ekonomide geniş kullanım alanına sahip olan bu sınıf alglerin hücreleri genellikle tek çekirdeklidir.

Ökaryotik organizma olan *Cystoseira barbata* pigment maddesi olarak klorofil a, c ve çeşitli karatenoidler içermektedir. Hücre çeperlerinden aljinat, fukoidan, laminarin, mannitol gibi polisakkaritler elde edilmesi nedeni ile ekonomik öneme sahiptir. Çok yıllık alglerden olup, tallusun yalnızca bir kısmı dik olarak gelişir. Tallus gelişimi ve dallanması dip kesimlerde zayıf olup, dallanma şekilleriyle yüksek bitkilerdeki bodur ağaçları andırır. Deniz çalısı olarak da isimlendirilen bu alg, soğuk ve ılıman denizlerin infralittoral zona ait kayalık kıyılarında dağılım göstermektedir (Cirik ve Cirik, 2004).

3.1.4. *Caulerpa racemosa*

Bryopsidophyceae sınıfında bulunan algler, kloroplastları ve içerdikleri pigment maddeleri yönünden diğer alg gruplarından ayrılmaktadır. Mikroskopik bireyleri olduğu gibi çok gelişmiş tallus yapısı gösteren makroskopik türleri de çoktur. Bu grup denizel yosunlar, sifon yapısı ve çok çekirdekli bölmeleri ile tanınmaktadır. Bu sınıf içindeki çeşitli takımlarda, tallusun büyük farklılaşmalar gösterdiği görülür (Wang ve Chen, 2009).

Sucul ortamda rakiplerinin bulunmaması nedeni ile, yabancı yayılcı algler sınıfında değerlendirilen *Caulerpa racemosa*, ökaryotik bir organizmadır. Pigment maddesi olarak, klorofil a ve b'nin yanında, yüksek bitkilerdeki gibi β -karoten ve ksantofil içermektedir. Hücreler arası dolgu maddesi ksilan ve manandır. Çok yıllık bir alg olup, tallusun bir kısmı yatay gelişerek tutunma yüzeyine rhizoid adı verilen köksü yapılar ile tutunur. Süveyş kanalı yoluyla Akdeniz'e girmiş ve Bozcaada kıyılarına kadar yayılım göstermiş bir türdür (Cirik ve Cirik, 2004; Cirik ve ark. 2001).

3.2. Kullanılan Alglerin Biyokütle Olarak Hazırlanması

Mavi-yeşil alglerden olan *Spirulina platensis* Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Plankton stok biriminden temin edilmiştir. Zarrouk ortamında yetiştirilen *S. platensis* su ile yıkanmış, 30°C' de kurutma fırınında kurutulmuş ve öğütücü ile homojenize edilmiştir. Kırmızı alglerden *Gracilaria verrucosa*, İzmir Karşıyaka iskele bölgesinden, esmer alglerden *Cystoseria barbata*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Dardanos Yerleşkesi'nin iskele kısmından, yeşil alglerden *Caulerpa racemosa*, Çanakkale Boğazı Yeni Köy sahilinden toplanmıştır. Toplanan algler temizlenerek modifikasyon için gruplara ayrılmıştır.

3.2.1. Alglerin modifikasyonu

Tez kapsamında sadece makro alglere modifikasyon işlemi uygulanmış olup, mikro alglerden olan *S. platensis*'e uygulanmamıştır. Modifikasyon işlemi Liu ve ark.,

(2009)'ndan modifiye edilerek kullanılmıştır. Makro alglerin modifikasyonu için, ham, Gluter aldehit, HCl ve H₃PO₄ olmak üzere dört farklı ön işlem yapılmıştır. Modifikasyon işlemleri aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1.1. Ham grup

Toplanan makro algler, distile su ile yıkayıp, 60⁰C'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra, tuzdan arındırılması için 10 g toz alg, 500 ml distile su ile 10 dk boyunca karıştırılarak yıkanmış ve biyokütle santrifüj ile ayrılmıştır. Bu prosedür su berraklaşınca kadar, ortalama olarak 5 kez yapılmıştır. Süzülme sonrası etüvde sabit ağırlığa kadar kurutulmuş, elekten geçirilerek biyosorbisyon denemelerine hazır hale getirilmiştir.

3.2.1.2. Gluter aldehit grubu

10 gram toz biyokütle (ham alg) 200 ml 0,1 M HCl ile seyreltilmiş 1M Gluter aldehit ile oda sıcaklığında 3 gün bırakılmış ve ardından süzümüştür. Süzülen biyokütle önce distile su ile yıkanmış ve daha sonra ise, ortamı bazikleştirmek için % 0,5'lik Na₂CO₃ ile (ağırlık/hacim) yıkanmıştır. Elde edilen biyokütle, tekrar distile su ile muamele edilerek süzümüştür. Süzme sonrası etüvde sabit ağırlığa kadar kurutulmuş, elekten geçirilerek biyosorbisyon denemelerine hazır hale getirilmiştir.

3.2.1.3. HCl grubu

Doğadan toplanan algler, epifitik canlılardan arındırıldıktan sonra, 1 M'lık HCl içinde 2 saat süreyle bırakılmış ve ardından süzümüştür. Süzme sonrası etüvde sabit ağırlığa kadar kurutulmuş, elekten geçirilerek biyosorbisyon denemelerine hazır hale getirilmiştir.

3.2.1.4. H₃PO₄ grubu

Toplanıp temizlenen algler 1 M'lık H₃PO₄ içinde 2 saat süreyle bırakılmış ve ardından süzümüştür. Süzülme sonrası etüvde sabit ağırlığa kadar kurutulmuş, elekten geçirilerek biyosorbisyon denemelerine hazır hale getirilmiştir.

3.3. Denemelerde Kullanılan Ağır Metaller

Tez kapsamında beş farklı ağır metal seçilmiştir. Kullanılan ağır metallerin özellikleri Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 2. Denemelerde kullanılan ağır metallerin özellikleri

Ağır Metal	Atom numarası	Atomik ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	İzotop sayısı	Denizlerde bulunan değerleri (mg/l)
Cu	29	63,55	8,96	1083	2567	11	1×10^{-4}
Cd	48	112,41	8,65	320,9	767	22	1×10^{-4}
Zn	30	65,38	7,113	419,58	907	15	5×10^{-4}
Pb	82	207,2	11,35	327,5	1740	29	2×10^{-6}
Co	27	58,93	8,9	1495	2870	14	3×10^{-6}

(www.kimyaevi.org; www.horozbina.com'dan modifiye edilmiştir)

3.3.1. Cu

Bakır'ın (Cu), Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretimi yapılabilmektedir. Denizel alanlarda sucul birincil üreticiler için önemli besin elementlerinden olmasına rağmen, Hg'den sonra ikinci derecede toksik metaldir. Elektriği en iyi ileten metaller içerisinde ikinci sırada yer almaktadır. Endüstriyel değeri yüksek pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasından dolayı önemi artmaktadır. Elektrik ve elektronik, inşaat, ulaşım, boya, yem sanayileri, plastik endüstrisi, su borularının yapımı, kimya ve kuyumculuk gibi dallarda kullanım alanına sahiptir. Vücutta birikimi, kanser, depresyon, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara neden olmaktadır (Geçgel, 2009; Cox, 1999).

3.3.2. Cd

Kadmiyum (Cd), oksidasyona dirençli, kararlı bir yüzey meydana getirmesi nedeniyle çelik kaplamacılığında çok kullanılır. Kadmiyum-nikel pillerinin yapımında, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak, lehim yapımında, fotoğrafçılıkta ve çeşitli döküm alaşımlarının yapımında yararlanılmaktadır. Cd zehirlenmesi, sinir sistemini ve kardiyovasküler sistemi etkileyerek ölüme sebep olmaktadır (Romero-Gonzalez ve ark., 2001).

3.3.3. Zn

Çinko (Zn), Dünya'da kullanım miktarı açısından dördüncü sırada yer almaktadır. Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde, değişik lehim ve alaşımların yapımında, kuru pillerde, bozuk para yapımında, otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır. Bileşiklerinden, boya, kauçuk, kozmetik, plastik, sabun,

ilaç üretiminde, flüoresans ışıklarda, televizyon ekranlarının yapımında yararlanılmaktadır. Vücut için gerekli olmakla birlikte, yüksek miktarları toksiktir (Özdemir, 2008).

3.3.4. Pb

Kurşun (Pb), çok eskiden beri bilinen ve kullanılan elementlerden birisidir. Hava, su ve toprak yoluyla, biyolojik sistemlere girer ve insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme önemli zarar veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. X-ray cihazlarında ve nükleer reaktörlerin radyasyondan korunmak amacıyla kaplanmasında, kristal cam üretiminde, kablo izolasyonunda, alaşımlarda, su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır. (Ocak, 1999; www.metalurji.org.tr)

3.3.5. Co

Manyetik özellikte olan kobalt (Co) elementi, çok eski çağlardan beri kullanılmaktadır. Çelik üretiminde, petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak, oksitlenmeye karşı dirençli olması nedeni ile galvanik kaplamacılıkta, tuzlarından ise; emaye, porselen ve cam boyamasında yararlanılmaktadır. Co'ın insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair kesin kanıtlar olmamakla birlikte risk teşkil etmesi nedeniyle kanserojen madde gibi işlem görmektedir (Özdemir, 2008).

3.4. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik hassasiyette (Merck / Sigma / Fluka/ Aldrich) olup, çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Biyosorbsiyon denemeleri için kullanılacak stok (1000 mg/l) Zn^{+2} çözeltisi, Aldrich marka $ZnCl_2$, Pb^{+2} çözeltisi, Fluka marka $Pb(NO_3)_2$, Co^{+2} çözeltisi, Fluka marka $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, Cu^{+2} çözeltisi, Aldrich marka $CuCl_2$, Cd^{+2} çözeltisi, Fluka marka $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ katılarından hazırlanmıştır. Çalışılacak olan derişimler, bu stok çözeltilerden günlük olarak seyreltilip kullanılmıştır. Denemelerde, ortamın pH'ının ayarlanması için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır.

3.5. Kullanılan Cihazlar

Precisa marka pH 960 model pH metre ile pH ayarlaması yapılmıştır. Örneklerin ekstraksiyonunda, Wise bath marka WSB-30 model sıcaklık ayarlı, Çalkalamalı Su Banyosu kullanılmıştır. Tüm örneklerin analizleri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka A Analyst 700 model Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, USA) cihazı ile yapılmıştır. Cihazda hava-asetilen karışımı kullanılmış, oyuk katot lambası 10 mA, silit aralığı 0,7 nm olarak

seçilmiştir. Makro alg denemelerinde ve çalışma eğrilerinde kullanılan Cu, Co, Pb, Zn ve Cd ağır metallerinin dalga boyları sırasıyla; 216,5 nm, 240,7 nm, 217 nm, 213,9 nm ve 228,8 nm., mikro alg için sırasıyla, 216,5 nm, 243,6 nm, 205,3 nm, 213,9 nm ve 326,1 nm.dir.

FTIR analizleri için, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde bulunan BX-11 model Perkin Elmer marka Spektrometre kullanılmıştır.

3.6. Biyosorbsiyon Yöntemi

Biyosorbsiyon yöntemi olarak kesikli ekstraksiyon (batch) yöntemi kullanılmıştır. Makro algler için, 25 mg biyokütle, mikro alg için 100 mg biyokütle, çalışılan pH ve derişimdeki 10 ml'lik metal çözeltilerine eklenerek 50 ml'lik Falkon tüplerine konulmuştur. Hazırlanan örnekler, çalkalayıcı su banyosunda, oda koşullarında, 250 rpm hızında ve 2,5 saat süre ile çalkalanmıştır. Örnekler, Millipore Millex-HV, hydrophilic PVDF 0,45 µm şırınga filtre kullanılarak süzölmüştür. 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanan örnekler Atomik Absorbsiyon Spektrometresi'nde (AAS) okunmuştur.

3.6.1. pH denemeleri

Makro algler için, 25 mg biyokütle farklı pH'larda (3-4-5-6-7) bulunan 10 mg/l 10 ml.'lik metal çözeltilerine eklenerek çalkalanmıştır. Örnekler, şırınga filtre kullanılarak süzölmüş ve AAS'de okunmuştur. Makro algler için bu yöntem dört farklı gruba da (ham-Gluter aldehit- HCl- H₃PO₄) uygulanmıştır.

Mikro alg için, 0,1 g biyokütle farklı pH'larda (5-6-7-8) bulunan 50 mg/l 10 ml.'lik metal çözeltilerine eklenmiş ve makro alglere uygulanan prosedür bu alg türüne de tatbik edilmiştir. Grup ve pH'a bağılı olarak adsorblanan metal derişimlerinin % tutunma değerleri aşağıdaki Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Tutunma} = \frac{(A - B)}{A} * 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de *A*, yüklenen metal iyonunun absorbansını, *B* ise kalan metal iyonunun absorbansını göstermektedir.

3.6.2. Süre denemeleri

Makro alglerde, süre denemesi için, % tutunmanın en yüksek olduğu gruptaki 25 mg biyokütle, en uygun pH'daki 10 mg/l 10 ml.'lik metal çözeltileri ilave edilmiş ve farklı sürelerde (10-20-30-60-90-150-240-1440 dk) çalkalanmıştır. Örnekler süzölerek AAS'de okunmuştur. Mikro alg için, 0,1 biyokütle, 50 mg/l 10 ml.'lik metal çözeltileri ilave

edilmiş ve makro alglere uygulanan prosedür bu alge türüne de uygulanmıştır. Mikro ve makro alglerde, süreye bağlı q_t değerleri Eşitlik (3.2)'ye göre hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{M} * V \quad (3.2)$$

Denklemdaki q_t değeri, adsorblanan madde miktarını (mg/g), C_o ve C_e sırasıyla başlangıç ve dengedeki metal iyonunun derişimini (mg/l), V çözelti hacmini (l), M ise biyosorbentın kütlesini (g) göstermektedir.

3.6.3. Derişim denemeleri

Makro alglerin derişim aralığı için, % tutunmanın en çok olduğu pH ve sürede, farklı derişimlerdeki (6-8-10-25-50-100-200 mg/l) 10 ml.'lik metal çözeltileri eklenmiştir. Örnekler süzülüp AAS'de okunmuştur. Mikro algin derişim aralığı için, en uygun pH ve sürede, farklı derişimlerdeki (50-100-200-400 mg/l) metal çözeltilerine makro alglere uygulanan prosedür uygulanmıştır. C_e , C_o , q_e değerleri hesaplanmış, Langmuir ve Freundlich izotermleri her bir örneğe uygulanmıştır.

3.6.3.1. Langmuir adsorbsiyon izotermi

Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorbsiyon için uygulanan Langmuir adsorbsiyon izotermi aşağıdaki varsayımlar yapılarak türetilmiştir:

- Adsorbsiyon, tek tabaka halinde oluşur
- Adsorbentın tüm yüzeyi aynı adsorbsiyon aktivitesine sahiptir. Yüzey adsorblanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur.
- Bir merkeze adsorblanacak molekülün tutunma yeteneği, bu merkeze komşu merkezlerin dolu veya boş olmasına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre Langmuir izotermi Eşitlik (3.3) ile gösterilir (Langmuir, 1918)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{C_m a_L} + \frac{C_e}{C_m} \quad (3.3)$$

Burada, q_e , adsorblanan madde miktarını (mg/g), C_e dengedeki çözeltilde adsorblanmadan kalan madde derişimini (mg/L), C_m maksimum adsorbsiyon kapasitesini ve a_L de adsorbsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir.

Lineer regresyon analizine göre C_e / q_e değerinin C_e değerine karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi $1/C_m$ değerini, doğrunun kesim noktası ise $1/C_m a_L$ değerini vermektedir.

Ayrırma faktörü olarak bilinen R_L değerinin hesaplanması Eşitlik (3.4)'de gösterilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_0)} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte a_L adsorbsiyon enerjisini (L/mg), C_0 değeri de maddenin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir. Hesaplanan R_L değerine göre, adsorbsiyonun uygun bir izoterm olup olmadığına karar verilir. $0 < R_L < 1$ ise uygun olduğuna karar verilir.

3.6.3.2. Freundlich adsorbsiyon izotermi

Çok tabakalı adsorbsiyon modelinden üretilerek heterojen yüzeyler için uygulanan bir izoterm türüdür. Freundlich izotermi Eşitlik (3.5)'de gösterilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3.5)$$

Burada, q_e denge anında biyokütle üzerine sorblanan metal iyonlarının miktarını (mg/g), K_f adsorbsiyon kapasitesini (mg/g), n_f Freundlich izoterm sabitini, C_e denge halinde çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik (3.5)'de her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale gelen yeni denklem Eşitlik (3.6)'da gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n_f \log C_e \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte, lineer regresyon analizine göre $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir. $1/n_f$ değeri heterojenite faktörüdür ve $0 < 1/n_f < 1$ olmalıdır. $1/n_f$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir.

3.6.4. Karışım denemeleri

Aynı ortamda birden fazla metal iyonunun bulunması durumunda, metallerin tutunma miktarlarının farklı olabileceği düşünülmüş ve karışım denemeleri yapılmıştır. Makro alglerde, metallerin yarıştırılması için, 25 mg biyokütleyle 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (1-5-10 mg/l) eklenerek 30 dk. çalkalanmıştır. Örnekler şırınga filtre ile süzölmüş, AAS'de okunarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Mikro algde, 0.1 mg biyokütleyle, 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (50-100-200 mg/l) eklenmiştir. Makro alglere yapılan işlem bu alg türüne de uygulanarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır.

3.6.5. Desorbsiyon denemeleri

Makro alglerde desorbsiyon çalışması için, 25 mg biyokütleyle, 10 ml.'lik 10 mg/l metal çözeltileri eklenmiştir. Her bir metal iyonu için en iyi süre ve pH'da ekstraksiyon denemesi yapılmıştır. Örneklerin süzülmesinden sonra 5 ml ile 30 dk. süre ile farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, deiyonize su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin geri kazanımına çalışılmıştır.

Mikro algde ise, 0.1 mg biyokütleyle 10 ml. 50 mg/l metal çözeltileri eklenerek benzer prosedür uygulanmıştır. % geri kazanım Eşitlik (3.7)'ye göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ geri kazanım} = \frac{A}{B} * 100 \quad (3.7)$$

Burada, *A* desorbsiyon sonrası okunan metal derişimini (mg/l), *B* ise tutunan metal derişimini (mg/l) göstermektedir.

3.7. FTIR Analizleri

Kullanılan alglerin karakterizasyonu için FTIR spektrumu kullanılmıştır. Algler, ekstraksiyon denemelerinden sonra, 60 °C'deki etüvde kurutularak 1 mg alg 100 mg KBr ile pelet haline getirilmiş ve alglerin Perkin- Elmer marka Spektrometre'de spektrumları alınmıştır.

3.8. İstatistiksel Analizler

Makro alg denemelerinde, her bir element için % tutunmanın en iyi olduğu grup ve pH değerleri iki yönlü ANOVA, *S.platensis* denemelerinde, her bir element için % tutunmanın en iyi olduğu pH, tek yönlü ANOVA ile analiz edilmiş (SPSS, 2003), güvenilirlik aralığı % 95 olarak seçilmiştir. Normalizasyon işlemi Levene's testine göre yapılmış, $p > 0,05$ olarak değerlendirilmiştir. Makro alglerde ve *S.platensis*'de % tutunmanın en iyi olduğu süre, tek yönlü ANOVA ile belirlenmiştir.

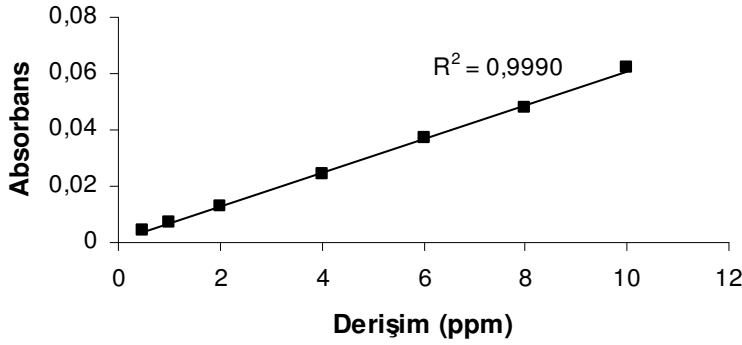
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

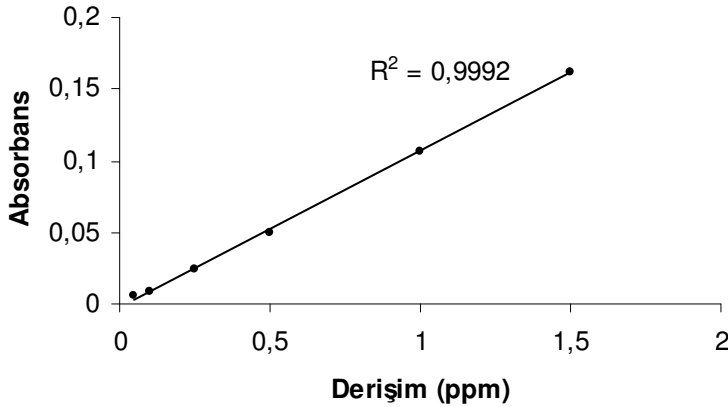
Tez kapsamında kullanılan metallerin farklı derişimlerde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin absorbans değerlerine bağı olarak çalışma eğrileri oluşturulmuştur.

4.1. Çalışma Eğrileri

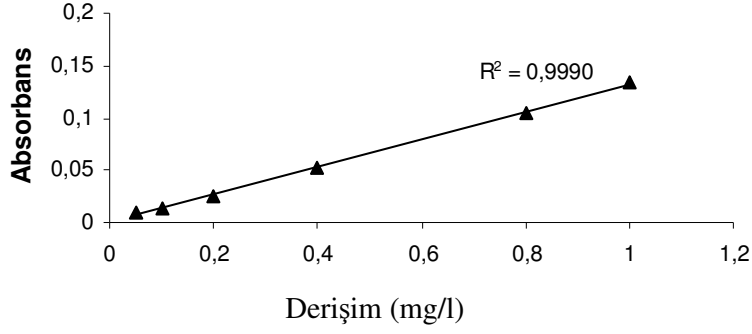
Farklı derişimlerde hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin, bu derişimlerdeki absorbans değerleri (her element için farklı dalga boylarında) ölçülmüş, elde edilen çalışma eğrileri, Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’de verilmiştir. Tüm elementler için hesaplanan R^2 değerlerinin 0,999’den yüksek çıktığı saptanmıştır. Denemelerde elde edilen verilerin hesaplanmasında, aşağıda verilen kalibrasyon eğrileri kullanılmıştır.



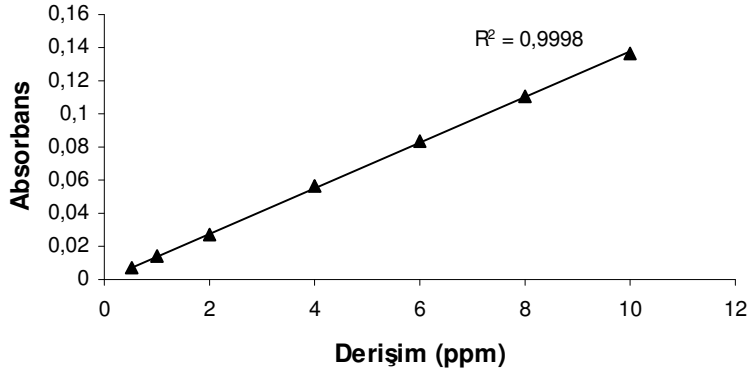
Şekil 4. 1. Cu (II) iyonu çalışma eğrisi.



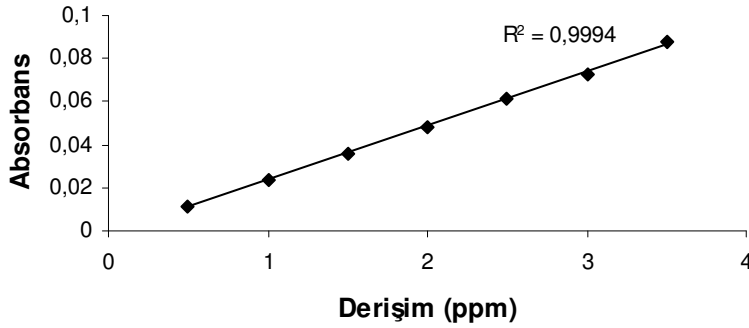
Şekil 4. 2. Cd çalışma eğrisi.



Şekil 4. 3. Zn çalışma eğrisi.



Şekil 4. 4. Pb çalışma eğrisi.



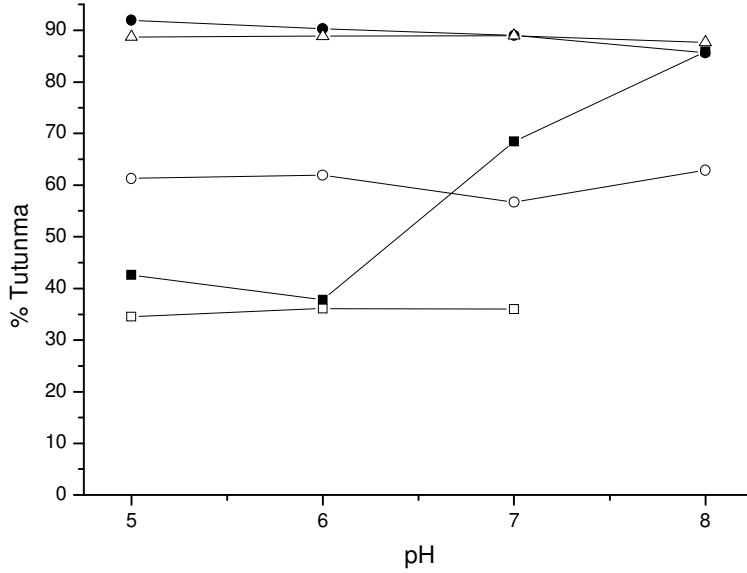
Şekil 4. 5. Co çalışma eğrisi.

4.2. pH Denemeleri

Çalışmada kullanılan alglerin ham ve / veya modifiye edilmiş biyokütlenin pH'a bağlı metalleri tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.2.1. *Spirulina platensis*

Modifikasyon işlemi uygulanmayan *S. platensis*'in pH değişimine bağlı metalleri tutma kapasiteleri araştırılmıştır. *S. platensis*'in farklı pH'larda (5- 6- 7- 8) bulunan 50 mg/l.'lik metal çözeltileri (Cu (II)- Cd (II)- Zn (II)- Pb (II)- Co (II) iyonları) eklenmiştir. Cu (II) iyonunun pH 8'de Cu(OH)₂ şeklinde çökmesi nedeniyle Cu (II) iyonu ile pH 8'de deneme yapılamamıştır. Absorbsiyona bağlı olarak hesaplanan % tutunma değerleri Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4. 6. *S. platensis*'de pH'a bağlı % tutunma değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Yapılan tek yönlü ANOVA analizi sonucunda, *S. platensis*'de tüm elementler için, pH'lar arasında fark olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Analiz sonuçlarına göre, % tutunmanın en iyi olduğu pH değeri, Cu (II), Cd (II), Co (II) ve Zn (II) iyonları için pH 6 (sırasıyla, % 36,11; % 90,26; % 61,94; % 88,83), Pb (II) iyonu için pH 8 (% 85,85) olarak tespit edilmiştir (Bkz Ek 1).

Hem hücre yüzeyindeki metal bağlama alanı hem de çözeltideki metal derişimi pH'a bağlı olarak değişmektedir (Gong ve ark., 2005; Chonjnacka ve ark., 2005; Michalak ve ark., 2007). pH'ın azalmasıyla birlikte hücre yüzeyine H⁺ iyonunun bağlanması nedeniyle ortamdaki metal iyonlarının tutunmasının engellendiği belirtilmiştir (Vilar ve ark., 2005; Pavasant ve ark., 2006; Klimmek ve ark., 2001). Tez çalışması kapsamında, seçilen metallerin pH 6-8 aralığında tutunma oranlarının yüksek çıkmasının bu olaydan

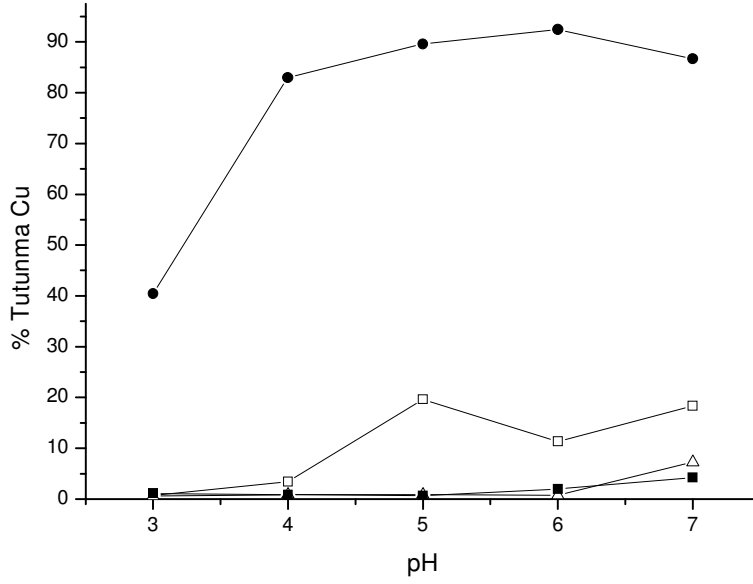
kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan denemeler sonucunda, pH'a bağlı olarak metallerin % tutunma değerlerinin önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Gong ve ark., 2005; Doshi ve ark., 2007a; Şeker ve ark., 2008).

Çevresel faktörlerin *S. platensis*'in kimyasal bileşimine etki ettiği ve kimyasal bileşimin değişmesiyle ağır metallerin adsorblama kapasitelerinin de değiştiği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Hernandez ve Olguin, 2002; Işık ve ark., 2006; Gokhale ve ark., 2008; Uslu ve ark., 2009) Gokhale ve ark., (2008)'nın yaptıkları çalışmadaki Cu (II) iyonunun tutunma miktarının tez kapsamındaki Cu (II) iyonunun tutunma miktarından farklı olmasını nedeninin, *S. platensis*'in yetiştirilme ortamlarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

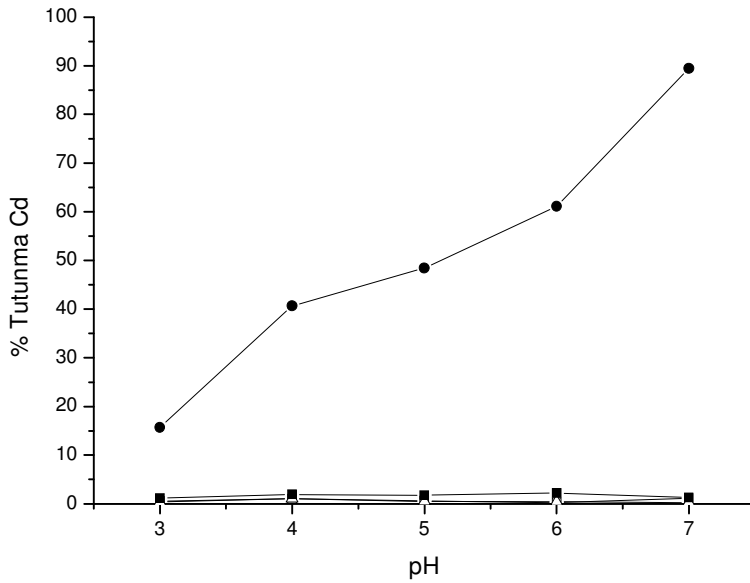
Solisio ve ark., (2008) *S. platensis*'deki (UTEX 1926) Cu (II) iyonunun tutunma kapasitesini araştırdıkları çalışmada, kuru biyokütleyi, çözücü olarak kullanmadan önce, oda koşullarında deiyonize su ile farklı sürelerde çalkalamışlardır. Yapılan işlemin, Cu (II) iyonunda biyosorbsiyon miktarını arttırdığını belirlemişlerdir. Ekstraksiyon öncesi yapılan işlemde ve biyokütlenin kimyasal bileşiminin farklı olmasından dolayı, elde edilen sonucun tez kapsamındaki sonuçla farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

4.2.2. *Gracilaria verrucosa*

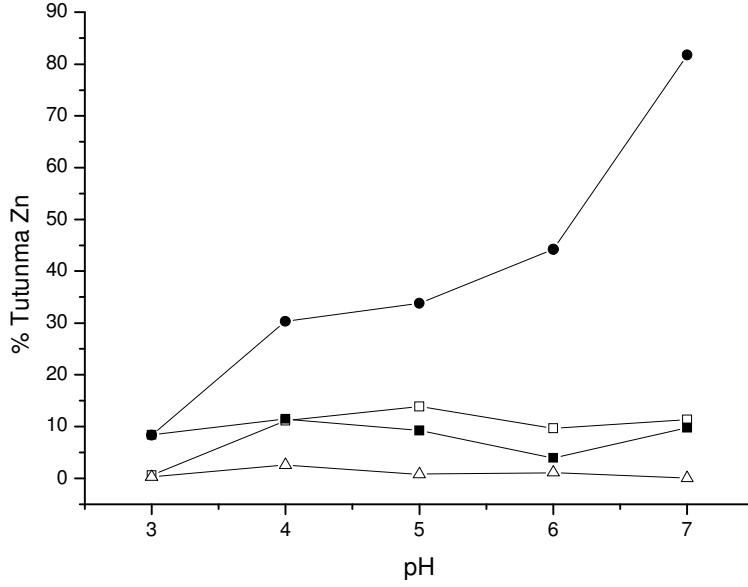
Farklı kimyasallarla modifikasyon işlemi yapılan *G. verrucosa*'nın, pH'a bağlı metalleri tutma kapasiteleri incelenmiş, *G. verrucosa*'ya farklı pH'lardaki (3- 4- 5- 6- 7) 10 mg/l.'lik metal çözeltileri eklenmiştir. Absorbsiyona bağlı olarak hesaplanan % tutunma değerleri Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için sırasıyla; Şekil 4.7., 4.8., 4.9, 4.10, 4.11.'da verilmiştir.



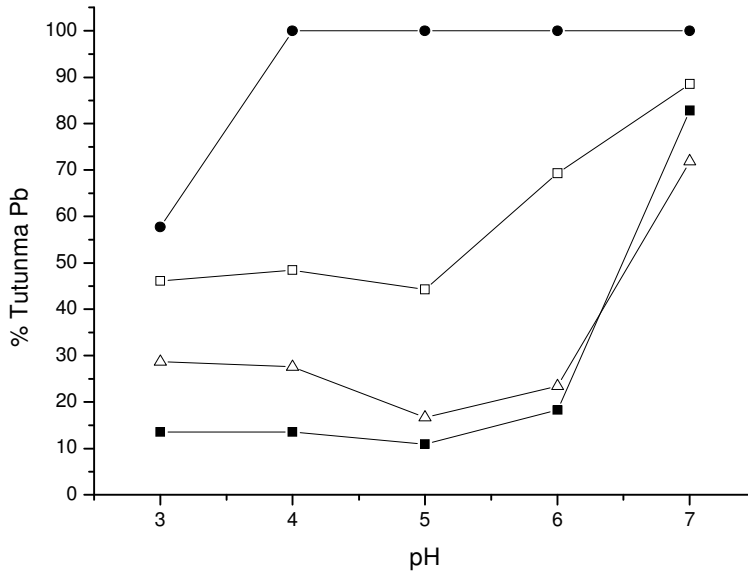
Şekil 4. 7. *G. verrucosa*'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl.



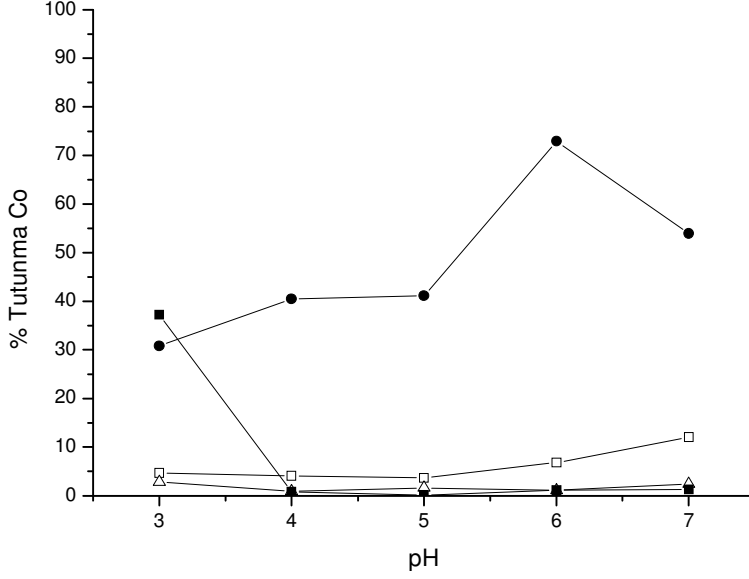
Şekil 4. 8. *G. verrucosa*'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl.



Şekil 4. 9. *G. verrucosa*'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 10. *G. verrucosa*'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



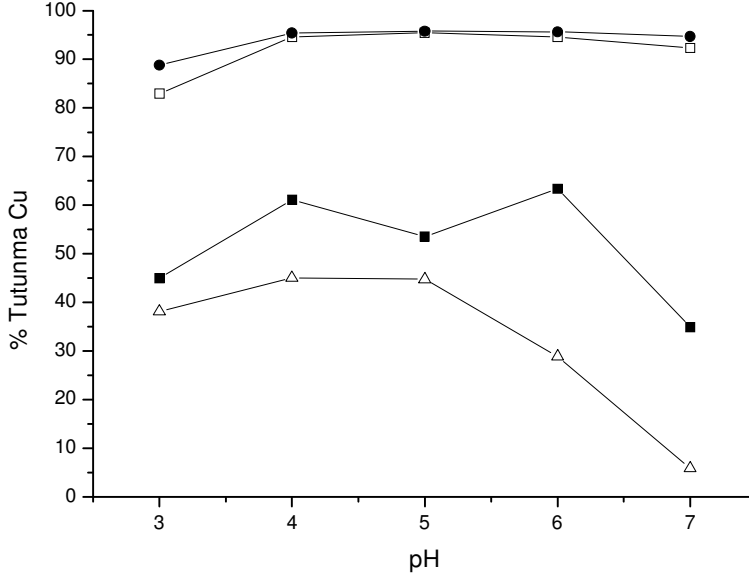
Şekil 4. 11. *G.verrucosa*'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .

G.verrucosa'da, tüm elementler için, pH'a bağlı % tutunma kapasitesinin en iyi olduğu grup ham grup olarak tespit edilmiştir. Yapılan tek yönlü varyans analizi sonucunda pH'lar arasında istatistiksel olarak fark olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Analiz sonuçlarına göre, % tutunmanın en iyi olduğu pH değeri, Cu (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için pH 6 (sırasıyla, % 92,46; % 100; % 72,93), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için de pH 7 (sırasıyla, % 89,47; % 81,72) olarak tespit edilmiştir (Bkz Ek 2).

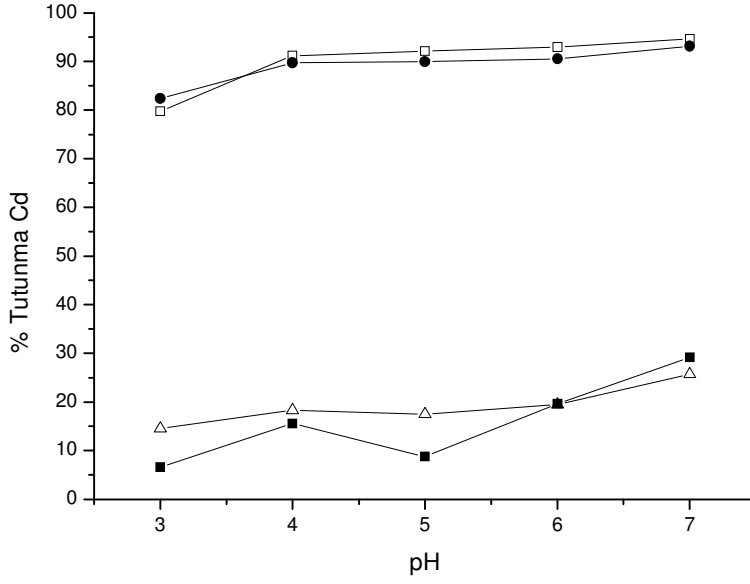
Metallerin tutunma oranının pH değişiminden etkilenmesinin, anyonik hidroksit komplekslerinin varlığından kaynaklanabileceği bildirilmiştir (Esmaili ve ark., 2008; Lee ve ark., 2000). pH'ın artmasıyla birlikte karboksil, fosfat ve amino gruplarının negatif yükü yüklediği ve hücre yüzeyinde metal iyonlarının biyosorbsiyonun gerçekleştiği bildirilmiştir (Lee ve ark., 2000; Vilar ve ark., 2005). Alglerin içerdikleri karbonat ve aljinik asit miktarına bağlı olarak, metalleri adsorblama miktarlarının da farklı olduğu belirtilmiştir (Hamdy, 2000). Tez çalışması kapsamında, *G. verrucosa*'da metallerin pH'a bağlı % tutunma değerleri incelendiğinde, elde edilen bulguların *Gracilaria* türleri ile yapılan önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Hashim ve Chu, 2004; Xu ve ark., 2009; Esmaili ve ark., 2008; Bermudez ve ark., 2011).

4.2.3. *Cystoseira barbata*

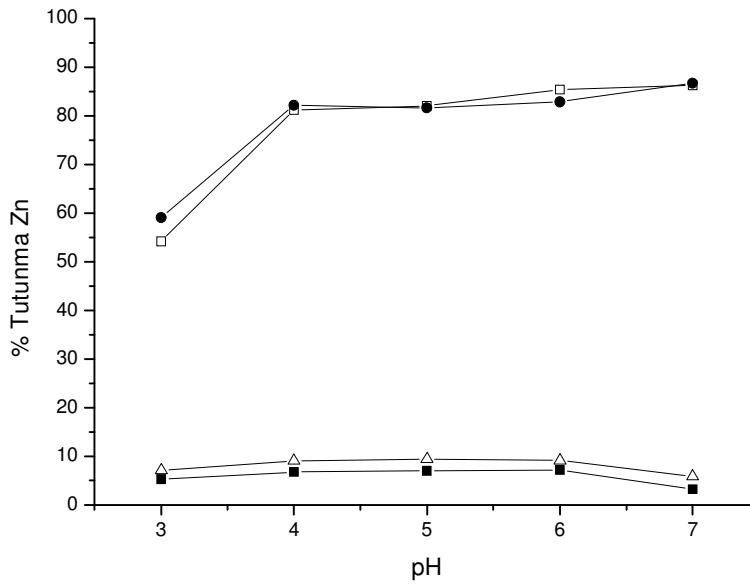
Farklı kimyasallarla modifikasyon işlemi yapılan *C.barbata*'nın, pH değişimine bağlı metalleri tutma kapasiteleri incelenmiştir. *C.barbata*'ya farklı pH'lardaki (3- 4- 5- 6- 7) 10 mg/l.'lik metal çözeltileri eklenmiş, absorpsiyona bağlı olarak hesaplanan % tutunma değerleri Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için sırasıyla; Şekil 4.12., 4.13., 4.14, 4.15 ve 4.16.'da verilmiştir.



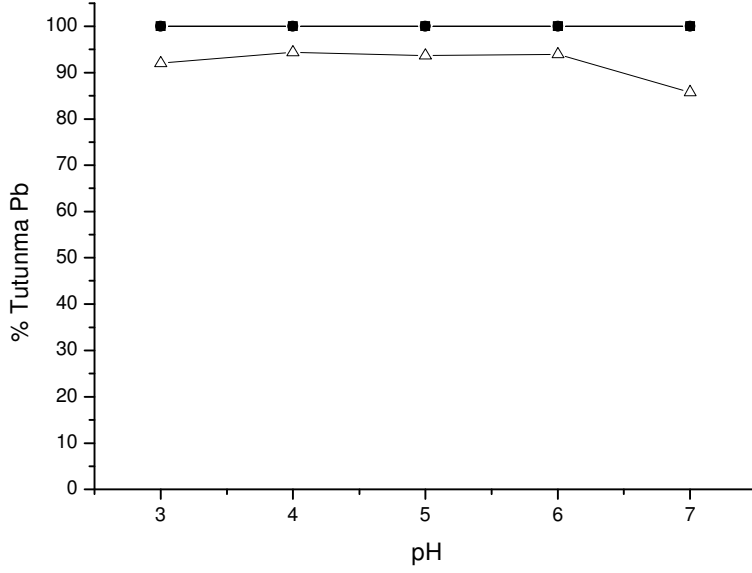
Şekil 4. 12. *C.barbata*'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



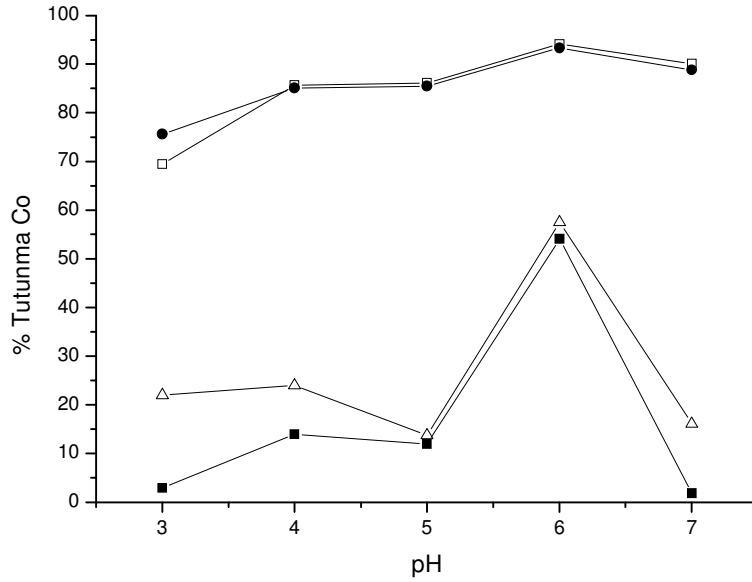
Şekil 4. 13. *C. barbata*'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 14. *C. barbata*'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 15. *C. barbata*'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 16. *C. barbata*'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .

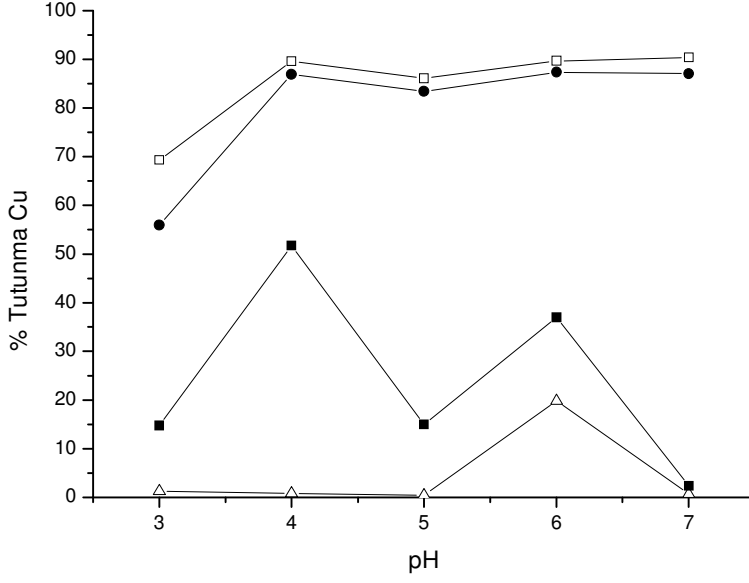
C. barbata'da, tüm elementler için, pH'a bağlı % tutunma kapasitesinin en iyi olduğu grubu bulabilmek için, gluter aldehit ile ham grup arasında çift yönlü ANOVA analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, Cu (II), Cd (II) ve Co (II) iyonları için gruplar arasında fark olduğu ($p < 0,05$), Zn (II) ve Pb (II) iyonlarında ise fark olmadığı ($p > 0,05$)

gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre, Cu (II), Zn (II) ve Pb (II) iyonları için ham, Cd (II) ve Co (II) iyonları için de glutar aldehit grubu tespit edilmiştir. Uygulanan tek yönlü ANOVA analizi sonucunda pH'lar arasında fark olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). % tutunmanın en iyi olduğu pH değeri her element için pH 6 olarak seçilmiş ve Cu (II) iyonu için % 95,64; Zn (II) iyonu için % 82,90; Pb (II) iyonu için % 100; Co (II) iyonu için 94,13 ve Cd (II) iyonu için % 92,96 olarak bulunmuştur (Bkz Ek 3).

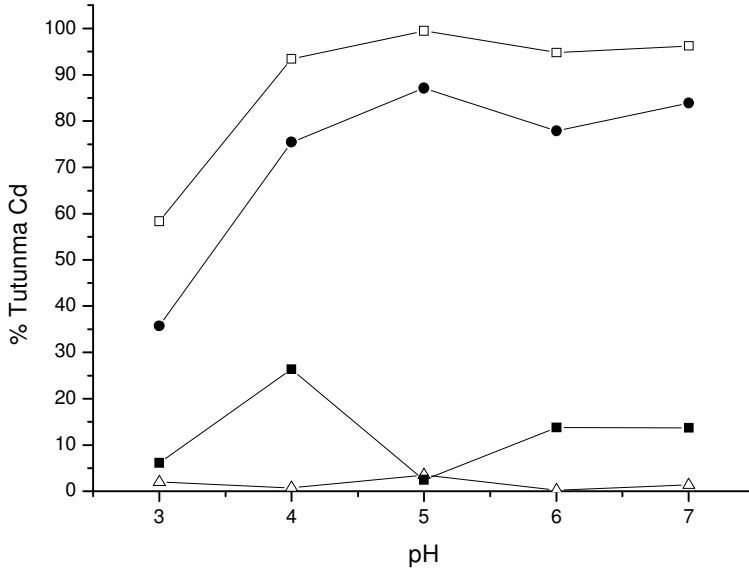
Yapılan modifikasyon işleminin iyonların bağlanma alanını etkileyerek metallerin adsorblama miktarını değiştirdiği belirlenmiştir (Rad ve ark., 2004; Basha ve ark., 2008). Bu nedenle, *C. barbata*'ya yapılan modifikasyon işleminin Cd (II) ve Co (II) iyonlarının bağlanma alanını değiştirerek % tutunmayı arttırdığı düşünülmektedir. *C. barbata* ile yapılan deneme sonuçlarının *Cystoseira*'nın farklı türleri ile yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu saptanmıştır (Hamdy, 2000; Herrero ve ark., 2005; Lodeiro ve ark., 2006; Naddafi ve Saeedi, 2009).

4.2.4. *Caulerpa racemosa*

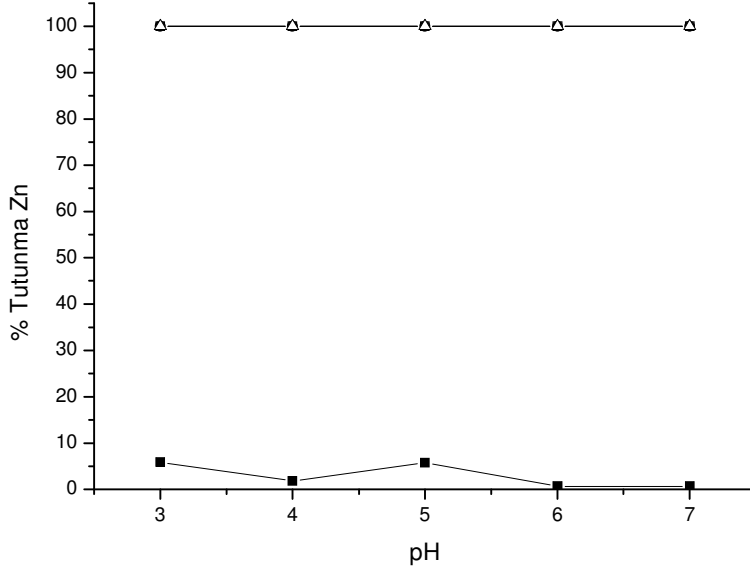
Farklı kimyasallarla modifikasyon işlemi yapılan *C.racemosa*'nın, pH değişimine bağlı metalleri tutma kapasiteleri incelenmiştir. *C.racemosa*'ya farklı pH'lardaki (3- 4- 5- 6- 7) 10 mg/l.'lik metal çözeltileri eklenmiş, absorpsiyona bağlı olarak hesaplanan % tutunma değerleri Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için sırasıyla; Şekil 4.17., 4.18., 4.19, 4.20, 4.21.'de verilmiştir.



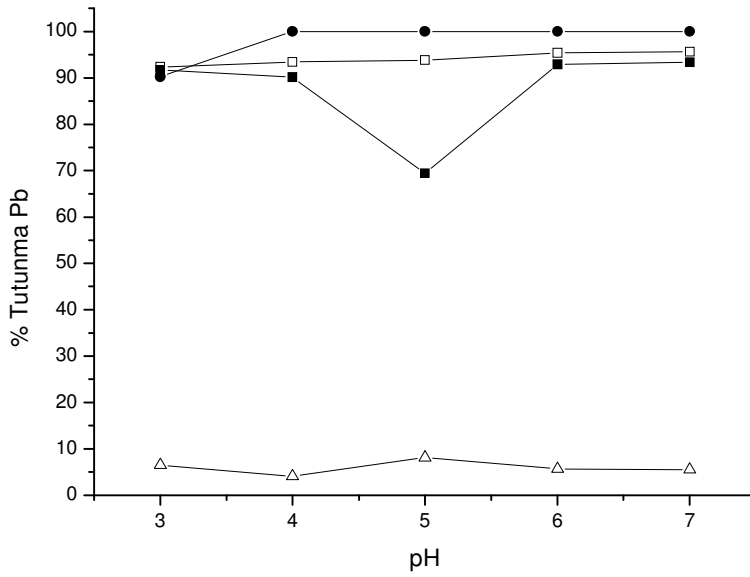
Şekil 4. 17. *C. racemosa* 'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



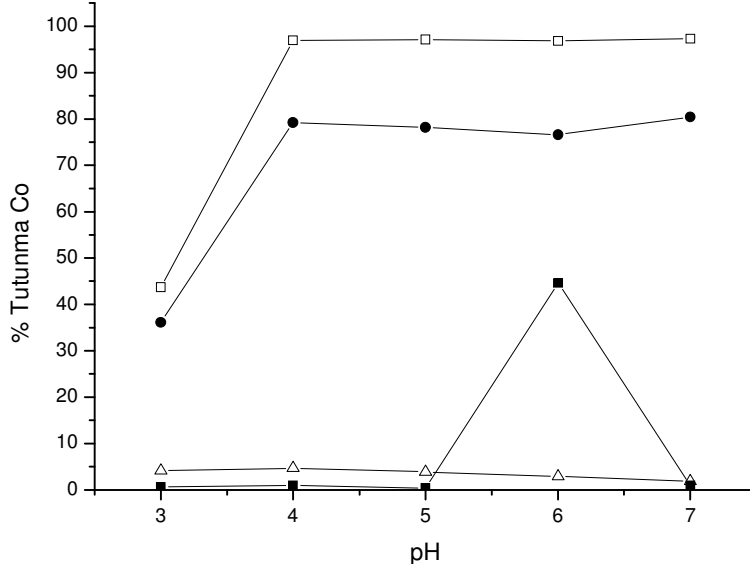
Şekil 4. 18. *C. racemosa* 'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 19. *C. racemosa* 'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 20. *C. racemosa* 'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .



Şekil 4. 21. *C. racemosa* 'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H₃PO₄, (■) HCl .

C. racemosa'da, tüm elementler için, pH'a bağlı % tutunma kapasitesinin en yüksek olduğu grubu tespit etmek amacıyla gluter aldehit ile ham gruplar arasında çift yönlü varyans analizi uygulanmış ve Cu (II), Cd (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının arasında istatistiksel olarak fark olduğu ($p < 0,05$), Zn (II) iyonunda ise fark olmadığı ($p > 0,05$) saptanmıştır. pH'a bağlı % tutunmanın en iyi olduğu grup, Cu (II), Cd (II) ve Co (II) iyonları için gluter aldehit, Zn (II) ve Pb (II) iyonları için de ham olarak tespit edilmiştir. Tek Yönlü varyans analizi uygulanarak pH'lar arasında fark olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). % tutunmanın en iyi olduğu pH değeri 5 ve Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonu için sırasıyla; % 86,09; % 99,47; % 100; % 100 ve % 97,10 olarak bulunmuştur. Zn (II) iyonunda, hem gluter aldehit hem de ham grup % 100 tutunmuştur. Gluter aldehit grubunun çevreye zararlı olması nedeni ile ham grup seçilmiştir (Bkz Ek 4).

pH değerinin azalmasıyla birlikte çözeltideki protonların konsantrasyonları artmakta ve alglerin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla metal iyonları rekabete girmektedir. Bunun sonucunda, metallerin yüzeye bağlanması güçleşmekte ve alglerin biyosorbisyon kapasiteleri azalmaktadır (Pavasant ve ark., 2006; Apiratikul ve Pavasant, 2006).

Tez çalışması sonucunda, *C. racemosa*'nın pH'a bağlı olarak metallerin % tutunma değerlerinin *Caulerpa* türleri ile yapılan önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Pavasant ve ark., 2006; Apiratikul ve Pavasant 2006; Dekhil ve ark. 2011a; Dekhil ve ark. 2011b). *C. racemosa* var. *cylindracea*'da (CRC) bor elementinin

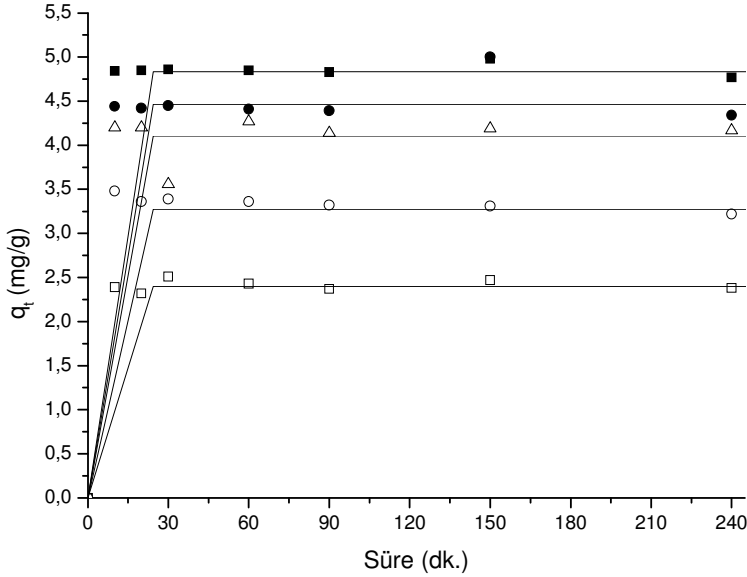
biyosorbisyon özelliklerinin incelendiği çalışmada, (oda koşulları), pH 4,5’den 7,5’e kadar adsorblamanın arttığı ve pH 7,5’den daha sonra da azaldığı bildirilmiştir. CRC miktarının artmasıyla birlikte tutunma miktarının da arttığı görülmüştür. Bunun nedeninin OH^{-1} iyonları ile $\text{B}(\text{OH})_4^{-1}$ iyonları arasındaki yarışma olabileceği bildirilmiştir (Bursali ve ark., 2009).

4.3. Süre Denemeleri

Bu bölümde, % tutunmanın en yüksek olduğu ham ve /veya modifiye edilmiş alglerde ve pH’da farklı sürelerde adsorbisyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen verilere göre adsorblamanın en hızlı gerçekleştiği süre hesaplanmıştır.

4.3.1. *Spirulina platensis*

Her element için uygun pH’daki 50 mg/l.lik metal çözeltilerine 0,1 g. toz *S. platensis* eklenerek ekstraksiyon süresinin biyosorbisyon etkisi araştırılmıştır. Adsorbisyonla ilgili olarak hesaplanan adsorblama kapasiteleri (q_t) ile süre arasındaki ilişki Şekil 4.22.’de verilmiştir.



Şekil 4. 22. *S. platensis*’de süreye bağlı hesaplanan q_t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co. (24 saat süreyle yapılan istatistik Ek 5’de sunulmuştur).

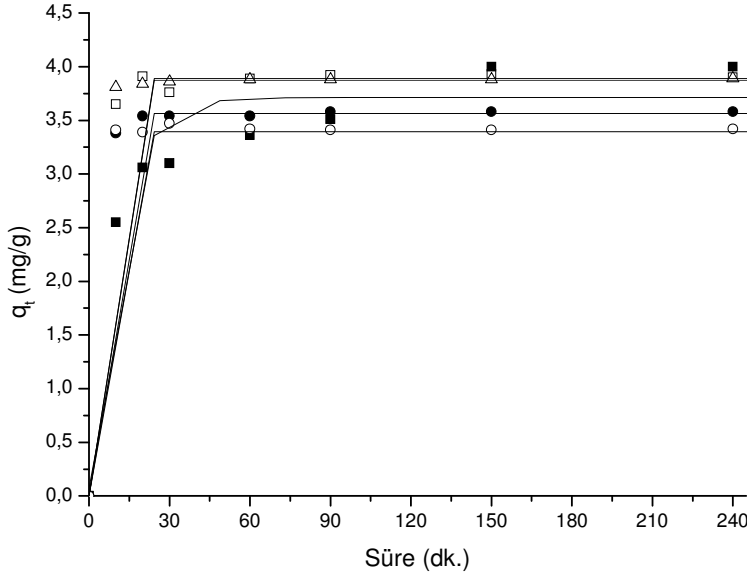
Yapılan tek yönlü ANOVA analizi sonucunda, *S. platensis*’de tüm elementlerde, süreler arasında fark olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Yapılan istatistiksel analize göre, % tutunmanın en iyi olduğu süre; Cu (II), Cd (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için 30 dk., (sırasıyla % 43,90; 87,28; 96,99; 68,25) ve Zn (II) iyonu için 60 dk. (% 87,90) olarak

tespit edilmiştir (Bkz Ek 5). Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının süreye bağlı maksimum adsorblama kapasiteleri sırasıyla 2,51 mg/g; 5,00 mg/g; 4,27 mg/g; 4,98 mg/g ve 3,48 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 4.22.).

Tez çalışması kapsamında, *S. platensis*'de metallerin tutunma miktarlarına sürenin etkisi incelendiğinde, diğer *Spirulina* türleri ile yapılan önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Gong ve ark., 2005; Chojnacka ve ark., 2005). Gokhale ve ark. (2008) *S. platensis*'de Cr (VI) iyonunun ilk 5 dakika içerisinde %50 civarında adsorblandığını belirtmişlerdir. Kullanılan element ile tez kapsamında kullanılan elementlerin farklı olmasına rağmen sonuçların benzer olduğu saptanmıştır.

4.3.2. *Gracilaria verrucosa*

Her element için uygun pH'daki 10 mg/l.lik metal çözeltilerine (Cu (II)- Cd (II)- Zn (II)- Pb (II)- Co (II) iyonları) 25 mg. *G.verrucosa* (ham biyokütle) eklenerek ekstraksiyon süresinin biyosorbsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorbsiyona bağlı olarak hesaplanan adsorblama kapasiteleri (q_t) ile süre arasındaki ilişki Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4. 23. *G. verrucosa*'da süreye bağlı hesaplanan q_t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co. (24 saat süreyle yapılan istatistik Ek 6'de sunulmuştur).

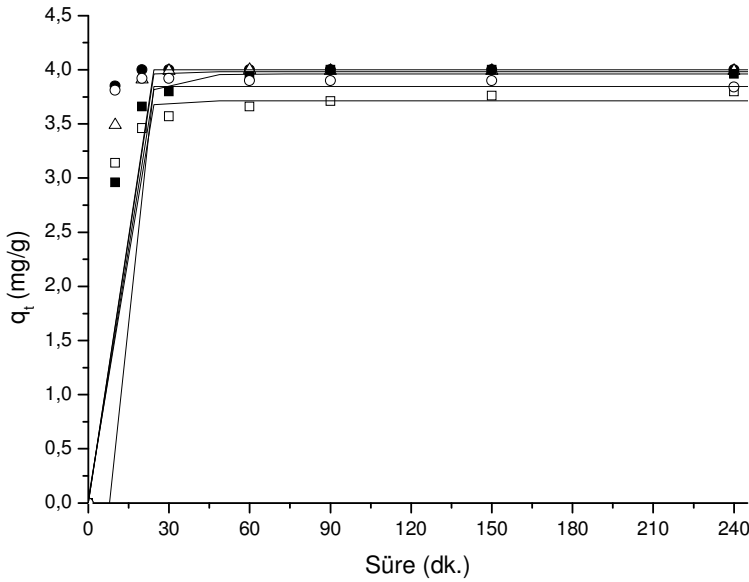
G.verrucosa'da, tüm elementler için, tek yönlü ANOVA analizi uygulanmış ve süreler arasında fark olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Yapılan analize göre, % tutunmanın en iyi olduğu süre, Cu (II) iyonu için 20 dk. (% 97,47), Cd (II) iyonu (% 89,50), Zn (II) iyonu

(% 82,70) ve Co (II) iyonu için (% 86,19) 30 dk., Pb (II) iyonu için 150 dk. (% 100) seçilmiştir (Bkz Ek 6). Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının süreye bağlı maksimum adsorblama kapasiteleri sırasıyla 3,93 mg/g; 3,54 mg/g; 3,89 mg/g; 4,00 mg/g ve 3,47 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 4.23.).

Tez çalışması kapsamında, elde edilen bulguların, diğer *Gracilaria* türleri ile yapılan önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Chaisuksant 2003; Hashim ve Chu, 2004; Xu ve ark., 2009; Esmaceli ve ark., 2008).

4.3.3. *Cystoseira barbata*

Her element için uygun grup ve pH'daki 10 mg/l.lik metal çözeltilerine (Cu (II)- Cd (II)- Zn (II)- Pb (II)- Co (II) iyonları) 25 mg. *C.barbata* eklenerek sürenin ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorbsiyona bağlı olarak hesaplanan adsorblama kapasiteleri (q_t) ile süre arasındaki ilişki Şekil 4.24.'de verilmiştir.



Şekil 4. 24. *C. barbata*'da süreye bağlı hesaplanan q_t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co. (24 saat süreyle yapılan istatistik Ek 7'de sunulmuştur).

C.barbata'da, tüm elementler için, süreye bağlı olarak % tutunma kapasitesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmış ve süreler arasında fark olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Analiz sonucuna göre, % tutunmanın en iyi olduğu sürenin, Cd (II), Zn (II) ve Co (II) iyonları için 30 dk. (sırasıyla, % 99,06; 93,80; 97,80), Pb (II) iyonu için 90 dk. (% 99,05) ve Cu (II) iyonu için 150 dk. (% 95,64) olduğu belirlenmiştir (Bkz Ek 7). Cu (II), Cd (II),

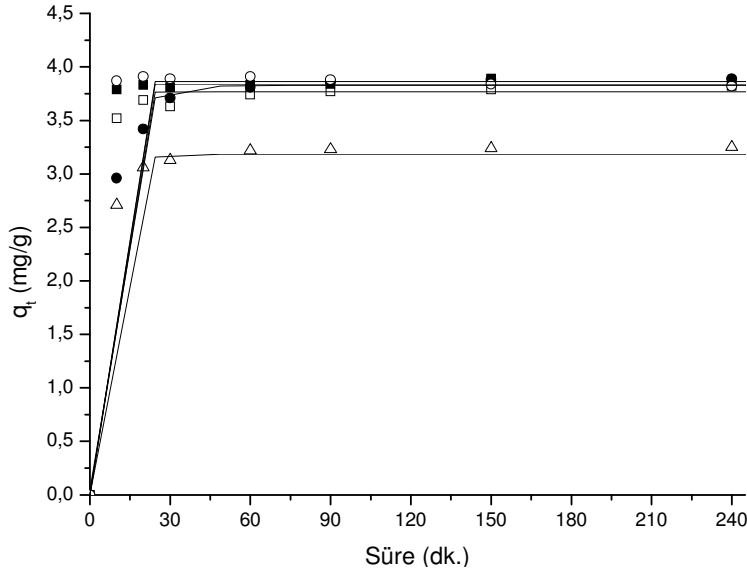
Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının süreye bağlı maksimum adsorblama kapasiteleri sırasıyla 3,80 mg/g; 4,00 mg/g; 4,00 mg/g; 4,00 mg/g ve 3,92 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 4.24.).

Tez çalışması kapsamında, *C. barbata*'da metallerin tutunma miktarlarına sürenin etkisi incelendiğinde, elde edilen bulguların diğer *Cystoseira* türleri ile benzer olduğu görülmüştür (Hamdy, 2000; Lodeiro ve ark., 2006).

Cystoseira'nın farklı türlerinde ve bu çalışmadaki metallerden farklı metallerle de yapılan çalışmalar bulunmaktadır. *Cystoseira baccata*'dan Hg (II) iyonunun giderilmesi ile yapılan bir denemede, ilk 50 dk. içerisinde adsorbsiyon olayının tamamlandığı bildirilmiştir (Herrero ve ark., 2005). *Cystoseira indica*'da Cr (VI) iyonunun adsorbsiyonu ile ilgili yapılan çalışmada ise, ilk 2 saat içerisinde adsorbsiyon olayının tamamlandığı bildirilmiştir (Basha ve ark., 2008).

4.3.4. *Caulerpa racemosa*

25 mg. *C.racemosa*'ya her element için uygun grup ve pH'daki 10 mg/l.lik metal çözeltileri (Cu (II)- Cd (II)- Zn (II)- Pb (II)- Co (II) iyonları) eklenerek ekstraksiyon süresinin biyosorbsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorbsiyona bağlı olarak hesaplanan adsorblama kapasiteleri (q_t) ile süre arasındaki ilişki Şekil 4.25.'de verilmiştir.



Şekil 4. 25. *C. racemosa*'da süreye bağlı hesaplanan q_t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co. (24 saat süreyle yapılan istatistik Ek 7'de sunulmuştur).

C.racemosa'da, tüm elementler için, süreye bağlı olarak % tutunma kapasitesinin en iyi değeri için tek yönlü ANOVA analizi uygulanmıştır. Süreler arasında istatistiksel olarak fark olduğu bulunmuştur ($p<0,05$). % tutunmanın en iyi olduğu sürenin, Cu (II) iyonu için 90 dk (% 93,75), Cd (II) iyonu için 150 dk (% 96,63), Zn (II) ve Pb (II) iyonu için 60 dk. (sırasıyla % 82,19; 98,63) ve Co (II) iyonu için 30 dk. (% 98,06) olduğu bulunmuştur (Bkz Ek 8). Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının süreye bağlı maksimum adsorblama kapasiteleri sırasıyla 3,77 mg/g; 3,86 mg/g; 3,26 mg/g; 3,89 mg/g ve 3,91 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 4.25.).

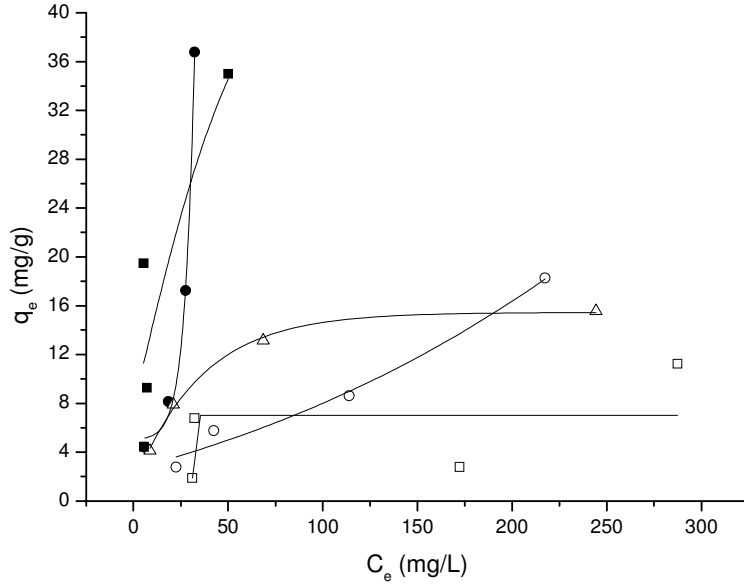
Tez çalışması kapsamında, *C. racemosa* ile farklı *Caulerpa* türleri ve farklı metal çalışmaları değerlendirildiğinde elde edilen bulguların diğer çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Pavasant ve ark., 2006; Dekhil ve ark., 2011a; Dekhil ve ark., 2011b). Bursali ve ark. (2009)'nın, *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* (CRC) ile yaptıkları denemede, CRC'nin B (III) iyonunun maksimum adsorblama zamanı ile tez çalışması kapsamındaki Cd (II) iyonunun adsorblama zamanının benzer olduğu görülmüştür.

4.4. Derişim Denemeleri

Tez çalışmasının bu bölümünde, pH ve sürede elde edilen sonuçlara göre alg biyokütlelerine farklı derişimlerdeki metal çözeltileri eklenmiştir. Elde edilen adsorbsiyon sonuçları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.4.1. *Spirulina platensis*

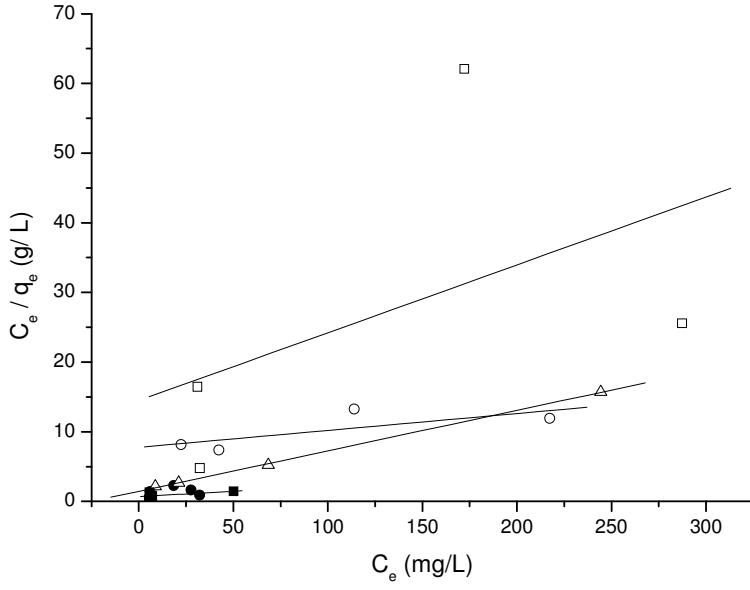
S. platensis'in farklı derişimlerdeki metal çözeltilerinde biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Bunun için, 0,1 g. *S. platensis*'e farklı derişimlerdeki (50 mg/l ile 400 mg/l arasında) 10 ml.lik metal çözeltileri eklenmiş, ekstraksiyon sonucu elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermi uygulanmıştır. Dengedeki çözeltide adsorblanmadan kalan madde derişimi (C_e) ile adsorblanan madde miktarı (q_e) arasındaki ilişki Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



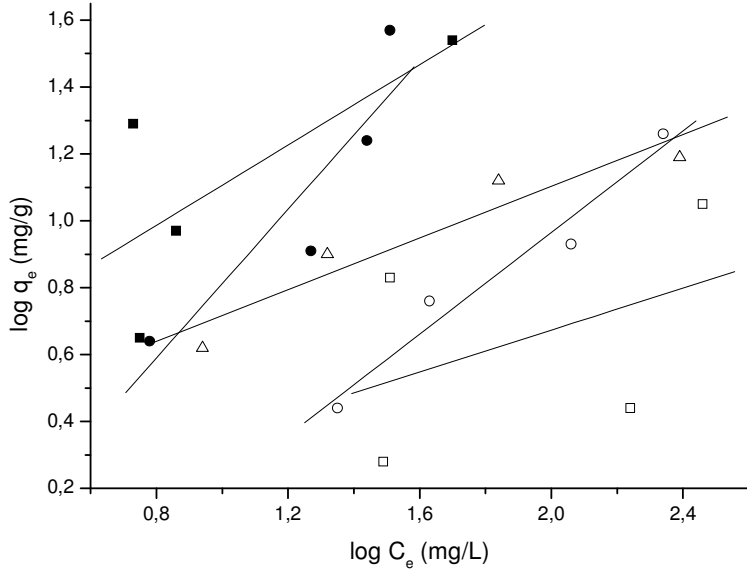
Şekil 4. 26. *S. platensis*'in C_e 'ye karşı q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çözelti derişiminin artmasıyla birlikte, adsorblanan madde miktarının da arttığı görülmüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorblama kapasitesi 11,25 mg/g, Cd (II) iyonu için 36,77 mg/g, Zn (II) iyonu için 15,56 mg/g, Pb (II) iyonu için 34,99 mg/g ve Co (II) iyonu için 18,25 mg/g olduğu bulunmuştur (Şekil 4.26).

S. platensis'de deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.27'de, Freundlich izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.28'de, hesaplanan Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon sabitleri ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 27. *S. platensis*'in C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri (\square) Cu, (\bullet) Cd, (Δ) Zn, (\blacksquare) Pb, (\circ) Co.



Şekil 4. 28. *S. platensis*'in $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri (\square) Cu, (\bullet) Cd, (Δ) Zn, (\blacksquare) Pb, (\circ) Co.

Çizelge 4. 1. *S. platensis*'de Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)

<i>S. platensis</i>	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
	Metal	C_m (mg/g)	a_L	R_L^2	n_f	K_f (mg/g)
Cu	10,27	0,71	0,480	3,19	1,11	0,443
Cd	*	*	*	0,90	0,50	0,907
Zn	17,21	11,89	0,999	2,59	2,14	0,950
Pb	67,39	0,02	0,63	1,67	3,21	0,719
Co	41,19	0,003	0,75	1,32	0,28	0,979

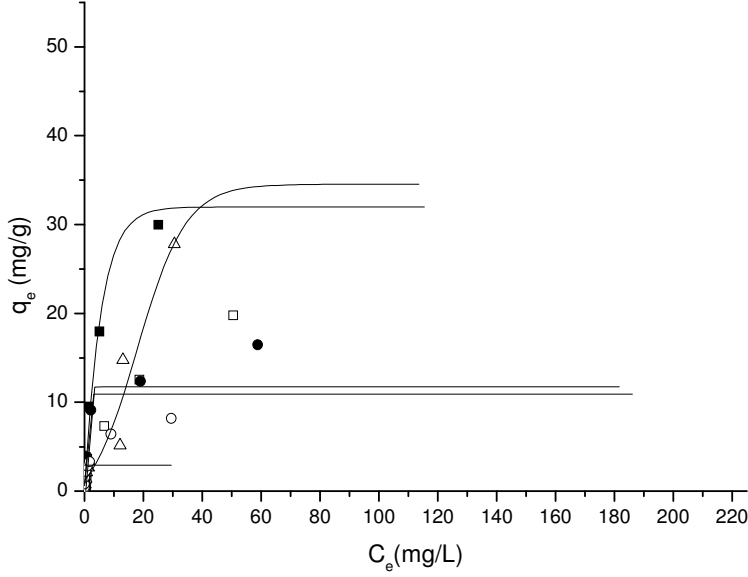
* Langmuir modeline uymamıştır

Elde edilen bulgulardan, Zn (II) iyonunun adsorblanmasının Langmuir izoterm modeline ($R_L^2 = 0,999$), Cd (II), Pb (II) ve Co (II) iyonunun Freundlich izoterm modeline (sırasıyla, $R_F^2 = 0,907$, $R_F^2 = 0,719$, $R_F^2 = 0,979$) daha çok uyduğu görülmüştür. Cu (II) iyonun ise, her iki izoterm modeline de uymamıştır (Çizelge 4.1). *S. platensis*'deki Cd (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının adsorblanmasının fiziksel olarak gerçekleştiği, yani çok tabakalı olduğu, Zn (II) iyonunun ise, kimyasal olarak gerçekleştiği, yani tek tabakalı olduğu saptanmıştır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen verilerin, önceki çalışmalardan bazıları ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şeker ve ark., 2008; Lodi ve ark., 2008; Gong ve ark., 2005). Ortam sıcaklığı, kullanılan algin morfolojik şekli ve biyokütlesinin canlı olup olmamasına bağlı olarak, alglerin C_m değerlerinin değiştiği bildirilmiştir (Chojnacka ve ark., 2005; Michalak ve ark., 2007; Doshi ve ark., 2007a; Doshi ve ark., 2007 b). Elde edilen verilerin, kullanılan alg türünün, ortam sıcaklığının ve biyokütle derişiminin farklı olmasından dolayı önceki çalışmalardan bazıları ile benzerlik göstermediği saptanmıştır (Michalak ve ark., 2007; Doshi ve ark., 2007a; Doshi ve ark., 2007b; Solisio ve ark., 2008).

4.4.2. *Gracilaria verrucosa*

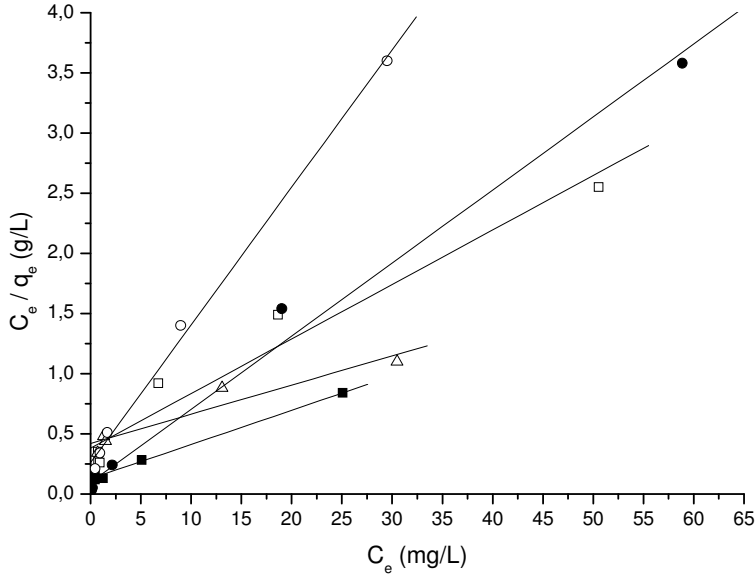
G. verrucosa'nın farklı derişimlerdeki metal çözeltilerinde biyosorbsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bunun için, 25 mg. *G. verrucosa*'ya farklı derişimlerdeki (6 mg/l ile 100 mg/l arasında) 10 ml.lik metal çözeltileri eklenmiş, ekstraksiyon sonucu elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermi uygulanmıştır. Dengedeki çözeltide adsorblanmadan kalan madde derişimi (C_e) ile adsorblanan madde miktarı (q_e) arasındaki ilişki Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



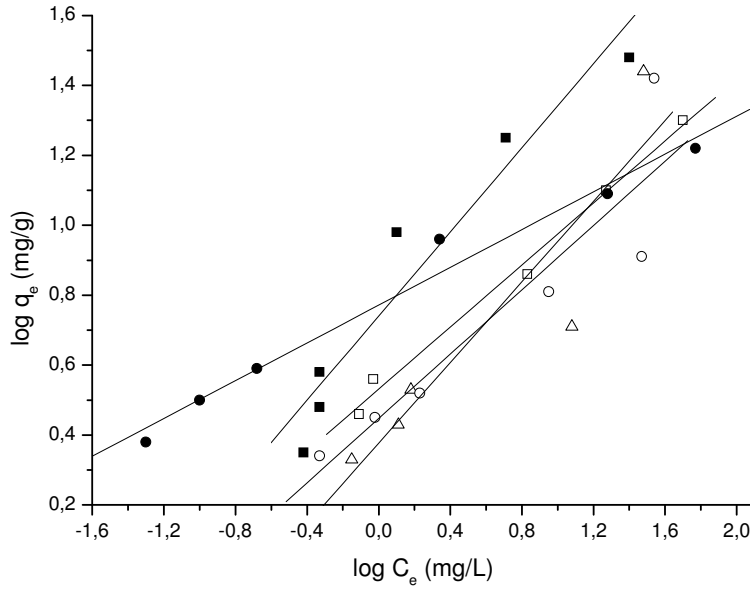
Şekil 4. 29. *G. verrucosa*'da C_e 'ye karşı q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çözelti derişiminin artmasıyla birlikte, adsorblanan madde miktarının da arttığı görülmüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorblama kapasitesi 19,79 mg/g, Cd (II) iyonu için 16,46 mg/g, Zn (II) iyonu için 34,57 mg/g, Pb (II) iyonu için 33,80 mg/g ve Co (II) iyonu için 8,20 mg/g olduğu bulunmuştur (Şekil 4.29).

G. verrucosa'da deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.30'da, Freundlich izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.31'de, hesaplanan Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon sabitleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 30. *G. verrucosa*'da C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.



Şekil 4. 31. *G. verrucosa*'da $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co

Çizelge 4. 2. *G. verrucosa*'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)

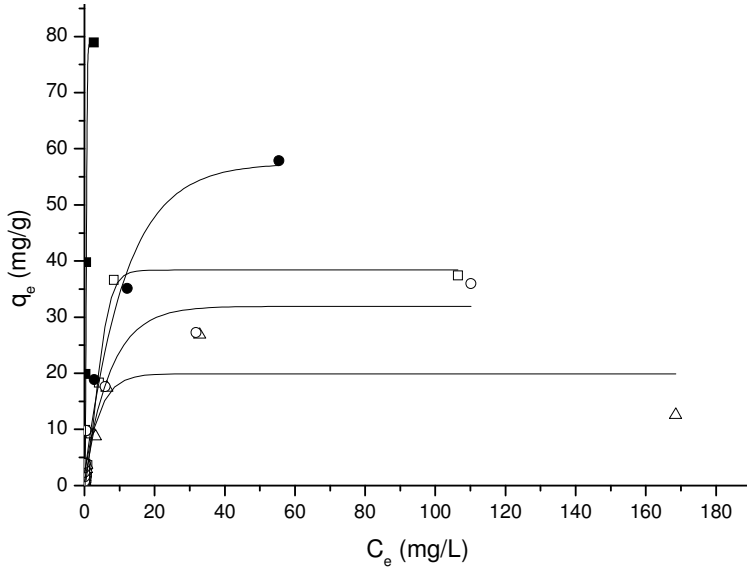
<i>G.verrucosa</i>		Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli	
Metal	$C_m(mg/g)$	a_L	R_L^2	n_f	$K_f(mg/g)$	R_F^2
Cu	22,06	0,12	0,977	2,25	3,40	0,996
Cd	16,45	0,634	0,995	3,71	5,91	0,989
Zn	41,20	0,06	0,958	1,73	2,38	0,912
Pb	35,14	0,23	0,996	1,66	5,50	0,964
Co	8,74	0,44	0,998	2,17	2,80	0,918

Elde edilen bulgulardan, Cu (II) iyonunun adsorblanmasının Freundlich izoterm modeline ($R_F^2 = 0,996$), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının ise, Langmuir izoterm modeline (sırasıyla $R_L^2 = 0,995$; $0,958$; $0,996$; $0,998$) daha çok uyduğu görülmüştür (Çizelge 4.2). *G. verrucosa*'daki Cu (II) iyonunun adsorblanmasının fiziksel olarak yani çok tabakalı olarak gerçekleştiği, diğer iyonların ise, kimyasal olarak yani tek tabakalı olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

Tez kapsamındaki verilerin, *Gracilaria*'nın farklı türleri ile yapılan denemelerden, Esmaceli ve ark. (2008) ve Beolchini ve ark. (2009) ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Rad ve ark. (2004)'nın *G. corticata*'da Cs iyonunun C_m değeri ile, tez çalışmasındaki Cd (II) iyonunun C_m değeri, Bermudez ve ark. (2011)'in *G. caudata*'da Ni (II) iyonunun C_m değeri ile, tez çalışmasındaki Zn (II) iyonunun C_m değeri benzerlik göstermektedir. Chaisuksant (2003), *G. fisheri*'ye biyosorbsiyon öncesi $CaCl_2$ ile yaptığı modifikasyon işleminin biyokütlerdeki aljinatın filtre edilmesini önleyerek metal adsorbsiyon kapasitesini arttırdığını bildirmiştir. Chaisuksant (2003)'de Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının maksimum adsorblama kapasiteleri, tez çalışmasındaki değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Bunun modifikasyon işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.3. *Cystoseira barbata*

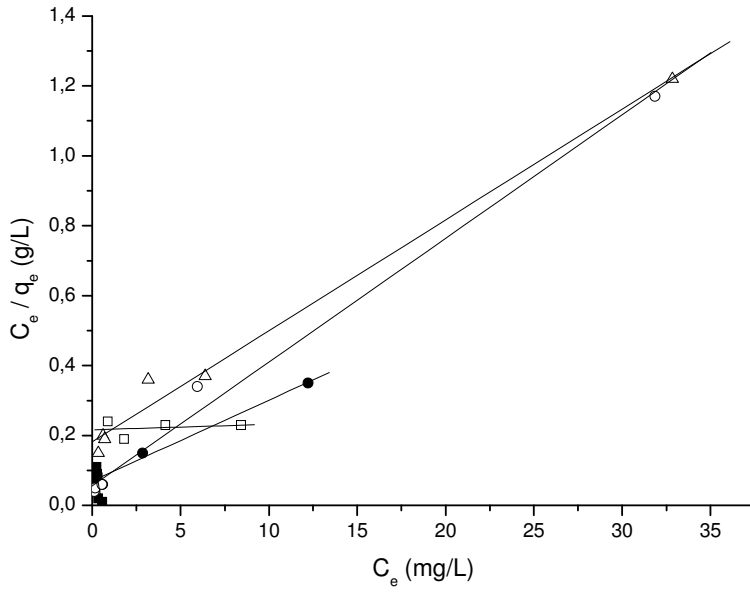
C. barbata'nın farklı derişimlerdeki metal çözeltilerinde biyosorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Bunun için, 25 mg. *C. barbata*'ya farklı derişimlerdeki (6 mg/l ile 100 mg/l arasında) 10 ml.lik metal çözeltileri eklenmiştir. Ekstraksiyon sonucu elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermi uygulanmıştır. Dengedeki çözeltide adsorblanmadan kalan madde derişimi (C_e) ile adsorblanan madde miktarı (q_e) arasındaki ilişki Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



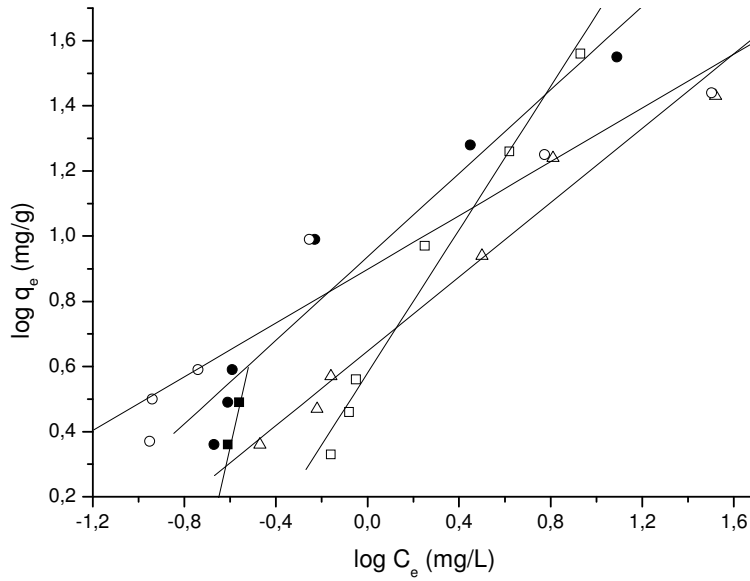
Şekil 4. 32. *C. barbata*'da C_e 'ye karşı q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çözelti derişiminin artmasıyla birlikte, adsorblanan madde miktarının da arttığı görülmüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorblama kapasitesi 37,41 mg/g, Cd (II) iyonu için 57,82 mg/g, Zn (II) iyonu için 26,86 mg/g, Pb (II) iyonu için 78,93 mg/g ve Co (II) iyonu için 35,95 mg/g olduğu bulunmuştur (Şekil 4.32).

C. barbata'da deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.33'de, Freundlich izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.34'de, hesaplanan Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon sabitleri ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4. 33. *C. barbata*'da C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.



Şekil 4. 34. *C. barbata*'da $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çizelge 4. 3. *C. barbata*'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)

<i>C. barbata</i>	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
	Metal	C_m (mg/g)	a_L	R_L^2	n_f	K_f (mg/g)
Cu	*	*	*	0,91	3,80	0,990
Cd	43,35	0,33	0,992	1,56	8,64	0,965
Zn	31,53	0,17	0,995	1,75	4,43	0,986
Pb	*	*	*	0,33	153,51	0,989
Co	28,27	0,63	0,997	7,91	2,43	0,965

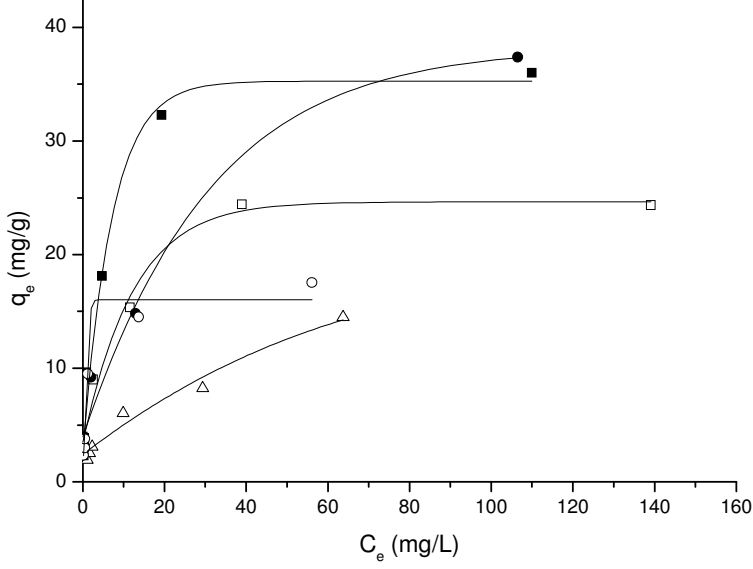
* Langmuir modeline uymamıştır

Elde edilen bulgulardan, Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorblanmalarının Freundlich izoterm modeline (sırasıyla $R_F^2 = 0,990; 0,989$), Cd (II), Zn (II) ve Co (II) iyonlarının ise, Langmuir izoterm modeline (sırasıyla $R_L^2 = 0,992; 0,995; 0,997$) daha çok uyduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). *C. barbata*'daki Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorblanmasının fiziksel olarak yani çok tabakalı olarak gerçekleştiği, diğer iyonların ise, kimyasal olarak yani tek tabakalı olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

C. barbata'nın verileri ile *Cystoseira*'nın farklı türleri ile yapılan çalışmalar benzerlik göstermektedir (Lodeiro ve ark. (2006); Naddafi ve Saeedi, 2009). Basha ve ark. (2008)'nin *C. indica*'daki Cr (VI) iyonu ile yaptıkları deneme sonuçları ile, tez kapsamındaki Zn (II) ve Co (II) iyonlarının C_m değerleri, Herrero ve ark. (2005)'nin *C. baccata*'da Hg (II) iyonunun giderilmesi ile yaptıkları denemede Hg (II) iyonunun C_m değeri ile tez kapsamındaki Pb (II) iyonunun C_m değeri benzerlik göstermektedir.

4.4.4. *Caulerpa racemosa*

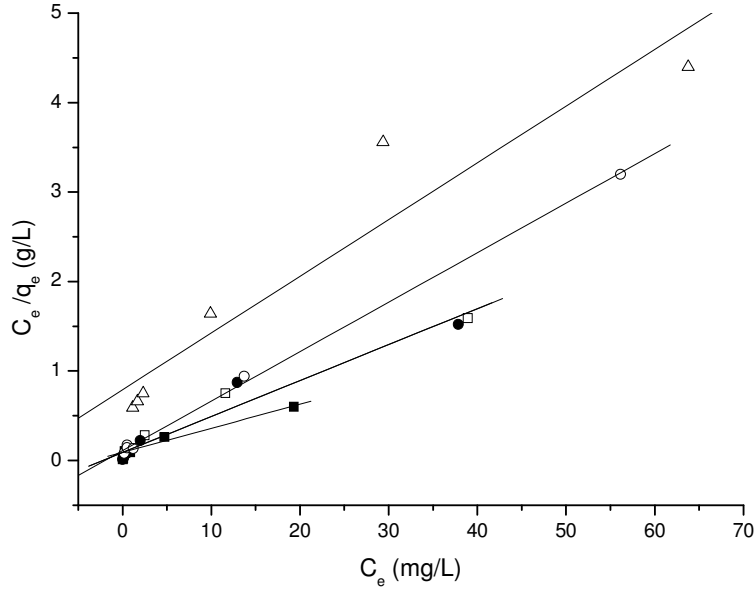
C. racemosa'nın farklı derişimlerdeki metal çözeltilerinde biyosorbisyon özellikleri incelenmiştir. Bunun için, 25 mg. *C. racemosa*'ya farklı derişimlerdeki (6 mg/l ile 100 mg/l arasında) 10 ml.lik metal çözeltileri eklenmiştir. Ekstraksiyon sonucu elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich adsorbisyon izotermi uygulanmıştır. Dengedeki çözeltide adsorblanmadan kalan madde derişimi (C_e) ile adsorblanan madde miktarı (q_e) arasındaki ilişki Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



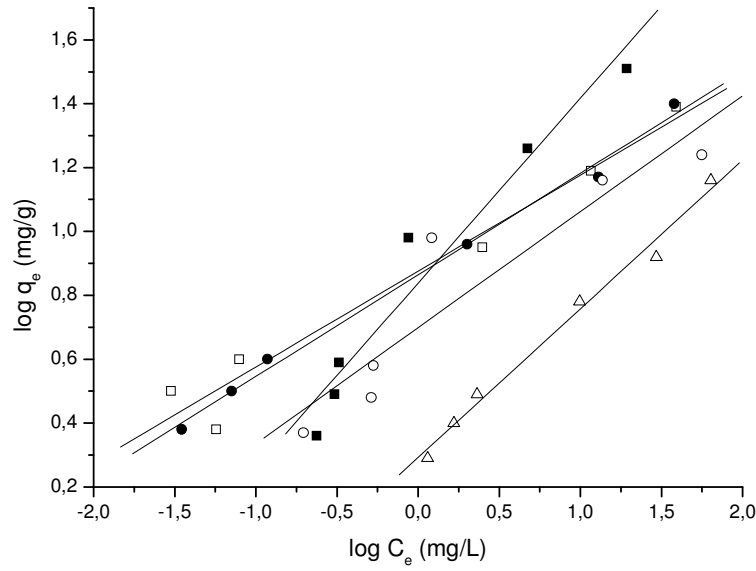
Şekil 4. 35. *C. racemosa*'da C_e 'ye karşı q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çözelti derişiminin artmasıyla birlikte, adsorblanan madde miktarının da arttığı görülmüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorblama kapasitesi 24,43 mg/g, Cd (II) iyonu için 24,86 mg/g, Zn (II) iyonu için 14,49 mg/g, Pb (II) iyonu için 36,00 mg/g ve Co (II) iyonu için 17,54 mg/g olduğu bulunmuştur (Şekil 4.35).

C. racemosa'da deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.36'da, Freundlich izoterm modeline uygunluğu Şekil 4.37'de, hesaplanan Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon sabitleri ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4. 36. *C. racemosa*'da C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.



Şekil 4. 37. *C. racemosa*'da $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.

Çizelge 4. 4. *C. racemosa*'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)

<i>C.racemosa</i>	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
	Metal	$C_m(mg/g)$	a_L	R_L^2	n_f	$K_f(mg/g)$
Cu	24,88	0,45	0,983	3,33	7,52	0,983
Cd	24,88	0,45	0,975	3,14	7,31	0,997
Zn	15,77	0,08	0,954	2,15	1,96	0,995
Pb	37,13	0,30	0,993	1,73	6,90	0,974
Co	18,07	0,50	0,999	2,75	4,99	0,931

Elde edilen bulgulardan, Cu (II) iyonunun adsorblanmasının hem Freundlich izoterm modeline ($R_F^2 = 0,983$) hem de Langmuir izoterm modeline ($R_L^2 = 0,983$), Cd (II), Zn (II) iyonlarının Freundlich izoterm modeline (sırasıyla, $R_F^2 = 0,997$; $0,995$), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının ise, Langmuir izoterm modeline (sırasıyla $R_L^2 = 0,993$; $0,999$) daha çok uyduğu görülmüştür (Çizelge 4.4) *C. racemosa*'daki Cu (II) iyonlarının adsorblanmalarının hem fiziksel, hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının adsorblanmasının fiziksel olarak yani çok tabakalı olarak gerçekleştiği, Pb (II) ve Co (II) iyonlarının ise, kimyasal yani tek tabakalı olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

Çalışma kapsamına elde edilen verilerin önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Beolchini ve ark., 2009; Dekhil ve ark., 2011a; Dekhil ve ark., 2011b). Pavasant ve ark. (2006), *C. lentillifera*'da Cu (II), Cd (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonları ile derişim çalışması yapmıştır. Bu çalışmadaki verilerden Cu (II) iyonun C_m değeri ile, tez çalışmasındaki Cu (II) iyonunun C_m değeri benzerlik göstermiştir. Cd (II), Pb (II) ve Zn (II) değerleri tez çalışmasında daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeninin, *C. racemosa* ile *C. lentillifera* arasındaki kimyasal bileşimin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Beolchini ve ark., (2009)'nın C. Bursalı ve ark. (2009)'nın *Caulerpa racemosa var.cylindracea*'da Borun adsorbisyon özelliklerini inceledikleri denemede, yapılan izoterm çalışmalarına göre, Borun Freundlich izoterm modeline uyduğu (K_f değeri

0,15 mg/g), dolayısıyla adsorblama olayının çok tabakalı olarak gerçekleştiği belirtilmiştir.

Bu sonucun, tez kapsamındaki değerlerden farklı çıktığı gözlenmiştir.

Tez kapsamında seçilen alglerden daha farklı adsorbentlerin maksimum adsorblama kapasiteleri (q_m) Çizelge 4.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 5. Farklı adsorbentlerin q_m değerleri

Adsorbent	Metal	q_m (mg/g)	Referans
<i>Chlorella vulgaris</i>	Pb	95,31	Klimmek ve ark.(2001)
	Cd	32,59	
	Ni	17,36	
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cd	200,00	Aksu (2001)
<i>Dunaliella salina</i>	Pb	20,72	Klimmek ve ark.(2001)
	Cd	7,87	
	Ni	3,36	
	Zn	3,92	
<i>Spirogyra</i> sp.	Pb	140	Gupta ve Rastogi (2008)
<i>Dunaliella</i> sp.	Cr (VI)	58,3-45,5	Dönmez ve Aksu (2002)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cu	33,30	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir
<i>Ceramium virgatum</i>	Cd	39,7	Sarı ve Tuzen (2008)
<i>Asparagopsis armata</i>	Cd	32,3	Romera ve ark. (2007)
	Zn	21,6	
	Cu	21,3	
	Pb	63,7	
<i>Chondrus crispus</i>	Cd	75,2	
	Zn	45,7	
	Cu	40,5	
	Pb	204,1	
<i>Ulva reticulata</i>	Cu	74,63	Vijayaraghavan ve ark., (2004)
<i>Ulva lactuca</i>	Pb	126,39	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir
<i>Codium fragile</i>	Cd	9,29	
<i>Codium taylori</i>	Ni	5,81	
<i>Codium taylori</i>	Pb	376,07	
<i>Chondrus crispus</i>	Pb	194,97	
<i>Chondrus crispus</i>	Ni	26,00	
<i>Corallina officinalis</i>	Cd	29,69	
<i>Galaxaura marginata</i>	Pb	25,12	
<i>Polysiphonia violacea</i>	Pb	102,00	

<i>Porphira columbina</i>	Cd	45,50	
<i>Durvillaea potatorum</i> (ön işlem görmüş)	Cd	123,65	Matheickal ve ark.,(1999)
Ön işlem görmüş <i>Padina</i> sp.	Cd	59,58	Cruz ve ark.(2004)
<i>Padina</i> sp.	Cd	59,58	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir
<i>Padina gymnospora</i>	Pb	65,06	
<i>Padina tetrastomatica</i>	Pb	217,35	
<i>Padina tetrastomatica</i>	Cd	59,58	
<i>Laminaria japonica</i>	Pb	275,56	Yu ve ark (1999)
	Cu	76,26	
	Cd	124,77	
<i>Laminaria hyperbola</i>	Pb	279,72	
	Cu	77,53	
	Cd	92,17	
<i>Laminaria japonica</i> (EC)	Cd	207,95	Liu ve ark.,(2009)
	Cu	113,12	
	Zn	92,84	
<i>Laminaria japonica</i> (PC)	Cd	118,03	
	Cu	94,68	
	Zn	72,57	
<i>Laminaria japonica</i> (GA)	Cd	75,31	
	Cu	26,05	
	Zn	40,54	
<i>Laminaria japonica</i> (EC)	Pb	352,24	Luo ve ark.(2006)
<i>Laminaria japonica</i> (PC)	Pb	391,61	
<i>Laminaria taylorii</i>	Cd	41,59	Klimmek ve ark., (2001)
<i>Laminaria taylorii</i>	Pb	304,58	
<i>Laminaria taylorii</i>	Zn	32,04	
<i>Sargassum</i> sp.	Cd	157,8	Valdman ve Leite
	Zn	118,5	
	Cu	77,4	
<i>Sargassum</i> sp.	Cd	157,37	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir
<i>Sargassum</i> sp.	Cu	68,63	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir
<i>Sargassum</i> sp.	Cd	120	Cruz ve ark. (2004)
<i>Sargassum baccularia</i>	Cd	83,18	Hashim ve Chu (2004)
<i>Sargassum siliquosum</i>	Cd	82,06	Hashim ve Chu (2004)
<i>Undaria pinnatifida</i>	Pb	403,00	Wang ve Chen 2009'dan modifiye edilmiştir

<i>Ascophyllum nodosum</i>	Pb	263,14	Yu ve ark. (1999a)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd	115,78	
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cu	75,62	
<i>Lessonia flavicans</i>	Pb	300,44	
<i>Lessonia flavicans</i>	Cu	81,98	
<i>Lessonia flavicans</i>	Cd	130,39	
<i>Ecklonia maxicama</i>	Pb	290,08	
<i>Ecklonia maxicama</i>	Cu	77,53	
<i>Ecklonia maxicama</i>	Cd	125,34	
<i>Ecklonia radiata</i>	Pb	261,07	
<i>Ecklonia radiata</i>	Cu	70,54	
<i>Ecklonia radiata</i>	Cd	116,91	
<i>Durvillaea potatorum</i>	Pb	321,16	
<i>Durvillaea potatorum</i>	Cu	83,25	
<i>Durvillaea potatorum</i>	Cd	132,64	
<i>Turbinaria ornata</i>	Cu	147,06	Vijayaraghavan ve ark. (2005)
Avustralya doğal zeoliti	Pb	16,58	Matheickal ve Yu (1999)
Doğal zeolit	Pb	37,29	Rincon ve ark., (2005)
İyon değiştirici reçine (Dualit GT-73)	Pb	283,86	Matheickal ve Yu (1999)
İyon değiştirici reçine	Pb	283,86	Rincon ve ark., (2005)
İyon değiştirici reçine	Cd	66,32	
Klinoptilolit	Cd	23,61	Cruz ve ark.(2004)
Aktive edilmiş granül karbon	Cd	7,88	
Kalsit	Pb	19,92	Dekhil ve ark. (2011)
	Cd	18,52	
<i>S. platensis</i>	Cu	11,25	Tez çalışması*
	Cd	36,77	
	Zn	15,56	
	Pb	34,99	
	Co	18,25	
<i>G. verrucosa</i>	Cu	19,79	
	Cd	16,46	
	Zn	34,57	
	Pb	33,80	
	Co	8,20	
<i>C. barbata</i>	Cu	136,63	
	Cd	57,82	
	Zn	26,86	
	Pb	78,93	
	Co	27,26	
<i>C. racemosa</i>	Cu	24,43	
	Cd	24,86	
	Zn	14,49	
	Pb	36,00	
	Co	17,54	

*: Eşitlik (3.3)'e göre hesaplanmıştır, EC: epiklorohidrin ile çapraz bağlama yapılmış, PC: potasyum permanganat ile çapraz bağlama yapılmış, GA: gluter aldehit ile çapraz bağlama yapılmış, DW: su ile yıkanmış

4.5. Karışım Denemeleri

Bu bölümde, çalışmada kullanılan alglerin yarıştırılması için farklı derişimlerde metal karışım çözeltileri (Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) ve Co (II)) hazırlanmıştır. Biyokütleyle 10 ml olacak şekilde karışım metal çözeltileri eklenmiştir. Ekstraksiyon denemeleri sonucunda, elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.5.1. *Spirulina platensis*

0,1 mg *S. platensis*'e 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (50- 100- 200 mg/l Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) ve Pb (II) iyon karışım çözeltileri) eklenmiş ve absorbana bağlı % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 6. *S. platensis*'de metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri

<i>S. platensis</i>	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
50	83,58	17,40	61,52	97,12	79,04
100	6,45	51,48	32,93	89,91	34,67
200	1,38	83,29	14,14	80,24	11,30

Farklı derişimlerde bulunan birden fazla metal iyonu içeren karışım çözeltilerinde, metal iyonlarının % tutunma değerlerinin azaldığı bildirilmiştir (Apiratikul ve ark., 2004; Apiratikul ve Pavasant, 2006; Şeker ve ark., 2008). Tez çalışması kapsamında, karışım çözeltilerinde, 50 mg/l ve 100 mg/l'de en fazla tutulan iyonun Pb (II), 200 mg/l'de ise Cd (II) iyonu olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.6.).

Karışım çözeltilerindeki metallerin davranışları değerlendirildiğinde, 50 mg/l metal karışım çözeltilerinde, Cu (II), Pb (II) ve Co (II) iyonlarının, 100 mg/l 'de Pb (II) iyonunun ve 200 mg/l'de ise Cd (II) ve Pb (II) iyonunun daha yüksek oranda tutulduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, sonuçların önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği saptanmıştır (Şeker ve ark., 2008; (Herrero ve ark., 2005).

4.5.2. *Gracilaria verrucosa*

25 mg biyokütleyle 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (1-5-10 mg/l Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) ve Pb (II) iyon karışım çözeltileri) eklenmiş ve absorbansa bağlı % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.7.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 7. *G. verrucosa*'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri

<i>G.verrucosa</i> ham	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
1	100,00	41,87	35,41	73,70	41,18
5	19,27	10,55	4,71	21,71	9,57
10	10,93	4,06	33,00	9,75	4,25

G.verrucosa'nın ham grubunda, karışım metal çözeltilerinin derişimi artıkça, metal iyonlarının tutunma miktarlarının azaldığı görülmüştür. Tek başlarına % tutunma miktarları % 80'in üzerindeyken, karışım halinde, oranın oldukça azaldığı belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Elde edilen bulguların önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği saptanmıştır (Apiratikul ve ark., 2004; Apiratikul ve Pavasant, 2006).

4.5.3. *Cystoseira barbata*

25 mg biyokütleyle (ham ve gluter aldehit grubu) 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (1-5-10 mg/l Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) ve Pb (II) iyon karışım çözeltileri) eklenmiş ve absorbansa % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 8. *C. barbata*'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri

<i>C.barbata</i> ham	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
1	79,46	94,36	84,41	87,54	88,69
5	51,39	28,44	15,47	93,11	20,89
10	31,03	9,45	39,50	85,31	11,72
<i>C.barbata</i> Gluter aldehit	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
1	100	98,18	94,43	84,08	97,74
5	47,53	25,27	13,59	91,58	19,64
10	29,37	10,05	35,17	82,7	11,84

C. barbata'nın hem ham hem de gluter aldehit grubunda, 1 mg/l.lik metal karışım çözeltilerinde, metallerin % tutunma değerlerinin pek etkilenmediği görülmüştür. 5 ve 10 mg/l.lik metal karışım çözeltilerinde ise, her iki grupta da Pb (II) iyonunun yüksek oranda adsorblandığı saptanmıştır (Çizelge 4.8.). Genel anlamda, metal karışım çözeltilerinin derişimi arttıkça, metal iyonlarının da tutunma miktarlarının azaldığı görülmüştür. Elde edilen bulguların önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği bulunmuştur (Apiratikul ve ark., 2004; Apiratikul ve Pavasant, 2006; Herrero ve ark., 2005).

4.5.4. *Caulerpa racemosa*

25 mg biyokütleyle (ham ve gluter aldehit grubu) 10 ml.lik metal karışım çözeltileri (1-5-10 mg/l Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) ve Pb (II) iyon karışım çözeltileri) eklenmiş ve absorbansa % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 9. *C. racemosa*'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri

<i>C.racemosa</i> ham	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
1	13,99	51,86	44,32	86,85	52,49
5	14,18	64,02	17,63	44,68	21,53
10	14,68	14,95	37,45	51,65	19,18
<i>C.racemosa</i> Gluter aldehit	% Tutunma				
	Cu (II) iyonu	Cd (II) iyonu	Zn (II) iyonu	Pb (II) iyonu	Co (II) iyonu
Metal karışımı (mg/l)					
1	11,55	47,32	36,53	82,69	32,13
5	29,97	6,73	2,56	46,78	6,21
10	1,66	2,86	33,00	26,12	4,85

C. racemosa'nın hem ham hem de gluter aldehit grubunda, 1 mg/l.lik metal karışım çözeltilerinde, Pb (II) iyonunun pek etkilenmediği, Pb (II) iyonu dışındaki diğer tüm metal iyonlarında ise % tutunma değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ham grupta 1 mg/l'de en çok tutunan metal Pb (% 86,85), 5 mg/l'de Cd (% 64,02)'dir. 10 mg/l metal karışım çözeltilerinde metallerin tutunma oranı azalmaktadır. Gluter aldehit grubunda, 1 mg/l'de Pb'nin tutunma oranı (% 82,69) en fazladır. 5- 10 mg/l.lik metal karışım çözeltilerinde ise değerler azalmaktadır (Çizelge 4.9.). Genel anlamda, metal karışım çözeltilerinin derişimi arttıkça, metal iyonlarının da tutunma miktarlarının azaldığı görülmüştür. Elde edilen

sonuçların, önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği saptanmıştır (Apiratikul ve ark., 2004; Apiratikul ve Pavasant, 2006; Herrero ve ark., 2005).

4.6. Geri Alım Denemeleri

Bu bölümde, her bir metal iyonu için en iyi süre ve pH'da ekstraksiyon denemesi yapılmış, örneklerin süzülmesinden sonra 5 ml ile 30 dk. süre içerisinde farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin geri alımına çalışılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde gösterilmiştir.

4.6.1. *Spirulina platensis*

S. platensis'de geri alım çalışması için, 0,1 g biyokütleyle, 10 ml.'lik 50 mg/l metal çözeltileri eklenmiş, örneklerin süzülmesinden sonra, farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin geri alımına çalışılmıştır. Her bir element ve kimyasal için hesaplanan % geri alım değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 10. *S. platensis*'in farklı kimyasallarla % geri alım değerleri

<i>S. platensis</i>	Kullanılan kimyasal	% Geri alım Cu (II) iyonu	% Geri alım Cd (II) iyonu	% Geri alım Zn (II) iyonu	% Geri alım Pb (II) iyonu	% Geri alım Co (II) iyonu
	De iyonize Su	17,61	0,82	1,92	3,30	5,69
	0,1 M HCl	94,89	93,59	80,25	49,82	30,18
	0,1 M EDTA	31,97	14,59	36,72	32,54	5,66
	0,1 M HNO ₃	66,52	96,04	82,65	30,61	31,17

S. platensis'de adsorblanan metal iyonlarının % geri alım değerleri incelendiğinde, Cu (II) iyonu için en uygun kimyasalın 0,1 M HCl (% 94,89), Cd (II) iyonu için 0,1 M HCl ve 0,1 M HNO₃ (sırasıyla; 93,59; 96,04), Zn (II) iyonu için ise 0,1 M HCl ve 0,1 M HNO₃ (sırasıyla; 80,25; 82,65) olduğu gözlenmiştir. Pb (II) ve Co (II) iyonları için ise, geri alım değerlerinin diğer elementlere göre pek yüksek çıkmadığı bulunmuştur (Çizelge 4.10.). Elde edilen verilerin önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Chojnacka ve ark. (2005).

4.6.2. *Gracilaria verrucosa*

G.verrucosa'da desorbsiyon çalışması için, 25 mg biyokütleyle, 10 ml.'lik 10 mg/l metal çözeltileri eklenmiş, örneklerin süzülmesinden sonra 5 ml ile 30 dk. süre içerisinde farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin

geri kazanımına çalışılmıştır. Her bir element ve kimyasal için hesaplanan % geri alım değerleri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 11. *G.verrucosa*’nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri

<i>G.verrucosa</i>	Kullanılan kimyasal	% Geri alım Cu (II) iyonu	% Geri alım Cd (II) iyonu	% Geri alım Zn (II) iyonu	% Geri alım Pb (II) iyonu	% Geri alım Co (II) iyonu
	Deiyonize su	0,15	0,44	0,90	0,20	0,31
	0,1 M HCl	90,29	99,79	97,65	94,16	99,04
	0,1 M EDTA	9,02	27,68	37,21	12,64	11,70
	0,1 M HNO ₃	95,66	99,82	97,47	77,19	88,04

G. verrucosa’da adsorblanan metal iyonlarının % geri alım değerleri incelendiğinde, adsorblanan her 5 element için de 0,1 M HCl’de ve Cu (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için 0,1 M HNO₃’de % 90’ın üzerinde geri alımın gerçekleştiği saptanmıştır (Çizelge 4.11.) Elde edilen verilerin önceki çalışmalarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Chojnacka ve ark. (2005).

4.6.3. *Cystoseira barbata*

C. barbata’da desorbsiyon çalışması için, 25 mg biyokütleyle, 10 ml.’lik 10 mg/l metal çözeltileri eklenmiş, örneklerin süzülmesinden sonra 5 ml ile 30 dk. süre içerisinde farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin geri kazanımına çalışılmıştır. Her bir element ve kimyasal için hesaplanan % geri alım değerleri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 12. *C. barbata*’nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri

<i>C.barbata</i>	Kullanılan kimyasal	% Geri alım Cu (II) iyonu	% Geri alım Cd (II) iyonu	% Geri alım Zn (II) iyonu	% Geri alım Pb (II) iyonu	% Geri alım Co (II) iyonu
	Deiyonize su	0,00	0,00	0,35	0,12	0,00
	0,1 M HCl	68,81	51,14	93,64	58,08	98,32
	0,1 M EDTA	0,93	0,54	1,98	0,52	0,33
	0,1 M HNO ₃	91,72	92,84	81,14	47,04	82,45

C. barbata’da adsorblanan metal iyonlarının % geri alım değerleri incelendiğinde, Cu (II) ve Cd (II) iyonları için 0,1 M HNO₃’de, Zn (II), ve Co (II) iyonları için ise 0,1 M HCl’de % 90’ın üzerinde geri alımın gerçekleştiği saptanmıştır (Çizelge 4.12.).

4.6.4. *Caulerpa racemosa*

C. racemosa'da desorbsiyon çalışması için, 25 mg biyokütleyle, 10 ml.'lik 10 mg/l metal çözeltileri eklenmiş, örneklerin süzülmesinden sonra 5 ml ile 30 dk. süre ile farklı kimyasallarla (0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃, su ve 0,1 M EDTA) yüklenen metallerin geri kazanımına çalışılmıştır. Her bir element ve kimyasal için hesaplanan % geri alım değerleri Çizelge 4.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 13. *C. racemosa*'nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri

<i>C.racemosa</i>	Kullanılan kimyasal	% Geri alım Cu (II) iyonu	% Geri alım Cd (II) iyonu	% Geri alım Zn (II) iyonu	% Geri alım Pb (II) iyonu	% Geri alım Co (II) iyonu
	Deiyonize su	0,78	0,18	0,20	0,25	0,00
	0,1 M HCl	58,12	51,42	80,53	69,17	79,35
	0,1 M EDTA	1,37	1,03	9,97	21,00	2,43
	0,1 M HNO ₃	83,80	68,48	70,80	39,89	77,86

C. racemosa'da adsorblanan metal iyonlarının % geri alım değerleri incelendiğinde, Cu (II) ve Cd (II) iyonları için en iyi % geri alımın HNO₃'de (sırasıyla; 83,80; 68,48), Zn (II), Pb (II) ve Co (II) iyonları için ise 0,1 M HCl'de (sırasıyla; 80,53; 69,17; 79,35) olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.13.).

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm denemelerin sonuçları, Çizelge 4.14.'de özetlenerek gösterilmiştir.

Çizelge 4. 14. Tez çalışmasının sonuçları

Alg	Element	Grup	pH	% Tutunma	Süre (dk)	C _m (mg/g)	K _f (mg/g)	Karışım	Geri alım
<i>S. platensis</i>	Cu	Ham	6	43,90	30	10,27	1,11	50-100 mg/l.'de Pb (II) (%97,12 / % 89,91) 200 mg/l.'de Cd (% 83,29)	0,1 M HCl (%95) 0,1 M HNO ₃ - 0,1 M HNO ₃ (~ % 95) 0,1 M HNO ₃ – 0,1 M HCl (~ ~ 81)
	Cd	Ham	6	87,28	30	0,50	0,50		
	Zn	Ham	6	87,90	60	17,21	2,14		
	Pb	Ham	8	96,99	30	67,39	3,21		
	Co	Ham	6	68,25	30	41,19	0,28		
<i>G. verrucosa</i>	Cu	Ham	6	97,47	20	22,06	3,40	1 mg/l.'de Cu (II) (% 100)	Tüm elementler için 0,1 M HCl ve 0,1 M HNO ₃ (%90 civarında)
	Cd	Ham	7	89,50	30	16,45	5,91		
	Zn	Ham	7	82,70	30	41,20	2,38		
	Pb	Ham	6	100	150	35,14	5,50		
	Co	Ham	6	86,19	30	8,74	2,80		
<i>C. barbata</i>	Cu	Ham	6	95,64	150	3,80	3,80	Ham grupta, 1 mg/l.'de Cd (II) (% 94,36) 5-10 mg/l.'de Pb (II) (% 93,11, % 85,31) GA grupta, 1 mg/l.'de Cu (II) (% 100) 5 – 10 mg/l.'de Pb (II) (%91,58 - % 82,70)	0,1 M HNO ₃ (%92) 0,1 M HNO ₃ (%93) 0,1 M HCl (%94) 0,1 M HCl (%58) 0,1 M HCl (%98)
	Cd	GA	6	99,06	30	43,35	8,64		
	Zn	Ham	6	93,80	30	31,53	4,43		
	Pb	Ham	6	99,05	90	153,51	153,51		
	Co	GA	6	97,80	30	28,27	2,43		
<i>C. racemosa</i>	Cu	GA	5	93,75	90	24,88	7,52	Ham grupta, 1 mg/l.'de Pb (II) (% 86,85), 5 mg/l.'de Cd (II) (% 64,02) GA grupta 1 mg/l.'de Pb (II) (%82,69)	0,1 M HNO ₃ (%84) 0,1 M HNO ₃ (%69) 0,1 M HCl (%81) 0,1 M HCl (%69) 0,1 M HCl – 0,1 M HNO ₃ (~ %78)
	Cd	GA	5	96,63	150	24,88	7,31		
	Zn	Ham	5	82,19	60	15,77	1,96		
	Pb	Ham	5	98,63	60	37,13	6,90		
	Co	GA	5	96,06	30	18,07	4,99		

4.7. FTIR Analizleri

Algler içerdikleri protein, vitamin, polisakkarit ve yağ asitlerinden dolayı, hidroksil, karboksil, amino, fosfat, amin gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler. Alg yüzeyinde gerçekleşen metal bağlama mekanizmasının anlaşılmasında bu fonksiyonel gruplar anahtar görevi görmektedir. Alg ve metal türüne göre, fonksiyonel grupların dalga boylarında kaymalar gözlenmektedir (Pavasant ve ark., 2006). Alglerdeki fonksiyonel gruplar ve sınıflandırılmaları Çizelge 4.15’de, fonksiyonel gruplardaki bağların dalga boyları (cm^{-1}) ise, Çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Fonksiyonel grupların formülleri ve bileşiklerin adlandırılması.

Fonksiyonel grupların formülü	İsim	Bileşiklerin sınıflandırılması
R-OH	Hidroksil grubu	Alkol, karbonhidrat
R-NH ₂	Amino grubu	Protein, nükleik asitler
R ¹ COR ²	Karbonil grubu	Aldehit, polisakkarit, keton
RCOOH	Karboksil grubu	Yağ asidi, protein, organik asit
RCOOR ¹	Ester grubu	Yağlar
ROP(=O)(OH) ₂	Fosfat grubu	DNA, RNA, ATP
R-SH	Sülhidril	Sistein, amino asit, protein

(Karlson P., 1992)

Çizelge 4.16. Fonksiyonel grupların dalga boyları.

Fonksiyonel grupların bağları	Dalga boyu (cm^{-1})
OH gerilmesi	3400-3600
N-H gerilmesi	3300-3500
S=O gerilmesi	1000-1080
S-O gerilmesi	700-900
C-H gerilmesi (alken, alkin, aren)	3050-3300
C-H gerilmesi (alkan)	2900-2980
C-H gerilmesi (aldehit)	2700-2900
C=O gerilmesi (aldehit ve keton)	1710-1720
C=O gerilmesi (ester)	1740
C=O gerilmesi (amit)	1660
C=O gerilmesi (asit)	1700
C-O gerilmesi	1130-1160
C=N gerilmesi	~ 1650

(Erdik, 1993)

Tez kapsamında seçilen ağır metallerin, alg yüzeyindeki hangi fonksiyonel gruplara bağlandığının anlaşılması için, alglere FTIR analizleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.7.1. *Spirulina platensis*

S. platensis'in adsorbsiyon olayı sonucunda, fonksiyonel gruplarındaki değişimin anlaşılması için spektrumu çekilmiştir. *S. platensis*'in ağır metalleri adsorblamadan önceki ve sonraki spektrumu Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4. 38. *S. platensis*'in FTIR spektrumu, (A), Zn, (B) Cd, (C) Cu, (D) Pb, (E) Co yüklenmiş ve (F) ham hali

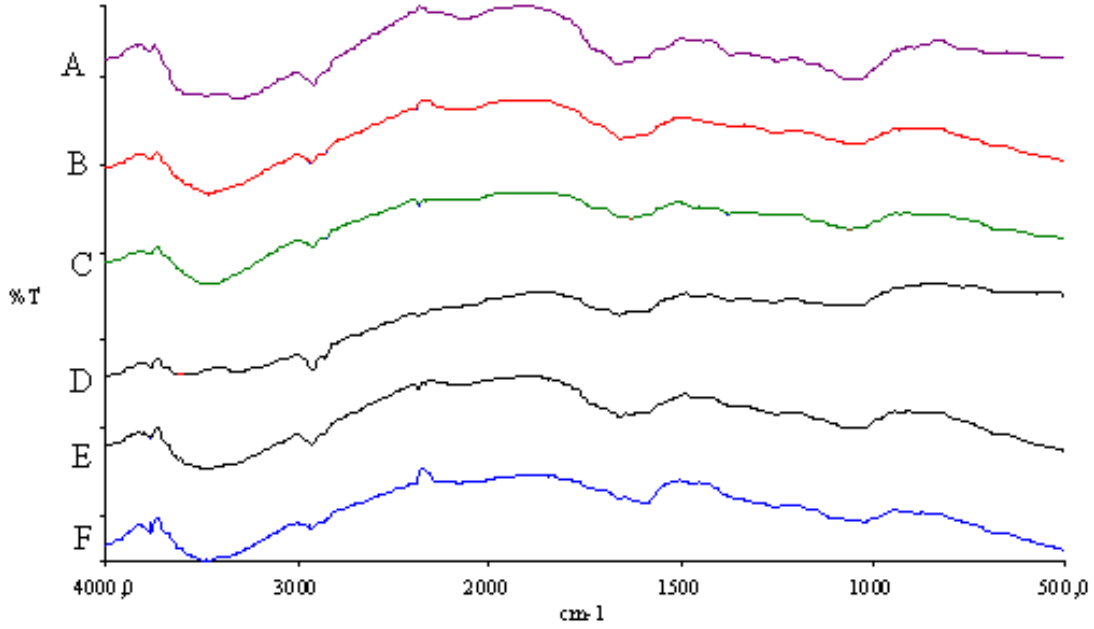
Spektrum sonuçlarına göre, *S. platensis*'in ham halindeki, 3424 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki, -NH ve -OH bağından, 2929 cm^{-1} 'deki ise alkil grubundaki C-H bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lodeiro ve ark., 2006; Doshi ve ark., 2007a). 1650 cm^{-1} 'deki pik, amino asitlerdeki C=O ve C=N bağından, 1538 cm^{-1} 'deki pikin ise, C=O bağından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Doshi ve ark., 2007a). 1395 cm^{-1} 'deki pikin sülfanat grubundan, 1060 cm^{-1} 'deki pikin ise C-O bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bursali ve ark., 2009; Lodeiro ve ark., 2006; Gong ve ark., 2005).

S. platensis'in ham hali ile metal yüklemesi sonucundaki spektrumları karşılaştırıldığında, tüm elementlerin -NH ve -OH bağına, Cu (II) iyonunun C-H bağına, Cd (II), Cu (II), Co (II) ve Zn (II) iyonlarının ise, C-O bağına bağlandığı görülmüştür.

Chonjnacka ve ark., (2005), *Spirulina maxima* yaptıkları denemede, pH 2-5 arasında gerçekleşen metal bağlanmanın, hücredeki karboksil gruplarda, pH 5-9 arasında, karboksil ve fosfat gruplarında, pH 9-12 arasında ise karboksil, fosfat ve hidroksil (ya da amin) gruplarında gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Spirulina sp.'de yaş ve kurutulmuş biyokütlenin Cd (II) iyonunun biosorbsiyon özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, karboksilat, fosfat ve amin/amid gruplarının tutunmada etkili olduğu, IR (infrared spektrometresi) analizleri ile belirlenmiştir (Doshi ve ark., 2007a).

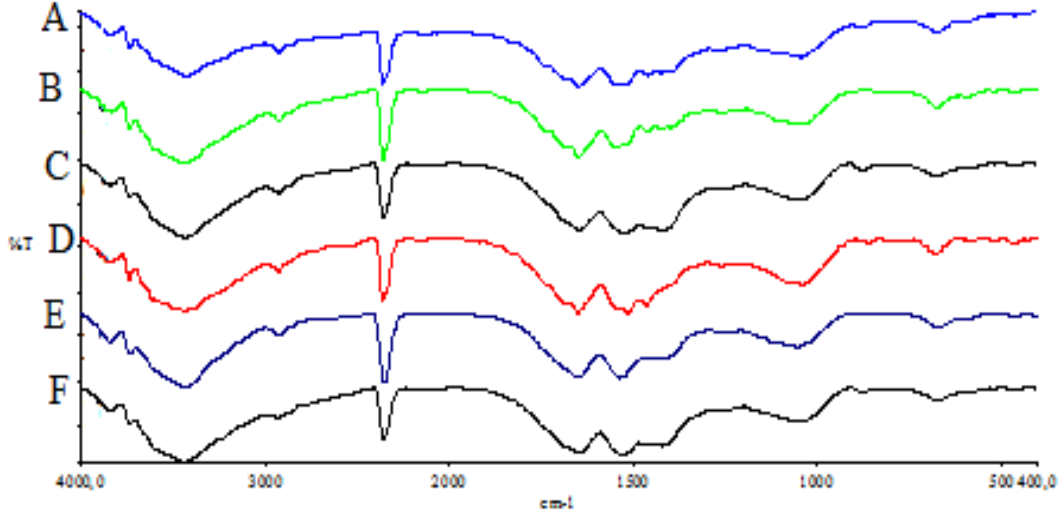
4.7.2. *Gracilaria verrucosa*



Şekil 4. 39. *G. verrucosa*'nın FTIR spektrumu, (A), Zn, (B) Cd, (C) Pb, (D) Cu, (E) Co yüklenmiş ve (F) ham hali

Spektrum sonuçlarına göre *G. verrucosa*'nın ham halindeki, 3773 cm⁻¹'deki absorpsiyon piki, OH gerilmesinden, 3477 cm⁻¹'deki absorpsiyon piki -NH ve -OH bağından, 2932 cm⁻¹ ve 2862 cm⁻¹'deki piklerin alkil grubundaki CH bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1593 cm⁻¹'deki absorpsiyon pikinin C=O ve C=N bağından, 1040 cm⁻¹'deki pikin ise S=O bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lodeiro ve ark., 2006; Doshi ve ark., 2007a).

G. verrucosa'nın ham hali ile metal yüklemesi sonucundaki spektrumları karşılaştırıldığında, tüm elementlerin C - H , C = O ve S=O bağına, Zn (II), Cd (II) ve Pb (II)'nin OH bağına, Cd (II), Pb (II) ve Cu (II)'nin ise N-H bağına bağlandığı düşünülmektedir.

4.7.3. *Cystoseira barbata*

Şekil 4. 40. *C. barbata*'nın FTIR spektrumu, (A), Pb, (B) Cd, (C) Zn, (D) Co, (E) Cu yüklenmiş ve (F) ham hali

Kahverengi alglerin metal bağlamalarında hücre çeper yapılarının önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir. Kahverengi alglerin hücre çeperlerinde kuru ağırlıkların % 20- 40 oranında aljinat içerdiği bildirilmiştir. Proteinlerin yapısındaki amin ve karboksil gruplarından dolayı ağır metalleri tutma kapasitelerinin de daha yüksek olduğu söylenmiştir (Herrero ve ark., 2005). *Cystoseira indica*'nın Cr (VI) adsorbsiyonu ile yapılan denemede algin hücre çeperinin yapısındaki polisakkarit, protein ve yağların varlığından dolayı bu yapıların iyon değiştirme özelliğine sahip olduğu ve böylelikle de Cr(VI) iyonunun bu yapılara tutunduğu bildirilmiştir (Basha ve ark., 2008). Esmer algler içerdikleri aljinat ya da aljinik asitten dolayı diğer grupta bulunan alglere göre daha yüksek metal bağlama kapasitesine sahiptirler. Esmer algler, kuru ağırlıklarının % 20- %40 oranında aljinik asit içerirler. Aljinatın negatif yüklü karboksilat (carboxylate) gruplar, metal katyonlarını iyon değişimi / elektrostatik çekim ile bağlayabilirler (Malık ve ark., 1999).

Spektrum sonuçlarına göre, *C. barbata*'nın ham halindeki 3747 cm⁻¹'deki adsorbsiyon piki, O- H gerilmesinden, 3440 cm⁻¹ 'deki ise, -NH ve -OH bağından, 2924 cm⁻¹'deki ise alkil grubundaki C-H bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lodeiro ve ark., 2006; Doshi ve ark., 2007a). 2354 cm⁻¹'deki adsorbsiyon piki, -OH bağından, 1647 cm⁻¹'deki adsorbsiyon piki, amino asitlerdeki C=O ve C=N bağından, 1522 cm⁻¹'deki

pikin ise, C=O bağından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Doshi ve ark., 2007a). 1040 cm^{-1} 'deki pikin C-O bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bursali ve ark., 2009, Lodeiro ve ark., 2006). 674 cm^{-1} 'deki adsorbsiyon pikinin, -S-O gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Pavasant ve ark., 2006).

C. barbata'nın ham hali ile metal yüklemesi sonucundaki spektrumları karşılaştırıldığında, tüm elementlerin O-H bağına, -NH bağına, Pb (II), Zn (II), Co (II), Cu (II) iyonlarının C-H bağına, Pb (II), Co (II), Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının ise, C=O bağına bağlandığı görülmüştür.

4.7.4. *Caulerpa racemosa*



Şekil 4. 41. *C. racemosa*'nın FTIR spektrumu, (A), Pb, (B) Co, (C) Cu, (D) Zn, (E) Cd yüklenmiş ve (F) ham hali

Spektrum sonuçlarına göre, *C. racemosa*'nın ham halindeki, 3408 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki -OH ve -NH gerilmesinden, 2922 cm^{-1} 'deki piki ise alifatik CH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1648 cm^{-1} 'deki pik, C=O bağından, 1366 cm^{-1} 'deki pik ise CH titreşim bağından olduğu düşünülmektedir. 1246 cm^{-1} 'deki pik S=O bağından, 1064 cm^{-1} 'deki pik ise, C-O bağından kaynaklanmaktadır (Bursali ve ark., 2009; Lodeiro ve ark., 2006; Dekhil ve ark. 2011).

C. racemosa'nın ham hali ile metal yüklemesi sonucundaki spektrumları karşılaştırıldığında, tüm elementlerin -OH ve -CH bağına, Pb (II) dışındaki iyonların ise, C-O bağına bağlandığı düşünülmüştür.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Teknolojik aktivitelere bağlı olarak, sucul ortamda bulunan ağır metal kirliliği artmakta ve ortamdaki canlılar etkilenmektedir. Bu nedenle ağır metal giderimi için pek çok bilimsel yöntem denenmektedir. Uygulanan yöntemler içerisinde, biyosorbsiyon tekniği diğerlerine göre, daha ekonomik olması, arıtım süresinin daha kısa zamanda gerçekleşmesi, yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin giderilmesi, dolayısıyla çevreye daha az zararlı olması nedeniyle son yıllarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Biyosorbsiyon yönteminde kullanılan canlıların başında da algler ön sırada yer almaktadır.

Seçilen ağır metallerden Cu, elektrik- elektronik, inşaat, ulaşım, yem ve boya sanayi gibi pek çok sanayi kollarında, Zn, lehim, pil, boya ve kozmetik alanlarda kullanılmaktadır. Çeşitli alaçımların yapısında bulunan Cd, özellikle fotoğrafçılıkta ve pil yapımında, Pb, cam üretimi, kablo izolasyonunda, alaçımlarda, Co ise, daha çok kimya ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu elementlerin hepsinin fazla miktarı, insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, dört farklı alg türünde beş farklı ağır metalin, biyosorbsiyon özellikleri incelenerek ağır metal kirliliğinin giderimi araştırılmıştır.

Makro alglere uygulanan modifikasyon işleminin, *C. barbata*'da Cd (II) ve Co (II) iyonlarında, *C. racemosa*'da ise Cu (II), Cd (II) ve Co (II) iyonlarında tutma kapasitesini arttırdığı görülmüştür. Genel anlamda, pH'ın artmasıyla birlikte, seçilen metallerin adsorblama kapasiteleri de artmaktadır. Bunun nedeni ise, hem hücre yüzeyindeki metal bağlama alanının hem de çözeltideki metal derişiminin pH'a bağlı olarak değişmesidir (Gong ve ark., 2005; Chonjnacka ve ark., 2005; Michalak ve ark., 2007). pH'ın azalmasıyla birlikte hücre yüzeyine H⁺ iyonunun bağlanması nedeniyle ortamdaki metal iyonlarının tutunması engellenmektedir (Vilar ve ark., 2005; Pavasant ve ark., 2006; Klimmek ve ark., 2001). pH 6 civarında seçilen tüm alglerin, % 80'in üzerinde metalleri (*S. platensis*'de Cu (II) ve Co (II) iyonları hariç) adsorbladığı tespit edilmiştir. Süre denemelerinde ise, metallerin adsorblanmalarının oldukça hızlı gerçekleştiği saptanmıştır.

Algler, hücre çeperlerindeki polisakkarit, protein ve yağların varlığından dolayı iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Ağır metal iyonlarının, alglerin hücre çeperlerindeki fonksiyonel gruplara bağlanması, alg ve ağır metal türüne göre de farklılık göstermektedir. Bu nedenle, alglerin karakterizasyonu için FTIR (Fourier dönüşümlü infrared

spektrometresi) analizleri yapılmıştır. Buna göre, metallerin, alglerdeki fonksiyonel gruplardan genellikle -NH, -OH ve -CH bağına bağlandığı görülmüştür.

Alg gruplarının adsorbsiyon kapasiteleri incelendiğinde, genel anlamda en fazla adsorblama kapasitesine sahip olan grup kahverengi, en az ise kırmızı alglerdir. Bunun nedeninin, kahverengi alglerin hücre duvarının bileşimindeki maddelerden kaynaklandığı bildirilmiştir (Romera ve ark., 2007). Kahverengi algler hücre çeperlerinde, kuru ağırlıklarının % 20 ile % 40'ı arasında aljinat içermekte ve bu nedenle ağır metalleri tutma kapasiteleri de daha fazla olmaktadır (Herrero ve ark., 2005).

Yapılan Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde, seçilen metallerin biyokütleyle tutunma şekillerinin (fiziksel – kimyasal) alge göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Seçilen metallerin maksimum adsorblanma kapasitesiteleri alg türüne göre de farklılık göstermektedir. Elde edilen sonuçların, farklı adsorbentlerin bazılarında daha yüksek çıktığı saptanmıştır.

Endüstriyel atıkların deşarj bölgelerinde birden fazla ağır metal karışımı olabilmektedir. Bu tez kapsamında yapılan metal karışım çalışmaları incelendiğinde, düşük derişimlerdeki Cu (II) iyonlarını *G. verrucosa* ve *C. barbata*'nın, Cd (II) iyonlarını *C. barbata*'nın, Pb (II) iyonlarını ise, *S. platensis*'in daha fazla oranda adsorbladığı bulunmuştur. Yüksek derişimlerdeki Cd (II) iyonunu *S. platensis*'in, yüksek derişimlerdeki Pb (II) iyonunu ise, *C. barbata* ve *C. racemosa*'nın daha fazla oranda adsorbladığı görülmüştür. Yapılan geri alım çalışmalarında ise, adsorblanan metal iyonlarının, 0,1 M HCl ve 0,1 M HNO₃ ile % 70'in üzerinde geri alındığı belirlenmiştir (*S. platensis*'de Pb (II) ve Co (II) iyonu hariç).

Spirulina platensis ile daha önceden yapılan çalışmalar mevcuttur, ancak; çalışmada kullanılan *S. platensis* suşu ve kullanılan elementler farklılık göstermektedir. *G. verrucosa*, *C. barbata* ve *C. racemosa* türleri ile yapılan çalışmaların bulunmaması bu tez çalışmasını özgün kılmaktadır. *C. racemosa*, Doğu Akdeniz ekosisteminde bulunan canlılar tarafından tüketilmemesi ve rakiplerinin bulunmaması nedeni ile yayılmacı özellik göstermektedir. Bu doktora tezi kapsamında, *C. racemosa*'nın Cu, Cd, Zn, Pb ve Co metalleri için iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen bilgiler ışığında aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- Bölgelere uygun alg envanterleri oluşturulabilir.

- Stok yoğunluklarının belirlenmesi ve var olan listelerin bölgelere göre güncellenmesi ile ağır metal biyosorbsiyonunda kullanılacak alg türünün sayısı arttırılabilir.
- Mevsime bağlı olarak alglerin biyokimyasal kompozisyonunda meydana gelen değişimlerin biyosorbsiyon kapasitesine olan etkileri incelenebilir.
- Alglerin modifikasyonu için, tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallardan daha farklı kimyasallar kullanılarak, biyosorbsiyon kapasitesi arttırılabilir.
- Deneme sıcaklıkları ve biyokütle tane büyüklüğü değiştirilerek biyosorbsiyona olan etkisi incelenebilir.
- Kullanılan metallere daha farklı metallere, hem tez çalışmasında seçilen alglerle, hem de başka alglerle biyosorbsiyon özellikleri araştırılabilir.

Tüm bu sonuçlar kapsamında, suların arıtımında kullanılacak alg türünün seçimine, sucul ortamdaki ağır metallerin türüne, derişimine ve olası diğer metallere etkileşimine bakılarak karar verilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahalya N., Ramachandra T.V. ve Kanamadi R.D., 2003. Biosorption on Heavy Metals. *Res.J.Chem. Environ.*,7 : 71-79.
- Ak İ. ve Cirik S., 2004. Distribution of *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss (Rhodophyta) in Izmir Bay (Eastern Aegean Sea). *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 7(11) : 2022-2023.
- Aksu Z. ve Tezer S., 2004. Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40 (3-4) : 1347-1361.
- Aksu Z., 2001. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium (II) Biosorption by *C.vulgaris* in a Batch System: Effect of Temperature. *Separation and Purification Technology*, 21 : 285-294.
- Anonim, 2003. SPSS Advanced statistics 11.5, 2003. SPS Inc. Chicago.
- Apiratikul R., Marhaba T.F., Wattanachira S. ve Pavasant P. 2004. Biosorption of Binary Mixtures of Heavy Metals by Green Macro Alga, *Caulerpa lentillifera*. *Songklanakarın J. Sci. Technol.*, 26 (Suppl.1) : 199-207.
- Apiratikul R. ve Pavasant P., 2006. Sorption Isotherm Model for Binary Component Sorption of Copper, Cadmium, and Lead Ions Using Dried Green Macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal*, 119 : 135-146.
- Apiratikul R. ve Pavasant P., 2008. Batch and Column Studies of Biosorption of Heavy Metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99 : 2766–2777.
- Arif A.B., Mel M., Hasan M.A. ve Karim M.I.A., 1999. The Kinetics and Mechanism of Lead (II) Biosorption by Powderized *Rhizopus oligosporus*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 15(2) : 291-298.
- Basha S., Murthy Z.V.P. ve Jha B., 2008. Biosorption of Hexavalent Chromium by Chemically Modified Seaweed, *Cystoseira indica*. *Chemical Engineering Journal*, 137 : 480-488.
- Beolchini F., Pennesi C., Testaferri B., Totti C., De Michelis I. ve Veglio F., 2009. Waste Biomass From Marine Environment as Arsenic and Lead Biosorbent. *Advanced Materials Research*, 71-73 : 597-600.
- Bermudez Y.G., Rico I.L.R., Bermudez O.G. ve Guibal E., 2011. Nickel Biosorption Using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. *Chemical Engineering Journal*, 166 : 122-131.

- Bursalı E.A., Cavas L., Seki Y., Bozkurt S.S. ve Yurdakoc M., 2009. Sorption of Boron by Invasive Marine Seaweed : *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. *Chemical Engineering Journal*, 150: 385-390.
- Chaisuksant Y., 2003. Biosorption Of Cadmium (II) And Copper (II) By Preated Biomass Of Marine Alga *Gracilaria fisheri*. *Environmental Technology*, 24: 1501-1508.
- Chojnacka K., Chojnacki A. ve Gõrecka H., 2005. Biosorption of Cr^{+3} , Cd^{+2} and Cu^{+2} Ions by Blue-green Algae *Spirulina* sp.: Kinetic, Equilibrium and the Mechanism of the Process. *Chemosphere*, 59: 75- 84.
- Cirik Ş., Akçalı B. ve Bilecik N., 2001. *Gökova Körfezi (Ege Denizi) Deniz Bitkileri*. Dokuz Eylül Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü yayınları, No: 09.8888.6000.000, İzmir. 11-56.
- Cirik Ş. ve Cirik S., 2004. *Su Bitkileri* (2. baskı). Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi yayınları No: 58, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir. 34-78.
- Cox D. W., 1999. *Disorders of copper transport*. Br. Med. Bull. 55 (3) : 544–555.
- Cruz C.V.C., Costa A.C.A., Henriques C.A. ve Luna A.S., 2004. Kinetic Modeling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead *Sargassum* sp. Biomass. *Bioresource Technology*, 91 : 249-257.
- Dalay M.C., Cirik S. ve Kuru E., 2001. Türkiye Ege Bölgesi İklim Koşullarında Açık Hava Kùltürleri İçin Uygun *Spirulina platensis* (Stiz.) Geitl, 1930 Suşunun Tespiti. *E. Ü. Su Ürünleri Dergisi*, (3-4) : 523-528.
- Davis A.T., Volesky B. ve Mucci A., 2003. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Research*, 37: 4311- 4330.
- Dekhil A.B., Hannachi Y., Ghorbel A. ve Boubaker T., 2011a. Removal of Lead and Cadmium Ions From Aqueous Solutions Using the Macroalga *Caulerpa racemosa*. *Chemistry and Ecology*, 27(3) : 221-234.
- Dekhil A.B., Hannachi Y., Ghorbel A. ve Boubaker T. 2011b. Removal of Lead and Cadmium Ions From Aqueous Solutions Using Dried Marine Green Macroalga *Caulerpa racemosa*. *Int. J. Environ. Res.*, 5(3) : 725-732.
- Doshi H., Ray A. ve Kothari I. L., 2007a. Biosorption of Cadmium by Live and Dead *Spirulina*: IR Spectroscopic, Kinetics, and SEM Studies. *Current Microbiology*, 54 : 213-218.

- Doshi H., Ray A. ve Kothari I. L. 2007b. Bioremediation Potential of Live and Dead *Spirulina*: Spectroscopic, Kinetics and SEM Studies. *Biotechnol. Bioeng.*,96: 1051-1063.
- Dönmez G. ve Aksu Z., 2002. Removal Of Chromium (VI) From Salina Wastewaters By *Dunaliella* Species. *Process Biochemistry*, 38: 751-762.
- Dönmez G. Ç., Aksu Z., Öztürk A. ve Kutsal T., 1999. A Comparative Study On Heavy Metal Biosorbtion Characteristics Of Some Algae. *Process Biochemistry*, 34: 885-892.
- Elmacı A., Yonar T., Özen N. ve Türkoğlu H., 2005. Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remozal Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. ve *Chlorella* sp. Türleri ile Biyosorbsiyonunun Araştırılması. *Ekoloji*, 55: 24–31.
- Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi büro kitabevi, 1993,106-123.
- Esmaili A., Ghasemi S. ve Rustaiyan A., 2008. Evaluation Of The Activated Carbon Prepared From The Algae *Gracilaria* For The Biosorption Of Cu (II) From Aqueous Solutions. *African Journal of Biotechnology*, 7(12): 2034-2037.
- Figueira M. M., Volesky B., Ciminelli V. S. T., Felicity A., Roddick A., 2000. Biosorption Of Metals In Brown Seaweed Biomass. *Water Resource*, 34: 196-204.
- Freundlich H., 1906. Over The Adsorption in Solution. *J Phys Chem* 57:385.
- Geçgel C., 2009. Reaktif Blue 4 Ve Bakır (II) İyonlarının Tekli Ve İkili Karışımlarının *Ulva Rigida*'ya Biyosorbsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans tezi. Mersin Üniversitesi, Mersin.
- Gokhale S.V., Jyoti K. K. ve Lele S. S., 2008. Kinetic And Equilibrium Modeling Of Chromium (VI) Biosorption On Fresh And Spent *Spirulina platensis* / *Chlorella vulgaris* Biomass. *Bioresource Technology*, 99: 3600-3608.
- Gong R., Ding Y., Liu H., Chen Q. ve Liu Z. 2005. Lead Biosorption And Desorption By Intact And Pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere*, 58: 125-130.
- Gökdemir Y., 2006. Ergene Nehrindeki Ağır Metallerin Ekstraksiyon Metodu İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi, Edirne.
- Göksan T., Zekeriyaoğlu A., Ak İ. 2007. The Growth of *Spirulina platensis* in Different Culture Systems Under Greenhouse Condition. *Turk J Biol*, 31: 47-52.
- Gupta V. K. ve Rastogi A., 2008. Biosorption Of Lead From Aqueous Solutions By Green Algae *Spirogyra* Species: Kinetics And Equilibrium Studies. *Journal of Hazardous Materials*,152: 407-414.

- Güçlü K., 1999. ph ve kompleksan bağımlı ağır metal adsorbsiyonunun incelenmesi ve modellenmesi. Doktora tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Gündüz T., 1994. *Çevre Sorunları*, Bilge Yayıncılık, Ankara. 132-134.
- Güven K. C. ve Öztürk B., 2005. Deniz Kirliliği Temel Kirleticeler ve Analiz Yöntemleri. Tüdev yayınları, No : 21. İstanbul. 15-17.
- Hamdi A.A., 2000. Biosorption Of Heavy Metals By Marine Algae. *Current Microbiology*, 41: 232-238.
- Hashim M.A. ve Chu K.H., 2004. Biosorption Of Cadmium By Brown, Green And Red Seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 97: 249-255.
- Hernandez E. ve Olguin E. J., 2002. Biosorption Of Heavy Metals Influenced By The Chemical Composition Of *Spirulina* sp. (Arthrospira) Biomass. *Environmental Technology* 23 (12) : 1369-1377.
- Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarino T. ve Sastre de Vicente M. E., 2005. Removal Of Inorganik Mercury From Aqueous Solutions By Biomass Of The Marine Macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*, 39: 3199-3210.
- Holan Z. R. ve Volesky B., 1994. Biosorption Of Lead And Nickel By Biomass Of Marine Algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43: 1001-1009.
- Holan Z. R., Volesky B. ve Prasetyo I., 1993. Biosorption Of Cadmium By Biomass Of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng.*, 41: 819-825.
- Hosea M., Gerene B., Mcpherson R., Henzl M., Alexandre M. D. ve Darnall W. D., 1986. Accumulation Of Elemental Gold On The Alga *Chlorella vulgaris*. *Inorganica Chimica Acta*, 123 (3) : 161-165.
- Işık O., Hızarcı L., Sayın S., Gökpinar Ş., Durmaz Y. ve Göksan T., 2006. The Effect of the Environmental Factors on the Vitamin C (Ascorbic Acid), E (Alphatocopherol), β -carotene Contents and the Fatty Acid Composition of *Spirulina platensis*. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 23 (3-4) : 257-261.
- İleri R., Sümer B. ve Şengörür B., 1993. Biyosorbsiyon Kinetiği Ve İzotermelerinin Araştırılması. *Çevre dergisi*, 7: 39-45.
- Kaewsarn P., 2002. Biosorption Of Copper (II) From Aqueous Solutions By Pre-Treated Biomass Of Marine Algae *Padina* sp. *Chemosphere*, 47: 1081-1085.
- Karlson P. Çeviri: Telefoncu A., 1992. Tıp ve Fen Bilimciler İçin Biyokimya (11. baskı). Arkadaş Tıp Kitapları, Sermet matbaası, Kırıkkaleli. 6-10.

- Kasal G. L., 2006. Endüstriyel Ölçekli *Spirulina* Üretimi. Y.L.tezi. Ege Üniversitesi, İzmir.
- Klimmek S., Stan H. J., Wilke A., Bunke G. ve Buchholz R., 2001. Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel and Zinc by Algae. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4283-4288.
- Kocataş A., 1994. *Ekoloji, Çevre Biyolojisi* (2. baskı). Ege Üniversitesi, Bornova, İzmir. 435.
- Koru E. ve Cirik S., 2003. *Spirulina platensis* (Cyanophyceae) Mikroalg'inin Büyümesine ve Bazı Biyokimyasal Özelliklerine Sıcaklığın Etkisi. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 20 (3-4) : 419-422.
- Kratochvíl D. ve Volesky B., 1998. Biosorption Of Cu From Ferruginous Wastewater By Algal Biomass, *Wat. Res.*, 32 (9): 2760–2768.
- Kratochvíl D., Fourest E. ve Volesky B., 1995. Biosorption Of Copper By *Sargassum fluitans* Biomass In Fixed-Bed Column. *Biotechnology letter*, 17 (7) : 777-782.
- Langmuir I., 1918. The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361–1403.
- Lee D. C., Park C. J., Yang J. E. ve Jeong Y. H., 2000. Screening Of Hexavalent Chromium Biosorbent From Marine Algae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 597-600.
- Liu Y., Cao Q., Luo F. ve Chen J., 2009. Biosorption of Cd⁺², Cu⁺², Ni⁺² and Zn⁺² Ions From Aqueous Solutions By Pretreated Biomass Of Brown Algae. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 931-938.
- Lodeiro P., Barriada J. L., Herrero R. ve Sastre de Vicente M. E., 2006. The Marine Macroalga *Cystoseira baccata* As Biosorbent For Cadmium (II) And Lead (II) Removal: Kinetic And Equilibrium Studies. *Environmental Pollution*, 142: 264-273.
- Luo F., Liu Y., Li X., Xuan Z. ve Ma J., 2006. Biosorption Of Lead Ion By Chemically – Modified Biomass Of Marine Brown Algae *Laminaria japonica*. *Chemosphere*, 64 : 1122- 1127.
- Malik D. J., Streat M. ve Greig J., 1999. Characterization And Evaluation Of Seaweed-Based Sorbents For Treating Toxic Metal-Bearing Solutions. *Trans IChem E*, 77 B: 227-233.

- Matheickal J. T. ve Yu Q., 1999. Biosorption Of Lead(II) And Copper(II) From Aqueous Solutions By Pre-Treated Biomass Of Australian Marine Algae. *Bioresource Technology*, 69: 223-229.
- Matheickal J. T., Yu Q. ve Woodburn G. M., 1999. Biosorption Of Cadmium (II) From Aqueous Solutions By Pre-Treated Biomass Of Marine Alga *Durvillaea potatorum*. *Wat. Res.*, 33(2) : 335-342.
- Michalak I., Zielinska A., Chojnacka K. ve Matula J., 2007. Biosorption of Cr(III) by Microalgae and Macroalgae: Equilibrium of the Process. *American Journal of Agricultural and Biological Science*, 2(4) : 284-290.
- Naddafi K. ve Saeedi R., 2009. Biosorption of Copper (II) from Aqueous Solutions by Brown Macroalga *Cytoseira myrica* Biomass. *Environmental Engineering Science*, 26(5) : 1009-1015.
- Ocak M., 1999. Bazı iyon değiştirici reğinelerin ağır metal iyonu tutma özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Özdemir S., 2008. Ağır Metallerin Değişik Termofilik Bakterilerdeki Akümülyasyonu, Biyosorbsiyonu Ve Çevre Biyoteknolojisinde Kullanımı Üzerine Çalışmalar. Doktora tezi. Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Pagnanelli F., Papini M. P., Toro L., Trifoni M. ve Veglio F., 2000. Biosorption Of Metal Ions On *Arthrobacter* sp: Biomass Characterization And Biosorption Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2773-2778.
- Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S. ve Marhaba T. F., 2006. Biosorbtion Of Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} And Zn^{+2} Using Dried Marine Green Macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 97 : 2321-2329.
- Rad J. R., Ghafourian H., Asef Y., Dalir S. T., Sahafipour M. H. ve Gharanjik B. M., 2004. Biosorption Of Cesium By Native And Chemically Modified Biomass Of Marine Algae: Introduce The New Biosorbents For Biotechnology Applications. *Journal of Hazardous Materials*, 116: 125-134.
- Rincon J., Gonzales F., Ballester A., Blazquez M. L. ve Munoz J. A., 2005. Biosorption Of Heavy Metals By Chemically-Activated Alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (12) : 1403-1407.

- Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazques M.L. ve Munoz J.A., 2007. Comparative Study Of Biosorption Of Heavy Metals Using Different Types Of Algae. *Bioresource technology*, 98: 3344-3353.
- Romero-Gonzalez M.E., Williams C. J. ve Gardiner P. H. E., 2001. Study Of The Mechanisms Of Cadmium Biosorption By Dealginate Seaweed Waste. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3025–3030.
- Sağ Y. ve Kaya A., 2000. Ağır Metal İyonlarının R.Arrhizus'a Çok Bileşenli Biyosorbsiyonunun İncelenmesi. Tubitak projesi, proje no: YDABÇAG-525.
- Sağlam N. ve Cihangir N., 1995. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11: 157-161.
- Sarı A. ve Tuzen M., 2008. Biosorption Of Cadmium (II) From Aqueous Solution By Red Algae (*Ceramium Virgatum*): Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 448-454.
- Solisio C., Lodi A., Torre P., Converti A. ve Del Borghi M., 2006. Copper Removal By Dry And Re-Hydrated Biomass Of *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*, 97: 1756- 1760.
- Solisio C., Lodi A., Soletto D. ve Converti A., 2008. Cadmium Biosorption On *Spirulina platensis* Biomass. *Bioresource Technology*, 99: 5933-5937.
- Şeker A., Shahwan T., Eroğlu A. E., Yılmaz S., Demirel Z. ve Dalay M. C., 2008. Equilibrium, Thermodynamic And Kinetic Studies For The Biosorption Of Aqueous Lead (II), Cadmium (II) And Nickel (II) Ions On *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 973-980.
- Tien C. J., 2002. Biosorption Of Metal Ions By Freshwater Algae With Different Surface Characteristics. *Process Biochemistry*, 38: 605-613.
- Ting Y. P., Lawson F ve Prince L. G., 1991. Uptake Of Cadmium And Zinc By The Alga *Chlorella vulgaris*: II Multi-ion Situation. *Biotechnol. Bioeng.*, 37: 445 -455.
- Uslu L. H., Işık O., Sayın S., Durmaz Y., Göksan T. ve Gökpinar Ş., 2009. The Effect of Temperature on Protein and Amino Acid Composition of *Spirulina platensis*. *E. Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 26 (2) : 139-142.
- Valdman E. ve Leite S. G. F., 2000. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. Waste Biomass. *Bioprocess Engineering*, 22: 171-173.
- Vieira R. H. S. F. ve Volesky B., 2010. Biosorption: a solution to pollution? *Internasional Microbiology*, 3: 17–24.

- Vijayaraghavan K., Jegan J. R., Palanivelu K. ve Velan M., 2004. Copper Removal From Aqueous Solution By Marine Green Alga *Ulva reticulata*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 7 (1) : 61-71.
- Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K. ve Velan M., 2005a. Batch And Column Removal Of Copper From Aqueous Solution Using A Brown Marine Alga *Turbinaria ornata*. *Chemical Engineering Journal*, 106: 177-184.
- Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K. ve Velan M., 2005b. Biosorption Of Cobalt (II) And Nickel (II) By Seaweeds: Batch And Column Studies. *Separation and Purification Technology*, 44: 53-59.
- Vijayaraghavan K. ve Yun Y. S., 2008. Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology Advances*, 26: 266-291.
- Vilar J. P. V., Botelho M. S. C. ve Boaventura A. R. R., 2005. Influence Of pH, Ionic Strength And Temperature On Lead Biosorption By *Geldium* And Agar Extraction Algal Waste. *Process Biochemistry*, 40: 3267-3275.
- Volesky B., May R. ve Holan Z. R., 1993. Cadmium Biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 826-289.
- Volesky B. ve Holan Z. R., 1995. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.*, 11 : 235-250.
- Wang J. ve Chen C., 2009. Biosorbents For Heavy Metals Removal And Their Future. *Biotechnology Advances*, 27: 195-226.
- Xu Y. J., Liao L. ve Ni M. J., 2009. Comparison Copper Absorption Capacity With Several Bacteria Stains From The Surface Of Macroalga *Gracilaria lemaneiformis* (Rhodophyta). *Microbiology / Weishengwuxue Tongbao*, 36 (2) : 170-174.
- Yu Q., Matheickal J. T., Yin P. ve Kaewsarn P., 1999. Heavy Metal Uptake Capacities Of Common Marine Macro Algal Biomass. *Wat. Res.*, 33(6) : 1534-1537.
- Yu Q. ve Kaewsarn P., 1999. Binary Adsorption Of Copper(II) And Cadmium (II) From Aqueous Solution By Biomass Of Marine Alga *Durvillaea potatorum*. *Separation Science and Technology*, 34 (8) : 1595- 1605.
- Yu Q. ve Kaewsarn, P. 2000. Adsorption Of Ni⁺² From Aqueous Solutions By Pretreated Biomass Of Marine Macroalga *Durvillaea potatorum* . *Seperation Science and Technology*, 35 (5): 689–701.

Zhou J. L., Huang P. L., Lin R. G., 1998. Sorption And Desorption Of Cu And Cd By Macroalgae And Microalge. *Environmental Pollution*, 101: 67-75.

<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGenis.aspx>

www.horobina.com

http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf.

www.algaebase.org

EKLER

Ek 1: *S.platensis*'de pH'a bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı) (100 mg alg, 10 ml 50 mg/l metal çözteltisi, 2,5 saat, 250 rpm)

Ağır Metal	pH	% Tutunma
Cu	5	34,52 ± 0,29 ^a
	6	36,11 ± 0,69 ^a
	7	36,00 ± 1,67 ^a
	8	Çökme gözlenir
Cd	5	91,92 ± 5,42 ^a
	6	90,26 ± 0,25 ^a
	7	89,01 ± 0,73 ^{ab}
	8	85,62 ± 0,30 ^b
Zn	5	88,69 ± 0,15 ^a
	6	88,83 ± 0,18 ^a
	7	88,95 ± 0,02 ^a
	8	87,65 ± 0,03 ^b
Pb	5	42,61 ± 1,79 ^c
	6	37,83 ± 1,87 ^d
	7	68,45 ± 0,16 ^b
	8	85,85 ± 4,43 ^a
Co	5	61,31 ± 2,69 ^a
	6	61,94 ± 0,09 ^a
	7	56,72 ± 2,37 ^b
	8	62,88 ± 2,19 ^a

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 2. *G. verrucosa*'da dört farklı grup için pH'a bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı)
(25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltisi, 2,5 saat, 250 rpm)

Ağır Metal	pH	% Tutunma GA	% Tutunma Ham	% Tutunma H ₃ PO ₄	% Tutunma HCl
Cu	3	0,76±0,35	40,44±0,66 ^d	0,57±0,08	1,13±0,08
	4	3,40±4,17	82,97±0,51 ^c	0,85±0,08	0,85±0,08
	5	19,64±2,43	89,59±0,98 ^{ab}	0,85 ±0,32	0,66±0,35
	6	11,33±0,08	92,46±0,17 ^a	0,76±0,35	1,98±0,32
	7	18,32±1,39	86,67±5,65 ^b	7,27± 0,51	4,24±0,75
Cd	3	0,52±0,11	15,70±0,14 ^e	0,39±0,07	1,19±0,71
	4	1,03±0,28	40,67±0,34 ^d	1,05±0,05	1,93±0,31
	5	0,62±0,02	48,43±0,31 ^c	0,47±0,10	1,78±0,79
	6	0,25±0,02	61,13±0,37 ^b	0,43±0,02	2,22±0,44
	7	1,18±0,89	89,47±0,01 ^a	0,25±0,03	1,28±0,01
Zn	3	0,60±0,22	8,34±0,20 ^e	0,29±0,11	8,40±0,01
	4	11,15±0,10	30,30±0,17 ^d	2,58±1,62	11,48±3,03
	5	13,89±0,22	33,79±0,96 ^c	0,78±0,95	9,23±3,28
	6	9,65±0,87	44,22±0,30 ^b	1,11±0,07	3,93±0,18
	7	11,31±1,02	81,72±0,80 ^a	0,03±0,01	9,80±0,83
Pb	3	46,04±4,04	57,71±0,74 ^b	29,69±2,44	13,54±0,81
	4	48,44±2,44	100±0,01 ^a	28,13±2,44	13,54±3,26
	5	44,27±0,81	100±0,01 ^a	17,19±2,44	10,94±2,44
	6	69,27±0,81	100±0,01 ^a	23,44±2,44	18,23±3,26
	7	89,06±2,44	100±0,01 ^a	71,88±2,44	82,81±0,01
Co	3	4,65±0,04	30,82±0,13 ^d	2,83±0,04	37,19±1,20
	4	4,08±0,12	41,09±2,51 ^c	0,91±1,08	0,79±0,62
	5	3,63±0,04	41,12±2,17 ^c	1,59±0,15	0,11±0,04
	6	6,80±0,46	72,93±1,61 ^a	2,72±0,12	1,13±0,27
	7	12,02±1,89	53,93±3,03 ^b	2,38±0,12	1,25±0,15

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 3. *C.barbata*'da 4 farklı grubun pH'a bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı) (25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltisi, 2,5 saat, 250 rpm)

Ağır Metal	pH	% Tutunma GA	% Tutunma Ham	% Tutunma H ₃ PO ₄	% Tutunma HCl
Cu	3	82,93±0,07 ^c	88,80±0,07 ^b	38,13 ± 2,63	44,98±0,17
	4	94,59±0,07 ^a	95,41±0,01 ^a	45,05± 8,50	61,08±0,95
	5	95,43±0,02 ^a	95,79±0,03 ^a	44,75±2,73	53,52±0,63
	6	94,58±0,04 ^a	95,64±0,04 ^a	28,86±2,16	63,37±1,54
	7	92,35±0,35 ^b	94,70±3,11 ^a	5,88±7,27	34,90±34,90
Cd	3	79,73±0,41 ^d	82,36±0,21 ^c	14,53±0,70	6,62±0,20
	4	91,19±0,94 ^c	89,74±0,26 ^b	18,31±3,99	15,58±1,27
	5	92,10±0,32 ^{bc}	89,99±0,08 ^b	17,46±0,80	8,75±0,26
	6	92,96±0,05 ^b	90,54±0,37 ^b	19,47±10,06	19,62±0,11
	7	94,61±0,02 ^a	93,12±0,06 ^a	25,73± 1,14	29,17±1,37
Zn	3	54,20±1,18 ^c	59,07±3,18 ^c	7,10± 0,22	5,27±0,24
	4	81,21±1,53 ^b	82,18±0,04 ^b	9,04± 3,22	6,74±0,1
	5	82,07±0,61 ^b	81,65±0,39 ^b	9,40±0,99	7,02±0,52
	6	85,42±0,28 ^a	82,90±0,48 ^b	9,14 ±4,14	7,16±0,17
	7	86,30±0,49 ^a	86,72±0,24 ^a	5,88±1,25	3,20±0,01
Pb	3	100±0,01 ^a	100±0,01 ^a	92,04±0,74	100±0,01
	4	100±0,01 ^a	100±0,01 ^a	94,37±0,01	100±0,01
	5	100±0,01 ^a	100±0,01 ^a	93,65±0,01	100±0,01
	6	100±0,01 ^a	100±0,01 ^a	93,94±1,10	100±0,01
	7	100±0,01 ^a	100±0,01 ^a	85,71±0,01	100±0,01
Co	3	69,41±0,68 ^d	75,62±0,38 ^c	21,98±0,56	2,87±0,13
	4	85,69±0,17 ^c	85,09±0,39 ^b	24,00±4,89	13,94±0,57
	5	86,12±0,35 ^c	85,47±0,35 ^b	13,75±17,31	11,93±0,35
	6	94,13±0,17 ^a	86,33±0,17 ^b	57,47±0,25	54,07±0,81
	7	90,09±0,05 ^b	88,80±0,01 ^a	16,09±1,84	1,80±0,35

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 4. *C.racemosa*'da 4 farklı grubun pH'a bağlı % tutunma değerleri

(SE: 3 tekrarlı) (25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltisi, 2,5 saat, 250 rpm)

Ağır metal	pH	% Tutunma GA	% Tutunma Ham	% Tutunma H ₃ PO ₄	%Ttutunma HCl
Cu	3	69,33±0,27 ^c	55,93±2,16	1,29±0,04	14,76±0,33
	4	89,62±1,15 ^a	76,89±0,13	0,84±0,26	51,71±0,46
	5	86,09±0,44 ^b	73,42±2,27	0,44±0,22	14,98±0,33
	6	89,71±0,01 ^a	77,38±0,62	19,83±0,27	36,98±1,17
	7	90,36±0,01 ^a	77,04±0,32	0,68±0,02	2,35±0,35
Cd	3	58,33±0,77 ^c	35,69±1,02	1,99±0,03	6,14±0,06
	4	93,41±0,17 ^b	75,43±0,08	0,76±0,01	26,37±0,16
	5	99,47±0,01 ^a	87,10±0,43	3,51±0,02	2,45±0,04
	6	94,75±0,03 ^b	77,86±1,07	0,25±0,03	13,79±0,21
	7	96,23±0,05 ^{ab}	83,88±0,59	1,41±0,11	13,73±0,13
Zn	3	100,00±0,01	100±0,01	100±0,01	5,84±0,52
	4	100,00±0,01	100±0,01	100±0,01	1,77±0,06
	5	100,00±0,01	100±0,01	100±0,11	5,76±0,02
	6	100,00±0,01	100±0,01	100±0,01	0,63±0,02
	7	100,00±0,01	100±0,01	100±0,01	0,65±0,05
Pb	3	92,32±0,01	90,24±0,01 ^b	6,50±1,98	91,69±0,81
	4	93,42±0,56	100±0,01 ^a	4,07±1,98	90,14±0,01
	5	93,80±0,29	100±0,01 ^a	8,13±1,98	69,42±0,54
	6	95,37±0,58	100±0,01 ^a	5,69±1,98	92,91±0,03
	7	95,61±0,06	100±0,01 ^a	5,53±2,46	93,33±1,19
Co	3	43,66±01,39 ^b	36,11±0,28	4,17±0,01	0,60±0,04
	4	96,92±0,02 ^a	79,22±1,14	4,68±0,28	0,97±0,57
	5	97,10±0,4 ^a	78,13±0,14	3,89±0,06	0,39±0,15
	6	96,78±0,43 ^a	76,59±0,02	2,91±0,71	44,60±0,04
	7	97,28±0,18 ^a	80,41±0,13	1,90±0,27	0,90±0,35

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 5. *S.platensis*'in süreye bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı)
(100 mg alg, 10 ml 50 mg/l metal çözeltileri, 250 rpm, oda koşulları)

% Tutunma / Süre	Cu (pH 6)	Cd (pH6)	Zn (pH6)	Pb (pH8)	Co (pH6)
10 dk	41,28 ±2,86 ^{bc}	87,25±0,09 ^b	86,75±0,05 ^b	96,55±0,01 ^a	70,02±0,11 ^a
20 dk	39,68±0,67 ^c	86,71±0,06 ^{bc}	86,65±0,05 ^b	96,79±0,01 ^a	67,64±0,38 ^{bc}
30 dk	43,90±0,56 ^a	87,28±0,09 ^b	76,08±0,24 ^d	96,99±0,01 ^a	68,25±0,15 ^b
60 dk	40,80±0,02 ^{ab}	86,43±0,07 ^{bc}	87,90±0,02 ^a	96,67±0,01 ^a	67,57±0,08 ^{bc}
90 dk	40,38±0,31 ^{bc}	86,02±0,02 ^c	85,67±0,01 ^{bc}	96,32±0,01 ^{ab}	66,74±0,37 ^c
150 dk	43,11±0,48 ^{ab}	90,26±0,25 ^a	86,42±0,19 ^b	85,06±1,68 ^d	61,94±0,09 ^e
240 dk	41,04±0,43 ^{bc}	84,84±0,49 ^d	86,10±0,05 ^{bc}	95,04±0,01 ^b	64,81±0,03 ^d
1440 dk	39,47 ± 0,10 ^c	82,49±0,01 ^e	85,31±0,56 ^c	93,42±0,19 ^c	55,45±0,19 ^f

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 6. *G.verrucosa*'nın süreye bağlı % tutunma değerleri

(25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltileri, 250 rpm, oda koşulları, SE: 3 tekrarlı)

% Tutunma / Süre	Cu (Ham) pH 6	Cd (Ham) pH 7	Zn (Ham) pH 7	Pb (Ham) pH 6	Co (Ham) pH 6
10 dk	90,95 ± 0,79 ^d	84,25 ± 1,99 ^b	70,86 ± 2,43 ^c	63,15 ± 3,50 ^e	84,88 ± 0,17 ^{ab}
20 dk	97,47 ± 0,02 ^a	88,49± 1,76 ^a	81,26 ± 0,04 ^b	75,64 ± 5,66 ^d	84,27 ± 2,05 ^{ab}
30 dk	93,61 ± 0,03 ^c	89,50 ± 0,02 ^a	82,70 ± 0,01 ^b	82,14 ± 3,19 ^c	86,19 ± 0,62 ^a
60 dk	96,92 ± 0,01 ^{ab}	89,79± 0,32 ^a	82,88 ± 0,04 ^b	83,20 ± 3,06 ^{bc}	85,05 ± 0,01 ^{ab}
90 dk	97,71 ± 0,01 ^a	88,83 ± 1,57 ^a	82,89 ± 1,00 ^b	86,79 ± 4,58 ^b	84,76 ± 0,64 ^{ab}
150 dk	96,11 ± 0,12 ^b	89,47 ± 0,01 ^a	81,72 ± 0,80 ^b	100,00 ± 0,01 ^a	84,06 ± 0,53 ^b
240 dk	97,34 ± 0,01 ^a	88,88 ± 0,29 ^a	88,95 ± 0,27 ^a	97,86 ± 0,03 ^a	85,06 ± 0,13 ^{ab}
1440 dk	97,15 ± 0,36 ^{ab}	88,48 ± 0,10 ^a	88,49 ± 0,10 ^a	99,05 ± 0,01 ^a	80,16 ± 0,09 ^c

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 7. *C.barbata*'nın süreye bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı)

(25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltileri, pH 6 'da, 250 rpm, oda koşulları)

% Tutunma / Süre	Cu (Ham)	Cd (GA)	Zn (Ham)	Pb (Ham)	Co (GA)
10 dk	77,96 ± 0,12 ^e	92,90 ±0,03 ^c	80,44 ±0,05 ^e	73,12 ± 0,01 ^g	95,32 ± 0,13 ^c
20 dk	86,12 ±0,77 ^e	99,06 ±0,01 ^a	91,34 ± 0,03 ^d	90,54 ± 0,01 ^f	97,81 ± 0,01 ^a
30 dk	88,93 ± 0,01 ^d	99,06 ±0,01 ^a	93,80± 0,01 ^a	94,21 ± 0,01 ^e	97,80 ± 0,01 ^a
60 dk	91,11 ± 0,57 ^c	99,13 ±0,01 ^a	94,21 ± 0,08 ^a	97,49 ± 0,12 ^d	97,41 ± 0,02 ^a
90 dk	92,30 ± 0,06 ^c	99,13±0,01 ^a	93,21 ± 0,03 ^b	99,05± 0,01 ^b	97,46 ± 0,01 ^a
150dk	95,64 ± 0,04 ^{ab}	93,07 ±0,01 ^c	93,13 ± 0,01 ^b	100 ± 0,01 ^a	93,80 ± 0,04 ^d
240 dk	94,75 ± 0,17 ^b	99,02 ±0,01 ^a	93,09 ± 0,01 ^b	98,12 ± 0,01 ^c	95,92 ± 0,01 ^b
1440 dk	96,97 ± 0,25 ^a	98,70±0,01 ^b	91,97 ± 0,03 ^c	99,05 ± 0,01 ^b	91,29 ± 0,02 ^e

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir (p≤0,05).

Ek 8. *C.racemosa*'nın süreye bağlı % tutunma değerleri (SE: 3 tekrarlı)
(25 mg alg, 10 ml 10 mg/l metal çözeltileri, pH 5'de, 250 rpm, oda koşulları)

% Tutunma Süre	Cu (GA)	Cd (GA)	Zn (Ham)	Pb (Ham)	Co (GA)
10 dk	87,56 ± 2,95 ^e	68,85 ± 0,63 ^f	70,57 ± 1,57 ^c	97,45 ± 0,47 ^d	97,31 ± 0,85 ^{bc}
20 dk	91,76 ± 0,01 ^{cd}	80,68 ± 0,92 ^e	78,57 ± 0,06 ^b	98,50 ± 0,09 ^{bc}	98,71 ± 0,5 ^a
30 dk	90,33 ± 0,34 ^d	88,17 ± 1,06 ^d	80,02 ± 0,34 ^b	97,97 ± 0,06 ^{cd}	98,06 ± ,01 ^{abc}
60 dk	92,90 ± 0,02 ^c	90,73 ± 0,24 ^c	82,19 ± 0,91 ^a	98,63 ± 0,02 ^{bc}	98,67 ± 0,02 ^{ab}
90 dk	93,75 ± 0,11 ^{bc}	92,02 ± 0,07 ^{bc}	82,48 ± 0,08 ^a	98,73 ± 0,01 ^{bc}	98,95 ± 0,02 ^a
150 dk	93,58 ± 0,32 ^{bc}	96,63 ± 0,01 ^a	82,53 ± 0,01 ^a	100,00 ± 0,01 ^a	96,82 ± 0,41 ^c
240 dk	95,98 ± 0,39 ^a	92,78 ± 0,22 ^b	82,86 ± 1,00 ^a	98,42 ± 0,01 ^{bc}	93,48 ± 0,30 ^d
1440 dk	95,25 ± 0,08 ^{ab}	91,95 ± 0,13 ^{bc}	78,76 ± 0,57 ^b	99,20 ± 0,09 ^{ab}	91,80 ± 0,14 ^e

* farklı harfler istatistiksel yönden farklılığı göstermektedir ($p \leq 0,05$).

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. Denemelerde kullanılan alglerin sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2. Denemelerde kullanılan ağır metallerin özellikleri.....	16
Çizelge 3. <i>S. platensis</i> 'de Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2).....	44
Çizelge 4. <i>G. verrucosa</i> 'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)	47
Çizelge 5. <i>C. barbata</i> 'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2).....	50
Çizelge 6. <i>C. racemosa</i> 'da Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2).....	53
Çizelge 7. Farklı adsorbentlerin q_m değerleri.....	54
Çizelge 8. <i>S. platensis</i> 'de metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri.....	57
Çizelge 9. <i>G. verrucosa</i> 'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri.....	58
Çizelge 10. <i>C. barbata</i> 'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri.....	58
Çizelge 11. <i>C. racemosa</i> 'da metal karışım çözeltilerinin % tutunma değerleri.....	59
Çizelge 12. <i>S. platensis</i> 'in farklı kimyasallarla % geri alım değerleri.....	60
Çizelge 13. <i>G. verrucosa</i> 'nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri.....	61
Çizelge 14. <i>C. barbata</i> 'nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri.....	61
Çizelge 15. <i>C. racemosa</i> 'nın farklı kimyasallarla % geri alım değerleri.....	62
Çizelge 16. Tez çalışmasının sonuçları.....	63
Çizelge 17. Fonksiyonel grupların formülleri ve bileşiklerin adlandırılması.....	64
Çizelge 18. Fonksiyonel grupların dalga boyları.....	64

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. Cu (II) iyonu çalışma eğrisi.....	23
Şekil 2.Cd (II) iyonunun çalışma eğrisi.....	23
Şekil 3. Zn (II) iyonunun çalışma eğrisi.....	24
Şekil 4. Pb (II) iyonunun çalışma eğrisi.....	24
Şekil 5. Co (II) iyonunun çalışma eğrisi.....	24
Şekil 6. <i>S. platensis</i> 'de pH'a bağlı % tutunma değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	25
Şekil 7. <i>G.verrucosa</i> 'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	27
Şekil 8. <i>G.verrucosa</i> 'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	27
Şekil 9. <i>G.verrucosa</i> 'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	28
Şekil 10. <i>G.verrucosa</i> 'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	28
Şekil 11. <i>G.verrucosa</i> 'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	29
Şekil 12. <i>C.barbata</i> 'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	30
Şekil 13. <i>C.barbata</i> 'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	31
Şekil 14. <i>C.barbata</i> 'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	31
Şekil 15. <i>C.barbata</i> 'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	32
Şekil 16. <i>C.barbata</i> 'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	32
Şekil 17. <i>C.racemosa</i> 'da dört farklı grup için Cu (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	34
Şekil 18. <i>C.racemosa</i> 'da dört farklı grup için Cd (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	34
Şekil 19. <i>C.racemosa</i> 'da dört farklı grup için Zn (II) iyonunun % tutunma	

değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	35
Şekil 20. <i>C.racemosa</i> 'da dört farklı grup için Pb (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	35
Şekil 21. <i>C.racemosa</i> 'da dört farklı grup için Co (II) iyonunun % tutunma değerleri (□) GA, (●) ham, (Δ) H ₃ PO ₄ , (■) HCl.....	36
Şekil 22. <i>S.platensis</i> 'de süreye bağlı hesaplanan q _t değerleri değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	37
Şekil 23. <i>G.verrucosa</i> 'da süreye bağlı hesaplanan q _t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	38
Şekil 24. <i>C. barbata</i> 'da süreye bağlı hesaplanan q _t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	39
Şekil 25. <i>C.racemosa</i> 'da süreye bağlı hesaplanan q _t değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	40
Şekil 26. <i>S.platensis</i> 'in C _e 'ye karşı q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	42
Şekil 27. <i>S. platensis</i> 'in Ce'ye karşı Ce/q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	43
Şekil 28. <i>S. platensis</i> 'in log C _e 'ye karşı log q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	43
Şekil 29. <i>G.verrucosa</i> 'da C _e 'ye karşı q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	45
Şekil 30. <i>G.verrucosa</i> 'da C _e 'ye karşı C _e /q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	46
Şekil 31. <i>G.verrucosa</i> 'da log C _e 'ye karşı log q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	46
Şekil 32. <i>C.barbata</i> 'da C _e 'ye karşı q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	48
Şekil 33. <i>C.barbata</i> 'da C _e 'ye karşı C _e /q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	49
Şekil 34. <i>C.barbata</i> 'da log C _e 'ye karşı log q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	49
Şekil 35. <i>C.racemosa</i> 'da C _e 'ye karşı q _e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	51

Şekil 36. <i>C.racemosa</i> 'da C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	52
Şekil 37. <i>C.racemosa</i> 'da $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri (□) Cu, (●) Cd, (Δ) Zn, (■) Pb, (○) Co.....	52
Şekil 38.. <i>S. platensis</i> 'in FTIR spektrumu, (A), Zn, (B) Cd, (C) Cu, (D) Pb, (E) Co yüklenmiş ve (F) ham hali.....	65
Şekil 39. <i>G. verrucosa</i> 'nın FTIR spektrumu, (A), Zn, (B) Cd, (C) Pb, (D) Cu, (E) Co yüklenmiş ve (F) ham hali.....	66
Şekil 40. <i>C. barbata</i> 'nın FTIR spektrumu, (A), Pb, (B) Cd, (C) Zn, (D) Co, (E) Cu yüklenmiş ve (F) ham hali.....	67
Şekil 41. <i>C. racemosa</i> 'nın FTIR spektrumu, (A), Pb, (B) Co, (C) Cu, (D) Zn, (E) Cd yüklenmiş ve (F) ham hali.....	68

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Yeliz CİRİK

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 05.04.1976

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Öğretmenliği (1994-1998)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü (1998-2006)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Uluslar arası kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programde yer alan tam metin olarak yayınlanan bildiri

Cirik, Y., Büyükkateş, Y., Merdivan, M. An Alternative Method for Heavy Metal Removal From Waste Waters: Biosorption by Macroalgae. 2010 World Universities Congress. 20 - 24 October 2010. Çanakkale, Turkey. pp: 1003-1009.

b) Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programda yer alan tam metin olarak yayımlanan bildiri

Cirik, Y., Büyükkateş, Y., Merdivan, M. 2010. Çeşitli deniz alglerinin (Çanakkale) farklı pH'larda bazı ağır metalleri tutma kapasiteleri. Türkiye'nin Kıyı ve Deniz Alanları VIII.Ulusal Kongresi, Trabzon, 27.04-01.05- 2010.

c) Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programda yer alan özet metin olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri

Cirik, Y., Merdivan, M., Büyükkateş, Y. 2010. Bazı Ağır metallerin *Padina pavonica* (Phaeophyceae) ile Biyosorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. 24.Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, 29 Haziran- 2 Temmuz 2010.

Cirik, Y., Merdivan, M., Büyükkateş, Y. Ağır metallerin *Colpomenia sinuosa* (Phaeophyceae) ile Biyosorbsiyonunun incelemesi. XV. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, Rize, 1-4 Temmuz 2009.

Cirik, S., Ak, İ., Cirik, Y. 2008. Allainoi (Bergama,Türkiye) Termal Sularının Mikroalgleri. III. Ulusal Limnoloji Sempozyumu.Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi.Urla. 27-29 Ağustos 2008.

Cirik,Y., Ak, İ. 2007. Çanakkale Dardanos Bölgesi Su, Sediment ve Deniz Çayırındaki Mevsimsel Ağır Metal Değişimleri. 14. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, Muğla Üniversitesi, Muğla 4-7 Eylül 2007.

İŞ DENEYİMİ

Kimya Öğretmeni, Özel Dershaneler, 1998-2006,

Uzman, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, 2006 -

İLETİŞİM

E-posta adresi: yelizozudogru@hotmail.com