

**FARKLI BİYOSORBENTLER ÜZERİNE
Cu(II), Ni(II) VE METİLEN MAVİSİ BİYOSORPSİYONUNUN
KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

ÜLKER ASLI GÜLER

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2010**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI BİYOSORBENTLER ÜZERİNE
Cu(II), Ni(II) VE METİLEN MAVİSİ BİYOSORPSİYONUNUN
KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

ÜLKER ASLI GÜLER

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. MELTEM SARIOĞLU CEBECİ**

**SİVAS
2010**

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından M-326 nolu Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 7 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Oğlum Arda GÜLER'e

ÖZET

FARKLI BİYOSORBENTLER ÜZERİNE Cu(II), Ni(II) VE METİLEN MAVİSİ BİYOSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

Ülker Aslı GÜLER

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2010, 326 sayfa

Bu çalışmada, aktif çamur, *S. cerevisiae* (maya) ve *Spirogyra sp.* (yeşil alg)'in ölü biyokütlelerinin doğal ve ön işlemden geçirilmiş halleri biyosorbent olarak kullanılarak, bakır(II) ve nikel(II) ağır metal iyonları ile Metilen Mavisi (katyonik) boyar maddesinin kesikli ve sürekli sistemde tek bileşenli ve iki bileşenli olmak üzere sentetik ve gerçek atıksudan biyosorpsiyonu incelenmiştir.

Bu amaçla, kesikli sistem deneylerinde biyosorpsiyonu etkileyen faktörler (pH, temas süresi, derişim, sıcaklık, biyosorbent dozajı) çalışılmış, elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tüm biyosorbentlerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uyum gösterdiği belirlenmiştir. D-R modelinden elde edilen ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), biyosorpsiyon mekanizmasının kimyasal iyon değişimi ile meydana geldiğini göstermiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde sözde birinci derece ve sözde ikinci derece hız kinetik modelleri kullanılmış ve tüm biyosorbentler için, Cu(II), Ni(II) ve MB biyosorpsiyonunu sözde ikinci dereceden hız eşitliğinin temsil ettiği belirlenmiştir. Ayrıca tanecik içi difüzyon modelinden iki doğrusal bileşen (birincisi sınır tabakası difüzyonu, ikincisi ise tanecik içine difüzyon ile ilgili) elde edilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunda termodinamik parametrelerden ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmıştır.

Ayrıca tüm biyosorbentler ile desorpsiyon çalışmaları, iyon seçiciliği, iyonik şiddetin etkisi (NaCl), iki bileşenli giderim çalışmaları yapılmıştır. Tüm biyosorbentlerin yapısal karakteristiklerini belirlemek amacıyla FT-IR spektrumları ile SEM görüntüleri çekilmiştir. FT-IR ölçüm sonuçlarına göre biyosorbentlerin farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirlenmiştir.

Sürekli sistem çalışmalarında ise aktif çamurun doğal hali ve Na-aljinata tutuklandırılarak elde edilen biyosorbent kullanılarak dolgulu kolon ve akışkan yataklı kolonda çalışmalar sentetik çözelti ve metal kaplama sanayinden getirilen atıksu ile yürütülmüştür. Ayrıca aktif çamurun HCl ile rejenerasyonu ve 2. kez kullanım çalışması yapılmış, 2. kez kullanımda verimin oldukça düştüğü gözlenmiştir. Dalgulu kolon sisteminde elde edilen verilere Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleri uygulanmıştır. Deneysel Breakthrough eğrileri ile model öngörülleri arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak çalışılan tüm materyallerin Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ile Metilen Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilir özellikte oldukları, özellikle aktif çamurun yüksek biyosorpsiyon kapasitesine (Q_{max} 394.33 mg/g) sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, Cu(II), Ni(II), ağır metal, Metilen Blue, aktif çamur, *S. cerevisiae* (maya), *Spirogyra sp.* (yeşil alg)

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF BIOSORPTION OF Cu(II), Ni(II) IONS AND METHYLENE BLUE ONTO DIFFERENT BIOSORBENTS IN BATCH AND CONTINUOUS SYSTEMS

Ulker Asli GULER

Doctorate Thesis, Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Meltem SARIOGLU CEBECI

2010, 326 pages

In this study, removal of Cu(II) and Ni(II) heavy metals and Methylene Blue (cationic) dye from wastewater in batch systems was studied by using dried non-living natural and pretreatment activated sludge, *S. cerevisiae* (yeast), *Spirogyra sp.* (green algae) as biosorbent under single and binary conditions and continuous biosorptions studies (fixed-bed and fluidized bed) were performed for activated sludge as support material to remove these pollutants from synthetic and real wastewaters.

Effects of pH, contact time, initial pollutant concentration, biosorbent amount and temperature on biosorption capacity and efficiency were studied and experimental results from batch studies fitted to equilibrium (Langmuir, Freundlich and D-R) isotherm models. Both equilibrium adsorption models (Langmuir and Freundlich) were suitable for experimental results. The mean adsorption energy values (E) evaluated from the D-R model indicated that the biosorption of heavy metals and dye onto biosorbents were taken place by chemical ion-exchange. First order, pseudo-second order kinetic models were evaluated and the results indicated that Cu(II), Ni(II) and Methylene Blue biosorption onto biosorbents followed the pseudo-second order kinetics. In addition intraparticle diffusion model was examined in two linear parts by the boundary layer effects and intraparticle diffusion. Thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , ΔG) were calculated in order to explain effect of temperature on biosorption mechanism. Desorption, selectivity of ion, effect of ionic strength (NaCl) and binary biosorption batch experiments were performed. FT-IR and SEM measurements were used to understand structural character of biosorbents before and after experiments. Biosorbents have different functional groups according to the FT-IR results.

Continuous fixed-bed and fluidized bed column studies were carried out with natural activated sludge and immobilized Na-alginate activated sludge as biosorbents using synthetic and real wastewater taken from metal plating industry. Regeneration of activated sludge with HCl was studied. Efficiency of reuse of biosorbent was very low. Thomas, Yoon-Nelson and Bohart-Adams models were used to analyze the experimental data and the model parameters were evaluated. Good agreement of the experimental breakthrough curves with the model predictions was observed.

As a summary, all natural biosorbents used in this study (activated sludge, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) were good at removing heavy metals (Cu(II), Ni(II)) and cationic dye (Methylene Blue) from wastewaters.

It was found that activated sludge has the highest biosorption capacity (Q_{\max} 394.33 mg/g) among the biosorbents used in this study .

Key words: Biosorption, Cu(II), Ni(II), heavy metal, Methylene Blue, activated sludge, *S. cerevisiae* (yeast), *Spirogyra sp.* (green algae)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca tez konusunun belirlenmesinden başlayarak, teorik ve pratik tüm bilgilerini benimle paylaşan, beni yönlendiren ve tezimin ortaya çıkmasını sağlayan, ayrıca tezimin her aşamasında emeğini üzerimden eksik etmeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye yaptığı olumlu eleştiriler ve değerli katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Yeşim Sağ AÇIKEL, Sayın Doç. Dr. Ulvi ULUSOY ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL'e çok teşekkür ederim.

Tezin laboratuvar çalışması sırasında spektrofotometrik ölçümleri yapmamı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümüne ve Uzman Sayın Hasan PINAR'a, biyosorbentlerin öğütme işlemini yapmamı sağlayan Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Yakup CEBECİ'ye ve Maden Mühendisi Sayın Feramuz ÇİFÇİ'ye çok teşekkür ederim.

Ayrıca, biyosorbentlerin spektral analizler için hazırlanmasını sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü doktora öğrencisi Zeynep Mine ŞENOL'a çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getirip hala fedakarlıklarını esirgemeyen canım annem ve babama, her konuda sabırla yardımcı olan değerli eşime desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tez projemi destekleyerek bana maddi olanak sağlayan CÜBAP'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxviii
SİMGELER DİZİNİ.....	xxxii
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Atıksular.....	4
2.1.1 Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri.....	4
2.1.2 Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları.....	5
2.2 Ağır Metaller.....	5
2.2.1 Ağır Metaller ve Çevresel Önemi.....	5
2.2.2 Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	7
2.2.3 Bakır (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri.....	8
2.2.4 Nikel (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri.....	9
2.3 Boyar Maddeler.....	10
2.3.1 Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	10
2.3.2 Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri.....	13
2.3.3 Metilen Blue Boyar Maddesi İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri.....	15
2.4 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon.....	15
2.4.1 Adsorpsiyon.....	15
2.4.2 Biyosorpsiyon.....	16
2.4.3 Biyosorpsiyonun Sınıflandırılması.....	17
2.4.4 Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	18
2.4.5 Biyosorpsiyon Mekanizması.....	20
2.4.6 Biyosorpsiyon Mekanizmasının Pratikteki Uygulamaları.....	23
2.5 Sabit Yataklı Dolgulu Kolonlarda Taşınım ve Biyosorpsiyon.....	24
2.6 Çalışmada Kullanılan Biyosorbentler.....	26
2.6.1 Aktif Çamur.....	26
2.6.2 Mayalar.....	27
2.6.3 Alglar.....	30
3 DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI.....	33
3.1 Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon.....	33
3.1.1 Biyosorpsiyon Verimi.....	33
3.1.2 Biyosorpsiyon Dengesi ve Biyosorpsiyon İzotermi.....	33
3.1.2.1 Tek Bileşenli Sistemlerde Biyosorpsiyon İzotermi.....	33
3.1.2.2 İki Bileşenli Sistemlerde Biyosorpsiyon İzotermi.....	37
3.1.3 Biyosorpsiyon Kinetiği.....	38
3.1.3.1 Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli.....	39
3.1.3.2 Kinetik Modeller.....	40
3.1.4 Biyosorpsiyon Termodinamiği.....	41
3.1.5 İzoterm Verilerinin Kullanımı.....	42

3.2 Sürekli Sistemlerde Biyosorpsiyon	42
3.2.1 Mikroorganizmanın Kirletici Biyosorpsiyon (Tutma) Hızı.....	43
3.2.2 Mikroorganizmanın Kirletici Biyosorpsiyon Kapasitesi.....	43
3.2.3 Kolon Verilerinin Analizi.....	43
3.2.4 Thomas Modeli.....	44
3.2.5 Bohart-Adams Modeli.....	44
3.2.6 Yoon-Nelson Modeli.....	45
4 MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
4.1 Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....	46
4.2 Kesikli ve Sürekli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar.....	47
4.3 Biyosorbent Seçimi.....	47
4.4 Biyosorbentlerin Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması.....	47
4.5 Biyosorbentlerin Ön İşlemden Geçirilmesi.....	49
4.6 Aktif Çamurun Na-Aljinat Jeline Tutuklandırılma Çalışmaları.....	50
4.7 Aktif Çamurun Organik Madde İçeriğinin Belirlenmesi.....	51
4.8 Kesikli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	51
4.8.1 pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi.....	52
4.8.2 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	52
4.8.3 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	52
4.8.4 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	53
4.8.5 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	53
4.9 Desorpsiyon Çalışması.....	53
4.10 İzoelektrik Noktanın Bulunması.....	53
4.11 Biyosorbentlerin Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	54
4.12 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	54
4.13 İki Bileşenli Giderim Çalışmaları.....	54
4.14 Sürekli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	54
4.14.1 Sürekli Sistemde Kullanılan Deney Düzeneği.....	54
4.14.2 Dolgulu Kolon ve Akışkan Yataklı Sistemlerde Yürütülen Çalışmalar.....	55
4.15 Atık Su Karakterizasyonu.....	56
4.16 Rejenerasyon Çalışmaları ve Biyosorbentin Yeniden Kullanımı.....	57
5 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
5.1 Kesikli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	58
5.1.1 Doğal Halde Bulunan Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	58
5.1.1.1 Aktif Çamurun Yapısal Karakterizasyonu.....	58
5.1.1.2 pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC İle İlişkisi.....	61
5.1.1.3 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	64
5.1.1.4 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	65
5.1.1.5 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	67
5.1.1.6 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	68
5.1.1.7 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	69
5.1.1.8 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	75
5.1.1.9 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	78

5.1.1.10	Desorpsiyon Çalışması.....	80
5.1.1.11	Doğal Aktif Çamurun Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	81
5.1.1.12	Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	82
5.1.1.13	İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	83
5.1.2	Doğal Halde Bulunan Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları.....	83
5.1.2.1	Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	83
5.1.2.2	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	85
5.1.2.3	Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	87
5.1.2.4	Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	89
5.1.2.5	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	91
5.1.2.6	Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	93
5.1.3	Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	95
5.1.3.1	Aktif Çamurun Ön işlemden Geçirilme Çalışması.....	95
5.1.3.2	Ön işlemden Geçirilmiş Aktif Çamurun Yapısal Karakterizasyonu.....	97
5.1.3.3	pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi.....	100
5.1.3.4	Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	102
5.1.3.5	Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	103
5.1.3.6	Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	104
5.1.3.7	Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	106
5.1.3.8	Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	107
5.1.3.9	Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	112
5.1.3.10	Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	116
5.1.3.11	Desorpsiyon Çalışması.....	117
5.1.3.12	Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamurun Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	118
5.1.3.13	Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	119
5.1.3.14	İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	119
5.1.4	Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları.....	120
5.1.4.1	Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	120
5.1.4.2	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	122
5.1.4.3	Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	124
5.1.4.4	Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	126

5.1.4.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	127
5.1.4.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	129
5.1.5 Kurutulmuş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	131
5.1.5.1 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Biyosorbent Olarak Kullanılabilirliği.....	131
5.1.5.2 Kurutulmuş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Yapısal Karakterizasyonu.....	132
5.1.5.3 pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi.....	135
5.1.5.4 Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	137
5.1.5.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	138
5.1.5.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	139
5.1.5.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	141
5.1.5.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	143
5.1.5.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	149
5.1.5.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	152
5.1.5.11 Desorpsiyon Çalışması.....	153
5.1.5.12 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	154
5.1.5.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	155
5.1.5.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	155
5.1.6 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Biyosorbent Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları	156
5.1.6.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	156
5.1.6.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	158
5.1.6.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	160
5.1.6.4 Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	162
5.1.6.5 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	164
5.1.6.6 Nikel(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	165
5.1.7 Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	168
5.1.7.1 Kurutulmuş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> 'nin Ön İşlemden Geçirilmesi Çalışması.....	168
5.1.7.2 Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Yapısal Karakterizasyonu.....	170
5.1.7.3 pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi.....	172
5.1.7.4 Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	174
5.1.7.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	175
5.1.7.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	176

5.1.7.7	Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	177
5.1.7.8	Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	178
5.1.7.9	Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	183
5.1.7.10	Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	186
5.1.7.11	Desorpsiyon Çalışması.....	187
5.1.7.12	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya)'nın Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	188
5.1.7.13	Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	189
5.1.7.14	İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	189
5.1.8	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları...	190
5.1.8.1	Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	190
5.1.8.2	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	192
5.1.8.3	Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	193
5.1.8.4	Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	195
5.1.8.5	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	197
5.1.8.6	Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	199
5.1.9	Kurutulmuş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	201
5.1.9.1	<i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Biyosorbent Olarak Kullanılabilirliği.....	201
5.1.9.2	Kurutulmuş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Yapısal Karakterizasyonu.....	202
5.1.9.3	pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi.....	204
5.1.9.4	Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	206
5.1.9.5	Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	207
5.1.9.6	Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	208
5.1.9.7	Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	210
5.1.9.8	Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	211
5.1.9.9	Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	217
5.1.9.10	Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	220
5.1.9.11	Desorpsiyon Çalışmaları.....	221
5.1.9.12	Kurutulmuş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	222
5.1.9.13	Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	222
5.1.9.14	İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	223
5.1.10	Kurutulmuş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları	224
5.1.10.1	Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	224

5.1.10.2	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	225
5.1.10.3	Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	227
5.1.10.4	Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	229
5.1.10.5	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	231
5.1.10.6	Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	233
5.1.11	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları.....	235
5.1.11.1	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Ön İşlemden Geçirilme Çalışmaları.....	235
5.1.11.2	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Yapısal Karakterizasyonu.....	237
5.1.11.3	pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi.....	239
5.1.11.4	Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi.....	240
5.1.11.5	Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi.....	241
5.1.11.6	Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi.....	242
5.1.11.7	Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	243
5.1.11.8	Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	244
5.1.11.9	Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	250
5.1.11.10	Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	253
5.1.11.11	Desorpsiyon Çalışması.....	254
5.1.11.12	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg)'in Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği.....	254
5.1.11.13	Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	255
5.1.11.14	İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı.....	256
5.1.12	Ön İşlemden Geçirilmiş <i>Spirogyra sp.</i> (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları.....	256
5.1.12.1	Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	256
5.1.12.2	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi.....	258
5.1.12.3	Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	260
5.1.12.4	Sabit Metilen Blue Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi.....	262
5.1.12.5	Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi.....	264
5.1.12.6	Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi	266
5.1.13	Çalışma Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması.....	267
5.2	Sürekli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	271
5.2.1	Doğal Aktif Çamur ile Dolgulu Kolonda Yürütülen Çalışmalar.....	271
5.2.2	Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur ile Yapılan Dolgulu Kolon Çalışmaları.....	273

5.2.3 Doğal Aktif Çamur ile Akışkan Yataklı Sistemde Yürütülen Çalışmalar.....	275
5.2.4 Dolgulu Kolon Modelleme Çalışmaları.....	280
5.2.5 Rejenerasyon Çalışmaları ve Yeniden Kullanım.....	282
6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	285
KAYNAKLAR.....	292
ÖZGEÇMİŞ.....	313
EKLER.....	314
Ek-1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)	314
Ek-2 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).....	315
Ek-3 Literatürde gerçekleştirilmiş ağır metal biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997)	316
Ek-4 Literatürde gerçekleştirilmiş boya biyosorpsiyon çalışmaları (Fu ve Viraraghavan, 2001; Kertmen, 2006)	318
Ek-5 Metilen Blue Boyar Madde Tayini.....	320
Ek-6 Sigma Plot 8.0 Programının Özellikleri.....	321
Ek-7 Biyosorbentlerin R_L Değerleri.....	321

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Alıcı ortamlardaki boyar madde görünümü	11
Şekil 2.2 Kesikli sorpsiyon dengesi deneysel yöntemin şematik gösterimi (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).....	20
Şekil 2.3 Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) hücre mekanizmasına göre, (b) çözeltiden uzaklaştırılan kirleticinin bulunduğu yere göre sınıflandırılmış (Veglio ve Beochini, 1997).....	21
Şekil 2.4 Dolgulu yatak kolonunun şematik gösterimi (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).....	25
Şekil 2.5 Kırılma eğrisi ve biyosorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki (Balcı, 2007).	25
Şekil 2.6 Kırılma eğrisi ve sorbent verimliliği (Droste, 1997; Balcı, 2007).....	26
Şekil 2.7 Aktif çamur.....	27
Şekil 2.8 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> 'nin mikroskopik görüntüsü.....	30
Şekil 2.9 <i>Spirogyra sp.</i> 'nin mikroskopik görüntüsü	32
Şekil 3.1 Langmuir izoterminin eğrisel formu.....	34
Şekil 3.2 Freundlich izoterminin eğrisel formu.....	35
Şekil 3.3 Biyosorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007).....	38
Şekil 4.1 Metilen Mavisi (Blue) boyar maddesinin kimyasal yapısı (Sarioğlu ve Atay, 2006).....	46
Şekil 4.2 Tödürge gölünde bulunan <i>Chlorophyta-Spirogyra sp.</i>	48
Şekil 4.3 Tödürge gölünden toplanan <i>Chlorophyta-Spirogyra sp.</i>	48
Şekil 4.4 Kurutulmuş 0.125 mm altı A.Ç., <i>S. cerevisiae</i> ve <i>Spirogyra sp.</i> biyosorbentleri.....	49
Şekil 4.5 Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur.....	51
Şekil 4.6 Kesikli sistem deney düzeneği.....	52
Şekil 4.7 Kolon sisteminin şematik gösterimi.....	55
Şekil 4.8 Dolgulu kolon sürekli sistem çalışmaları.....	56
Şekil 4.9 Akışkan yataklı sürekli sistem çalışmaları.....	56
Şekil 4.10 Dolgulu kolona Metilen Blue boyar maddesinin giriş ve çıkış suyu görüntüsü.....	56
Şekil 5.1 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 5.2 DAÇ'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5.3 pH'ın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi.....	61
Şekil 5.4 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi.....	64
Şekil 5.5 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi.....	66
Şekil 5.6 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi... ..	67
Şekil 5.7 DAÇ'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi.....	67
Şekil 5.8 Sıcaklık değişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	69
Şekil 5.9 Cu(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	70
Şekil 5.10 Ni(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	71

Şekil 5.11 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	71
Şekil 5.12 Cu(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu...	72
Şekil 5.13 Ni(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu...	72
Şekil 5.14 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	73
Şekil 5.15 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	76
Şekil 5.16 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	76
Şekil 5.17 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği	76
Şekil 5.18 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği.....	79
Şekil 5.19 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	80
Şekil 5.20 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi.....	84
Şekil 5.21 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri.....	84
Şekil 5.22 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	86
Şekil 5.23 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri	86
Şekil 5.24 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	88
Şekil 5.25 Ni(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	88
Şekil 5.26 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	88
Şekil 5.27 Ni(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	89
Şekil 5.28 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	90
Şekil 5.29 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri.....	90

Şekil 5.30 pH 4.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi	92
Şekil 5.31 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözüldüden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	92
Şekil 5.32 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	94
Şekil 5.33 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	94
Şekil 5.34 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	94
Şekil 5.35 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	95
Şekil 5.36 Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları	98
Şekil 5.37 İAÇ'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri	99
Şekil 5.38 pH'nın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	100
Şekil 5.39 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	102
Şekil 5.40 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi	104
Şekil 5.41 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	105
Şekil 5.42 İAÇ'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi	105
Şekil 5.43 Sıcaklık değişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	107
Şekil 5.44 Cu(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	108
Şekil 5.45 Ni(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	108
Şekil 5.46 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	109
Şekil 5.47 Cu(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu	109
Şekil 5.48 Ni(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu	110
Şekil 5.49 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu	110
Şekil 5.50 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	113
Şekil 5.51 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	113
Şekil 5.52 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği	114

Şekil 5.53 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği	116
Şekil 5.54 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	117
Şekil 5.55 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	121
Şekil 5.56 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri.....	121
Şekil 5.57 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	122
Şekil 5.58 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri	123
Şekil 5.59 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	124
Şekil 5.60 Ni(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	125
Şekil 5.61 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	125
Şekil 5.62 Ni(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	125
Şekil 5.63 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	126
Şekil 5.64 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri.....	127
Şekil 5.65 pH 4.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi	128
Şekil 5.66 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	129
Şekil 5.67 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	130
Şekil 5.68 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	130
Şekil 5.69 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	131

Şekil 5.70 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	131
Şekil 5.71 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin <i>S. Cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	133
Şekil 5.72 <i>S. cerevisiae</i> 'nın biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri.....	134
Şekil 5.73 pH'nın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	136
Şekil 5.74 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	137
Şekil 5.75 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi	139
Şekil 5.76 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi..	140
Şekil 5.77 <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi	140
Şekil 5.78 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	142
Şekil 5.79 Cu(II) iyonlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	144
Şekil 5.80 Ni(II) iyonlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	144
Şekil 5.81 MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	145
Şekil 5.82 Cu(II) iyonlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	145
Şekil 5.83 Ni(II) iyonlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	146
Şekil 5.84 MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	146
Şekil 5.85 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	149
Şekil 5.86 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	149
Şekil 5.87 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği	150
Şekil 5.88 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği.	152
Şekil 5.89 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	153
Şekil 5.90 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi.....	157
Şekil 5.91 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	157
Şekil 5.92 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi.....	159

Şekil 5.93	pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri.....	159
Şekil 5.94	Cu(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	161
Şekil 5.95	Ni(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	161
Şekil 5.96	Cu(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	161
Şekil 5.97	Ni(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	162
Şekil 5.98	pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi.....	163
Şekil 5.99	pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri.....	163
Şekil 5.100	pH 5.0'da MB-Ni(II) ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi.....	164
Şekil 5.101	pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	165
Şekil 5.102	Ni(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	166
Şekil 5.103	MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	167
Şekil 5.104	Ni(II) iyonunun <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	167
Şekil 5.105	MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	167
Şekil 5.106	Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	170
Şekil 5.107	DİM'in biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri.....	171
Şekil 5.108	pH'm etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi.....	172
Şekil 5.109	Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi.....	174
Şekil 5.110	Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirlenici miktarı, b) giderim verimi	175
Şekil 5.111	Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	176

Şekil 5.112 DİM'e biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi.....	176
Şekil 5.113 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	178
Şekil 5.114 Cu(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	179
Şekil 5.115 Ni(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	179
Şekil 5.116 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	180
Şekil 5.117 Cu(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu...	180
Şekil 5.118 Ni(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu...	181
Şekil 5.119 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	181
Şekil 5.120 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği.....	184
Şekil 5.121 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	184
Şekil 5.122 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği.....	184
Şekil 5.123 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği	187
Şekil 5.124 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	188
Şekil 5.125 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	191
Şekil 5.126 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri.....	191
Şekil 5.127 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi.....	192
Şekil 5.128 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri.....	193
Şekil 5.129 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	194
Şekil 5.130 Ni(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	194
Şekil 5.131 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	195
Şekil 5.132 Ni(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	195

Şekil 5.133 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	196
Şekil 5.134 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözülden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	196
Şekil 5.135 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi	198
Şekil 5.136 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözülden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	198
Şekil 5.137 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	200
Şekil 5.138 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	200
Şekil 5.139 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	200
Şekil 5.140 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	201
Şekil 5.141 Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları	202
Şekil 5.142 <i>Spirogyra sp.</i> 'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri	203
Şekil 5.143 pH'nin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	205
Şekil 5.144 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	206
Şekil 5.145 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirlenici miktarı, b) giderim verimi	207
Şekil 5.146 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	208
Şekil 5.147 <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi	208
Şekil 5.148 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	210
Şekil 5.149 Cu(II) iyonlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	212
Şekil 5.150 Ni(II) iyonlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	212
Şekil 5.151 MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	213
Şekil 5.152 Cu(II) iyonlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu	213
Şekil 5.153 Ni(II) iyonlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu	214

Şekil 5.154 MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	214
Şekil 5.155 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği.....	217
Şekil 5.156 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği.....	217
Şekil 5.157 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği	218
Şekil 5.158 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği.....	220
Şekil 5.159 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	221
Şekil 5.160 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	224
Şekil 5.161 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	225
Şekil 5.162 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	226
Şekil 5.163 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri	227
Şekil 5.164 Cu(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	228
Şekil 5.165 Ni(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	228
Şekil 5.166 Cu(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	229
Şekil 5.167 Ni(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	229
Şekil 5.168 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	230
Şekil 5.169 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	230
Şekil 5.170 pH 5.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi	232
Şekil 5.171 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	232

Şekil 5.172 Cu(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	234
Şekil 5.173 MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	234
Şekil 5.174 Cu(II) iyonunun <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	234
Şekil 5.175 MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	235
Şekil 5.176 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	237
Şekil 5.177 Ş.Alg'in biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri.....	238
Şekil 5.178 pH'm etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	240
Şekil 5.179 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	241
Şekil 5.180 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirlenici miktarı, b) giderim verimi	242
Şekil 5.181 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi	243
Şekil 5.182 Ş.Alg'e biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi	243
Şekil 5.183 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi.....	244
Şekil 5.184 Cu(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	245
Şekil 5.185 Ni(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	246
Şekil 5.186 MB boyar maddesinin Ş.Alg'e'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu.....	246
Şekil 5.187 Cu(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu..	247
Şekil 5.188 Ni(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu..	247
Şekil 5.189 MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu.....	248
Şekil 5.190 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği.....	250
Şekil 5.191 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	250
Şekil 5.192 Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği	251
Şekil 5.193 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği.....	253
Şekil 5.194 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı.....	254

Şekil 5.195	pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	257
Şekil 5.196	pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çöztiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	258
Şekil 5.197	pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	259
Şekil 5.198	pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çöztiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri	259
Şekil 5.199	Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	261
Şekil 5.200	Ni(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	261
Şekil 5.201	Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	262
Şekil 5.202	Ni(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	262
Şekil 5.203	pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg.'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi	263
Şekil 5.204	pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çöztiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri	263
Şekil 5.205	pH 5.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi	265
Şekil 5.206	pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çöztiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri	265
Şekil 5.207	Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	266
Şekil 5.208	MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	267
Şekil 5.209	Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	267
Şekil 5.210	MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	267
Şekil 5.211	Dolgulu kolonda DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi	271

Şekil 5.212 Dolgulu kolonda DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi.....	272
Şekil 5.213 Dolgulu kolonda Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi.....	273
Şekil 5.214 Dolgulu kolonda Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi..	274
Şekil 5.215 Akışkan yataklı sistemde DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi.....	276
Şekil 5.216 Akışkan yataklı sistemde DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi.....	277
Şekil 5.217 DAÇ'den çözeltiye geçen Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişimleri.....	283
Şekil 5.218 Dolgulu kolon sisteminde 2. kez kullanılan DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi.....	284
E 1.1 Metilen Blue boyar maddesinin spektrofotometrik çalışma grafiği.....	320
E 1.2 Sigma Plot 8.0 programının örnek ekran görüntüsü.....	321

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır(II) derişimleri (Alp, 2007).	9
Çizelge 2.2 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği nikel(II) derişimleri (Alp, 2007).	10
Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	35
Çizelge 4.1 Metilen Mavisi (Blue) boyar maddesinin fiziksel özellikleri.....	46
Çizelge 4.3 Biyosorbentlerin ön işlem süreçleri (Kapoor ve Viraraghavan, 1998).	49
Çizelge 4.4 Metal kaplama sanayi atıksu karakterizasyonu.....	57
Çizelge 5.1 pH'ın Cu(II)'nin bakır(II) hidroksit olarak çökmesine etkisi.....	63
Çizelge 5.2 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri.....	74
Çizelge 5.3 Çizelge 5.3 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin DAÇ'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	77
Çizelge 5.4 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	79
Çizelge 5.5 DAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB Seçiciliği.....	81
Çizelge 5.6 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	82
Çizelge 5.7 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	87
Çizelge 5.8 Cu(II)-MB karışımının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	93
Çizelge 5.9 Ön işlem görmüş aktif çamurun Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi	96
Çizelge 5.10 İAÇ'nin FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar (Guibaud vd., 2003)	98
Çizelge 5.11 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri.....	111
Çizelge 5.12 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	115
Çizelge 5.13 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	116
Çizelge 5.14 İAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB Seçiciliği.....	118
Çizelge 5.15 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	119
Çizelge 5.16 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonları karışımının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	124
Çizelge 5.17 Cu(II)-MB karışımının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	130

Çizelge 5.18 <i>S. cerevisiae</i> ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması (Wang ve Chen, 2006)	132
Çizelge 5.19 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri	147
Çizelge 5.20 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	151
Çizelge 5.21 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	152
Çizelge 5.22 <i>S. cerevisiae</i> 'nin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği.....	154
Çizelge 5.23 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi	155
Çizelge 5.24 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	160
Çizelge 5.25 Ni(II)-MB karışımının <i>S. cerevisiae</i> 'ya biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	166
Çizelge 5.26 Ön işlem görmüş <i>S. cerevisiae</i> 'nin Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi.....	169
Çizelge 5.27 DİM'in FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar (Fereidouni vd., 2009; Selatnia vd., 2004; Nadeem vd., 2008).....	170
Çizelge 5.28 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri	182
Çizelge 5.29 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin DİM'e biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	185
Çizelge 5.30 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	187
Çizelge 5.31 DİM'in Cu(II), Ni(II) ve MB Seçiciliği.....	188
Çizelge 5.32 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	189
Çizelge 5.33 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonları karışımının DİM'e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	194
Çizelge 5.34 Cu(II)-MB karışımının DİM'e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	199
Çizelge 5.35 <i>Spirogyra sp.</i> ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması.....	201
Çizelge 5.36 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri	215
Çizelge 5.37 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	219
Çizelge 5.38 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	220
Çizelge 5.39 <i>Spirogyra sp.</i> 'nin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği.....	222

Çizelge 5.40 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	223
Çizelge 5.41 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	228
Çizelge 5.42 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	233
Çizelge 5.43 Ön işlem görmüş <i>Spirogyra sp.</i> 'nin Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi.....	236
Çizelge 5.44 Ş.Alg'in FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar..	238
Çizelge 5.45 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri.....	249
Çizelge 5.46 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler.....	252
Çizelge 5.47 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler.....	253
Çizelge 5.48 Ş.Alg'nin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği.....	255
Çizelge 5.49 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.....	255
Çizelge 5.50 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	261
Çizelge 5.51 Cu(II)-MB karışımının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri.....	266
Çizelge 5.52 Çalışma sonuçları ile literatür karşılaştırması.....	268
Çizelge 5.53 Çalışma sonuçları ile literatürün karşılaştırması.....	269
Çizelge 5.54 Dolgulu kolon ve akışkan yataklı sürekli sistemlerden elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi).....	278
Çizelge 5.55 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Thomas modelinin parametreleri	280
Çizelge 5.56 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Yoon-Nelson modelinin parametreleri.....	281
Çizelge 5.57 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Bohart-Adams modelinin parametreleri	281
Çizelge 5.58 Dolgulu kolonda DAÇ'nin 1. ve 2. kez kullanımında elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi)	284
Çizelge 6.1 Kesikli sistem çalışmalarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin kullanılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunda elde edilen en iyi koşullar.....	286
Çizelge E 1.1 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	321

Çizelge E 1.2 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	322
Çizelge E 1.3 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>S. cerevisiae</i> 'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	323
Çizelge E 1.4 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	324
Çizelge E 1.5 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin <i>Spirogyra sp.</i> 'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	325
Çizelge E 1.6 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri.....	326

SİMGELER DİZİNİ

b	Biyosorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın biyosorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)
b_1	Birinci bileşene ait biyosorpsiyon sabiti (L/mg)
b_{11}	İkinci bileşene ait biyosorpsiyon sabiti (L/mg)
C_b	Kırılma noktası derişimi (mg/L)
C_{d1}	Birinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg birinci bileşen/L çözülti)
C_{d11}	İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg ikinci bileşen /L çözülti)
C_d	Biyosorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin derişimi(mol/L)
C_d	Biyosorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)
C_a	Biyosorbent tarafından tutulan madde derişimi (mg/g)
C_o	Kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
C_1	Biyosorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat (mg/L)
k_F	Biyosorpsiyon kapasitesi (L/g)
k_{F1}	Birinci bileşene ait biyosorpsiyon kapasitesi (L/g)
k_i	Tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g.dak ^{0.5})
k_1	Lagergren biyosorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	Sözde ikinci dereceden biyosorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
K_d	Denge sabiti (L/kg)
m	Biyosorbent miktarı (g)
n	Biyosorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
n_1	Birinci bileşene ait biyosorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
q_d	Dengede, birim biyosorbent kütlesi tarafından biyosorplanan kirletici miktarı (mg/g)
q_{d1}	Birinci bileşenin, dengede, birim adsorplayıcı başına biyosorplanan miktarı (mg biyosorplanan birinci bileşen/g biyosorbent)
q_d	Biyosorplanan miktar (mol/g) (D-R izotermi)
q_{D-R}	Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mol/g)
q_t	t anında biyosorplanan metal iyonu miktarı (mg/g)
Q	Hacimsel akış hızı (mL/dk)
Q_{max}	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, biyosorbent birim kütlesi başına biyosorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q_0	Biyosorpsiyon öncesi gram biyosorbent üzerine biyosorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
q_{i_d}	İşlem görmüş biyosorbent birim kütlesi başına biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_{d_d}	Doğal biyosorbent birim kütlesi başına biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Q_1	Biyosorpsiyon öncesi gram biyosorbent üzerine biyosorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
R	Gaz sabiti (R=8,3144 kJ/mol)
t_y	Numune alma zamanı (dk)
T_b	Kırılma noktası derişimine ulaşması için geçen süre (saat)
t_{∞}	Toplam akış süresi (dk)
$t^{0.5}$	Zaman (dk)
T	Mutlak sıcaklık (K)
X_k	Kolondaki toplam kuru mikroorganizma miktarı (g)
V	Çözeltinin hacmi (L)

V	Kolon ıkış hacmi (mL)
q	Lineer akım hızı (cm/saat)
W	Biyosorbent miktarı (g)
β	D-R izotermine ait biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili aktivite sayısı (mol^2/J^2)
α, β	Birinci bileşene ait Langmuir biyosorpsiyon sabitleri
x, y, z	İki bileşenli sistemde birinci bileşene ait Freundlich biyosorpsiyon sabitleri
ΔG	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol.K)
Z	Yatak yüksekliği (cm)

1 GİRİŞ

Teknolojik gelişme ve sanayileşme, insan yaşamını kolaylaştırmaya katkıda bulunurken, bu gelişmelerin sonucu olarak ortaya çıkan alt yapı yetersizlikleri ve atık arıtım tesislerinin yeterli sayıda bulunmaması gibi nedenler önemli çevresel problemlerin doğmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle; gün geçtikçe artan çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından birini oluşturmaktadır. Su kirliliği ise, bu kirliliğin en önemli boyutlarından biri haline gelmiştir.

Su kirliliğine sebep olan önemli etkenlerden biri ağır metal ve boyar madde kirliliğidir. Ağır metaller, taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle metal sanayi, demir-çelik sanayi gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ağır metal içeren atıksular, BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için oldukça toksik etkiye sahip olan inorganik karakterli sulardır. Özellikle bakır(II) ve nikel(II) gibi ağır metaller pekçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Alp, 2007).

Ayrıca günümüzde gelişen tekstil sektörü ile dünyada ve ülkemizde yüksek derişimde boyar madde içeren atıksular da önemli problemler yaratmaktadırlar (Gülnaz vd., 2006). Tekstil sektöründe birçok boyar madde çeşidi kullanılmakta olup, asidik, bazik, reaktif ve dispers boyalar bunlardan bazılarıdır (Aksu, 2005; Fu ve Viraraghavan, 2001; Mavruz, 2004). Son yıllarda, genellikle hayatımızı kolaylaştıran ürünlerde, biyolojik parçalanmaya dirençli boyar maddeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu boyar maddelerin çok küçük derişimleri dahi alıcı ortamlarda istenmeyen durumlara yol açabilmektedirler. Bunun nedeni de; aromatik yapılarından dolayı toksik, kanserojenik ve mutojenik etkilere neden olmalarının yanısıra su ekosisteminde güneş ışınlarının geçişini engelleyerek canlı ortamını olumsuz etkilemeleridir (Chen vd., 2003; Fu ve Viraraghavan, 2001).

Ağır metal ve boyar madde gibi kirleticileri içeren atıksuların, su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve atıksudaki kirletici derişimlerinin alıcı ortama verilmeden önce mutlaka istenen seviyelere düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bugün ülkemizde renk giderimi ile ilgili standartlar yeterli olmayıp, bu konunun en kısa zamanda önem kazanması beklenmektedir.

Su ekosisteminde istenmeyen bu ağır metal ve boyar maddelerin giderim yöntemlerine bakıldığında; bunların biyolojik olarak parçalanabilirlikleri oldukça zor olduğundan dolayı genellikle bu tür atıksuların giderimi; koagülasyon ve flokülasyon,

oksidasyon ya da ozonlama, membran filtrasyonu ve aktif karbon sorpsiyonu gibi arıtım yöntemleri yapılmaktadır (Malik ve Saha, 2003). Ancak bu yöntemlerin birçoğu pahalı ve renk giderme performansları düşük olan yöntemlerdir. Aktif karbon ise renk giderme performansı yüksek ve geniş kullanım alanı bulunan bir adsorbenttir. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme olması, işletme maliyetinin yüksek ve rejenerasyonunun zor olması bu adsorbentin büyük ölçekli tesislerde kullanımını zorlaştırmaktadır (Aksu, 2005; Otero vd., 2003). Bu nedenle, son yıllarda ağır metal ve boya gideriminde aktif karbonun yerine kullanılabilir olan daha ucuz, kullanımı kolay ve tekrar elde edilebilecek biyosorbentlerin kullanımı ön plana çıkmıştır (Ho ve McKay, 2003).

Bu gereksinim dolayısıyla, birçok sucul organizmanın (bakteri, maya, alg, mantar vb.) çözülmüş ağır metal, boya ve radyoaktif elementleri adsorbe etme özelliği olduğu belirlenmiştir (Veglio ve Beolchini, 1997; Bakkaloğlu vd., 1998; Aksu, 2005).

Genellikle canlı hücrenin kendisi tarafından metal biriktirme aktif prosesleri “biyoakümülyasyon” olarak adlandırılırken, ölü biyokütlenin hücre komponentleri (hücre duvarı elementleri) tarafından pasif metal biriktirme prosesleri “biyosorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır (Davis vd., 2003).

Biyosorpsiyonda hücre yüzeyindeki metal tutulmasının fizikokimyasal temelini; kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma, iyon değişimi, adsorpsiyon ve inorganik mikro çökeltme prosesleri oluşturmaktadır. Genellikle en çok gerçekleşen mekanizmanın iyon değişimi şeklinde olduğu belirtilmektedir (Volesky, 2001; Aksu, 2002). Biyosorpsiyon prosesinin avantajları arasında; işletme maliyetinin düşük, atık çamur hacminin az olması, atıkların, deniz yosunlarının, doğal maddelerin veya diğer endüstriyel işlemlerden (fermantasyon atıkları) elde edilen ham biyosorbentlerin rahatlıkla kullanılabilmesi, biyosorbent ve atıktaki metalin geri kazanımı sayılabilir (Wang ve Chen, 2006; Carmona vd., 2004). Mikroorganizmanın yüzey özellikleri, çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve derişimi ise biyosorpsiyonu etkileyen önemli parametreler arasındadır.

Son yıllarda, birçok çalışma deniz alglerinin ağır metal iyonlarını çok iyi adsorbe ettiğini göstermiştir. Metal biyosorpsiyonunda yapılan çalışmaların çoğu kahverengi algler ile olup, yeşil ve kırmızı algler ile ağır metal iyonlarının giderim çalışmaları sınırlı sayıdadır (Hashim ve Chu, 2004).

Yapılan bu çalışmalar ışığında, ağır metal ve boya gideriminde kullanılan farklı biyosorbentlerin biyosorpsiyon proseslerinin mekanizmasını anlamak amacıyla yapılan ve doktora tez çalışmamın tüm ayrıntılarını içeren bu çalışma, daha önceden

biyosorpsiyon konusunda yapılmış çalışmalardan faydalanılarak, bu konuda daha sonra yapılacak olan çalışmalara da ışık tutacak şekilde hazırlanmıştır.

Bu doktora tez çalışması kapsamında, Cumhuriyet Üniversitesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin aktif çamur ünitesi geri devrinden alınan aktif çamur, İzmir Pakmaya fabrikasından temin edilen atık maya olarak adlandırılan *Saccharomyces cerevisiae* maya türü ve Sivas Tödürge gölünde kendi doğal ortamında üreyen yeşil alglerden *Spirogyra sp.*'nin ölü biyokütlelerinin doğal ve ön işlemden geçirilmiş halleri biyosorbent olarak kullanılarak bakır(II) ve nikel(II) ağır metal iyonları ile Metilen Mavisi (Blue) boyar maddesinin kesikli ve sürekli sistemde tek bileşenli ve iki bileşenli olmak üzere sentetik ve gerçek atıksudan biyosorpsiyonu incelenmiştir.

Bu amaçla, biyosorpsiyon mekanizması, biyosorpsiyonu etkileyen faktörler (pH, temas süresi, derişim, sıcaklık, biyosorbent dozajı), denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, desorpsiyon çalışmaları, iyon seçiciliği, iyonik şiddetin etkisi, biyosorbentlerin yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar, iki bileşenli giderim çalışmaları, sürekli sistem çalışmaları (dolgulu kolon ve akışkan yataklı sistemler), rejenerasyon ve yeniden kullanım çalışmaları ile modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Sonuç olarak çalışılan tüm biyomateryallerin Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ile Metilen Blue boyar maddesinin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilir özellikte oldukları, özellikle aktif çamurun doğal halinin yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Atıksular

2.1.1 Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988). Atıksuların, su kirliliğindeki en doğal tanımı ise, su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklindedir.

Atıksuların özellikleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç kısımda incelenmektedir (Aksu, 1988; Atımtay ve Yetiş, 1992; Weber, 1972; Metcalf ve Eddy, 1991; Sağ, 1993; Açıkkel, 1996).

1) Fiziksel özellikler

Atıksuyun fiziksel özellikleri; suyun sıcaklığı, pH'ı, suyun kokusu ve tadı, renk, bulanıklık ve suda bulunan toplam katı madde derişimidir. Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdendir. Ayrıca sıcaklık, gazların sudaki çözünürlüğünü de değiştirmektedir. Suyun yoğunluğu, vizkozitesi ve yüzey gerilimi de sıcaklıkla değişim gösterirken koku ve tad, suyun estetik değerini etkilemektedir. Diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık, suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini ve suyun estetik özelliklerini etkiler iken toplam katılar ise, suda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş katıların göstergesidir.

2) Kimyasal özellikler

Atıksuyun kimyasal özelliklerini, azotlu ve fosforlu maddeler, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağ ve gres, deterjanlar ve pestisitler belirlemektedirler. Bunlar, suyun yoğunluğunu, tadını, osmotik basıncını, iletkenliğini, tuzluluğunu ve suda yaşayan canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Kimyasal kirleticiler; değişebilenler, bozulmadan kalanlar ve kalıcılar olmak üzere üç grupta toplanabilirler.

3) Biyolojik özellikler

Atıksuyun biyolojik özelliklerini ise, patojenik bakteri ve virüsler ile atıksuda ve atıksu artımında etken halde bulunan bakteri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedirler.

2.1.2 Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak girişimlerde ilk yapılması gereken kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemedeki amaç; su ortamlarında bulunan çeşitli kirleticilerin derişimleri için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin bir biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınıflandırmaya uygun düşecek şekilde kirlilik sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Kriterler, herhangi bir amaç için kullanılacak olan suyun o amaca uygun olup olmadığını, o suda bulunabilecek kirletici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi derişimlerde ve hangi koşullar altında ne tür zararların meydana gelebileceğini belirleyen bilgilerdir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Standartlar ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı tanımıdır (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988; Sağ, 1993).

Çevre kanununun Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, 1988 yılında yayımlanarak yürürlüğe girmiş ve su kirliliği kontrolünü; su kaynaklarını ve su kalite kontrolüne yönelik yasal ve teknik esasları kapsayan bir bütün olarak ele almıştır. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri Ek 1’de sunulmuştur (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Yönetmelik, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşullarını da esasa bağlamıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Ek 2’de sunulmuştur (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

2.2 Ağır Metaller

2.2.1 Ağır Metaller ve Çevresel Önemi

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOI değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme ve arıtmada etken mikroorganizmaları dahi öldürebilen özellikte inorganik karakterli

sulardır. Kirliliğe sebep olan kurşun, krom, civa, kadmiyum, bakır, demir, nikel ve çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Al-Asheh vd., 2003; DSİ, 1980).

Doğal ve yapay yollardan ağır metallerin sulardaki birikimi başlıca çevresel sorunların arasına girmiştir. Ancak doğal ortamlarda bu maddelerin, genellikle eser miktarda bulunmaları, dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının yanı sıra eser miktardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerdeki dolanım yolunun da ayrıntılı olarak bilinmemesi nedeniyle, bu metallerin doğadaki dolanım hızları güçlükle saptanabilmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

Ağır metaller, genellikle protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedirler ve birçok durumda enzim-metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Bununla birlikte, civa, kurşun gibi ağır metaller, organizma için gerekli olan eser elementlerle rekabet içinde olup bu eser elementlerin yerini almakta, bakır, çinko gibi eser elementlerin de yüksek derişimleri belirli proteinlerin işlevlerini durdurmakta ya da bozabilmektedir (Bayhan, 1996).

İnorganik maddeler ise vücutta karaciğer ve böbrekte birikme eğilimi göstermektedirler. Baryum, sularda 1mg/L sınırını aştığı takdirde canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olmaktadır. Bakırın düşük miktarları sağlığa zararlı değildir, ancak içme suyunda istenmeyen tad oluşturmaktadır. Aşırı bakır birikimi ise karaciğerde tahribata sebep olmaktadır. Krom kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok düşük derişimlerde dahi zehirli etki göstermektedir. İnsan vücudunda ise akciğerlerde birikerek kansere sebep olmaktadır. Kurşun; hava, su ve toprak yolu ile solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemi etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünülmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001; Aksu vd., 1994).

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları; maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır (Aksu, 1988; DSİ. 1980; Metcalf ve Eddy, 1991).

Maden endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri

içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılmakta olup, bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içermektedirler.

Metal endüstrisi

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere; bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme ve metal bitirme işlemleri gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedirler.

Sanayi tesisleri

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba dahildir.

2.2.2 Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisine ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanmaktadır. Çöktürmede, başlıca indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme ve nötralizasyon-çökeltme yöntemleri kullanılmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğer yöntemler arasında ise iyon değiştirme, biyosorpsiyon ve elektrokoagülasyon sayılabilmektedir (Gönenç, 1991; Pollard vd., 1992; Atımtay ve Yetiş, 1992; Çalık, 1998; Haktanır ve Arcak, 1998).

a) İndirgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökelebilen bir bileşiği şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılmaktadır.

b) Yükseltgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemle indirgenmiş metal; kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra bir filtre ile yükseltgenmiş olan metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için

havalandırma yeterli olmadığından bu prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenebilir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılmaktadır.

c) Nötralizasyon-çökeltme yöntemi

Bakır, çinko, nikel, demir, krom gibi ağır metal içeren atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak ortam nötralize edilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılmaktadırlar.

d) İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

e) Adsorpsiyon

Atıksudaki ağır metal iyonları, seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atıksudan ayrılırlar. Aktif karbon içerdiği büyük yüzey alanı ve poroz yapısından dolayı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılan bir adsorbenttir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı, son yıllarda araştırmacılar, araştırmalarını daha ucuz ve etken adsorbentlerin araştırılması üzerine yoğunlaştırmışlardır. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent (biyosorbent) olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yılların en çok araştırılan konularından biri olmuştur. Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, zeolit, bentonit, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.) da ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan adsorbentlerdendir (Calace vd., 2003; Ho, 2003; Sameer vd., 2003).

f) Elektrokoagülasyon

Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem, genellikle renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Can, 2002).

2.2.3 Bakır(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Bakır ağır metali, atom ağırlığı 63.546 g/mol, kimyasal simgesi Cu olan, kübik kristal yapısına sahip, 1B geçiş grubu elementidir.

Bakır çeşitli piro, hidro ve elektrometalurjik yöntemlerin kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir. Bakır yaygın olarak elektrik-elektronik sanayi, inşaat sanayi, ulaşım sanayi, kimya sanayi, endüstriyel ekipman, kuyumculuk ve boya sanayi gibi sektörlerde kullanılmaktadır ve bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, bakır-amonyum reyon fabrikaları, elektro kaplama, metal işleme, boya ve petrokimya endüstrilerinin atıksuları bakır(II) kirliliği içeren önemli kaynaklardır (Drzymala vd., 2003). Atıksularda bakır; bakır(I), bakır(II), bakır(III) (çok düşük derişimlerde), $CuCO_3(aq)$ veya organik kompleksleri şeklinde bulunabilmektedir. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) bakır(II) olarak bulunurken, daha yüksek pH'larda (pH 6.2-11.0) $CuCO_3$ şeklindedir.

Bakırın atıksudan arıtımı; indirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma ve elektroliz gibi yöntemlerle sağlanır. Çizelge 2.1'de ise bazı endüstri atıksularında yer alan bakır(II) derişimleri görölmektedir (Aksu, 1988; Gönenç, 1991; Kim vd., 2003; Gürbüz, 2006).

Çizelge 2.1 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır(II) derişimleri (Alp, 2007)

Proses	Bakır(II) (mg/L)
Kaplama banyoları	20-120
Bakır kaplama banyo suları	183
Otomobil ısıtma sistemleri	24-33
Altın cevheri ekstraksiyonu	20
Asidik maden drenajı	51.6-128
Boya ve mürekkep formülasyonu	0-100
Porselen kaplama	0-12
Bakır kaynak tel kaplama banyosu	3640

2.2.4 Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Nikel ağır metali; hegzagonal kristal yapısına sahip, kimyasal simgesi Ni, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan 8B geçiş grubu elementidir.

Norit ve gabro gibi magmatik kayalarda pirotin ile birlikte oluşur. Genellikle masif, kompakt kitleler halinde nadiren kristalli olarak bulunur. Nikel yaygın olarak, kimya endüstrisinde, pek çok ev ve hastane aletlerinin yapımında, uçak ve gemi endüstrisinde, motorlu araçlar, elektrikli makineler ve parçalarında kullanılmaktadır ve

kaplama banyoları, elektro kaplama, maden, plastik kaplama, çelik, pil, boya, deri, tekstil ve petrokimya endüstrilerinin atıksuları yüksek derişimlerde nikel(II) iyonlarını içermektedir. Atıksularda nikel çoğunlukla pH 2.0-4.5 aralığında nikel(II) olarak bulunurken aynı pH'larda düşük derişimlerde nikel(I) ve nikel(III) olarak da bulunabilmektedir. Nikel(II) iyonlarının arıtımında kullanılan klasik yöntemler; çöktürme, iyon değiştirme, buharlaşma ve ters osmozdur. Çizelge 2.2'de bazı endüstrilerin içerdiği nikel(II) derişimleri görülmektedir (Gönenç, 1991; Gürbüz, 2006).

Çizelge 2.2 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği nikel(II) derişimleri (Alp, 2007)

Proses	Nikel(II) (mg/L)
Kaplama banyoları	2-900
Asidik maden drenajı	0.01-5.6
Boya ve mürekkep formülasyonu	0-40
Bakır sülfat üretimi	22
Metal bitirme işlemi atıkları	17-51
Porselen kaplama	14
Plastik kaplama	30-40
Altın cevheri ekstraksiyonu	1.4
Nikel(II) kaplama banyoları	134

2.3 Boyar Maddeler

2.3.1 Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Boyar maddeler; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan ve birlikte işlem gördükleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir (Akın, 2006). Boyar madde molekülleri, kromojen gruplarını içerirler. Kromojen gruplar ise kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır (Balcı, 2007).

Boyar maddeler; tekstil, deri, kağıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi endüstrilerde oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Son yıllarda doğal boyar maddelere oranla sentetik boyar maddeler daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni de, kullanımının daha kolay, ucuz ve doğal boyar maddelerle karşılaştırıldığında renklerinin dayanıklı ve çeşitli olmasıdır.

Boyar maddeler içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalabilirler. Bazı azo boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedirler (Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Brown ve Devitoli, 1993; Aksu, 2005).

Ayrıca boyalı atıksular; asit veya bazları, tuzları, sürfaktanları, çözülmüş ve askıda katı maddeleri ve boya prosesinden veya diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi diğer toksik bileşenleri de içerebilirler (Mishra ve Tripathy, 1993; Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Aksu, 2005).

Doğal bir su ortamına karışmaları halinde ise kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya girişini engelledikleri için ortamdaki canlı hayatını olumsuz yönde etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar. Boyar madde içeren atık suların doğrudan olarak alıcı ortama verilmesi kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etki ile birlikte çok düşük derişimleri dahi estetik problemlere yol açar (Fu vd., 2001; Robinson vd., 2001; Nigam vd., 2000; Kapdan ve Kargı, 1998). Şekil 2.1’de alıcı ortamlardaki boyar madde görünümlerine örnek verilmiştir.



Şekil 2.1 Alıcı ortamlardaki boyar madde görünümü

Boyar maddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadırlar (Akin, 2006; Kurbanova vd., 1998). Genel olarak boyar maddeler uygulama alanlarına göre üç grupta incelenmektedirler (Mishra ve Tripathy, 1993).

- 1) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- 2) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
- 3) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

1) Katyonik boyar maddeler

Katyonik boyar maddeler, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomlarını içerirler. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Genellikle modifiye poliakrilik benzeri sentetik kumaşları kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bu boyalar renk sınıflaması içerisinde listelenen tüm boyaların %5'ini oluşturmaktadırlar. Bazik boyaların renkleri oldukça yoğundur ve çok düşük derişimlerde dahi gözle görülebilirler Ancak yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. (Aksu, 2005; Mishra ve Tripathy, 1993).

2) Anyonik boyar maddeler

a) Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler, anyonik boyar maddeler olup çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubunu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler (Erkurt, 2006).

b) Asidik boyar maddeler

Asidik boyar maddeler, genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $COOH$ karboksilik asit grubu bulunmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

c) Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir (Mavruz, 2004).

3) İyonik olmayan boyar maddeler

Bu tür boyar maddelerin % 60'ı azo ve % 25'i antrokinon bileşikleridir. Sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyar maddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyar maddenin sulu süspansiyonları içinde yapılmaktadır (Akın, 2006).

2.3.2 Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan genel bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sıralanabilir.

1) Biyolojik yöntemler

a) Aerobik Arıtma

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan klasik aktif çamur sistemlerinde birçok boya bileşiği, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretildiklerinden dolayı biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidir. Bu nedenle, atık suda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir. Ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur (Willmott vd., 1998).

b) Anaerobik Arıtma

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanırlar ve azo bağının indirgenmesini sağlarlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson vd., 2001).

2) Kimyasal yöntemler

a) Oksidasyon

Kolay uygulanabilirliği açısından kimyasal yöntemler arasında en çok kullanılan yöntemdir. Klor, klordioksit, ozon ve hidrojen peroksit gibi farklı oksidantlar kullanılabilir (Akin, 2006). Hidrojen peroksitin, sahip olduğu stabil saf yapısından dolayı kullanılmadan önce aktive edilmesi gerekmektedir (Slokar ve Marechal, 1998). Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamaktadır ve oluşan bu hidroksil radikalleri, organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşmasını sağlamaktadır (Zepp, 1992).

Ozonla oksidasyon, atıksulardan renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir yöntemdir. Özellikle tekstil endüstrisinde fazla

miktarda su kullanıldığı göz önüne alındığında, sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak ozon, rengin tamamını uzaklaştırmakta pek başarılı olamamaktadır. Bir başka problem ise boyar maddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla birlikte ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır (Akın, 2006). Boya içeren atık suların ozonla oksidasyonunda, hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Ozonun en önemli avantajı ise, gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşturmamasıdır (Wu ve Wang, 2001).

Boyar madde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem de klorun, boya molekülünün amino grubuna etki etmesi sonucunda boya molekülünün azo bağının kırılması sağlanır (Slokar ve Marechal, 1998).

b) Kimyasal Çöktürme

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözülmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökelme ile sudan ayrılırlar. Ancak kimyasal çöktürme, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşumu gibi bir dezavantaja sahiptir (Lin ve Liu, 1994).

c) Elektrokimyasal Yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin flokleştirici bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle birlikte daha iyi bir çökelme verimi sağlanabilir (Akın, 2006).

3) Fiziksel yöntemler

a) Membran Filtre

Membran filtrasyonu ile atık sulardan boyar maddeleri gidermek mümkündür. Bu yöntemin, sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç göstermesi bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca membran sistemlerinin, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları da bulunmaktadır. Ters osmoz membranları %90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır ve membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Machenbach, 1998; Akın, 2006).

b) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerden birisidir (Akın, 2006).

c) Koagülasyon/Flokülasyon

Boyar maddelerin yapılarında, son zamanlarda meydana gelen değişimler nedeniyle kireç, magnezyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar ile boyar maddelerin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderim verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklaşma kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesine rağmen çökeltme verimi pek artmamaktadır. Bu bakımdan bu boyar maddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökelmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır (Akın, 2006).

2.3.3 Metilen Blue Boyar Maddesi İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Metilen Mavisi (Blue), kağıt ve pamuk boyama sanayi, yün sanayi ve kağıt kaplama sanayi gibi pek çok yerde geniş uygulama alanına sahip katyonik bir boyadır. Renkleri oldukça koyudur. Çok düşük derişimlerde dahi gözle görülebilirler. Aşırı Metilen Blue'ya maruz kalma kalp çarpıntısı, kusma, sarılık, doku tahribatı gibi bazı sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Atıksulardan klasik renk giderme yöntemleri (koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon, membran filtre, adsorpsiyon, biyosorpsiyon vb.) ile uzaklaştırılabilmektedirler (Bulut ve Aydın, 2006).

2.4 Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon

2.4.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri, katı yüzeyine

çekerler ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbant ya da adsorbat adı verilmektedir (Alp, 2007; Özvardarlı, 2006; Gürbüz, 2006; Balcı, 2007).

Aktif karbon en iyi bilinen adsorbettir. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme olması, işletme maliyetinin yüksek ve rejenerasyonunun zor olması bu adsorbentin büyük ölçekli tesislerde kullanımını zorlaştırmaktadır (Aksu, 2005; Kannan ve Sunduram, 2001; Otero vd., 2003). Bu nedenle araştırmalar, aktif karbonun yerine kullanılabilir olan turba, kitin, toprak, silika, kil, pirinç kabuğu, uçucu kül, odun, çam talaşı, okaliptüs ağacının kabuğu vb. gibi daha ucuz, kolay elde edilebilir ve tekrar kullanımı olan adsorbentlere yönelmiştir (Ho ve McKay, 2003). Bunlara ilaveten, son zamanlarda ölü ve canlı mikroorganizmaların (bakterler, mayalar, mantarlar, algler, küfler vb.) ve atıksu arıtma tesislerinden elde edilen aktif çamur biyoması gibi biyosorbentlerin ağır metal ve boya içeren atıksuların arıtımında kullanımı etkili olmaktadır (Gülnaz vd., 2004, Gupta vd., 2001)

2.4.2 Biyosorpsiyon

Isısal ya da kimyasal işlemlerle öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan, adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir (Sağ, 1993; Açıklık, 1996; Aksu, 2002). Biyosorpsiyonda, moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye biyosorbent, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye ise adsorbant ya da adsorbat adı verilir. Hemen hemen tüm organizmaların yüzeyleri negatif yüklü olduğundan dolayı, pozitif yüklü metal iyonlarını (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Hg(II), Cr(III)/Cr(VI), Fe(II)/Fe(III) vb.), uranyum, toryum gibi radyoaktif elementleri ve tekstilde kullanılan çeşitli boya maddeleri biyosorplayarak bünyesine alabilmektedirler.

Ağır metallerin biyosorpsiyonu ölü ve canlı biyolojik kütlenin her ikisi ile de gerçekleştirilebilmektedir. Bir biyokütlenin bir metali tutması durumunda, sürecin hangi işletim koşullarında ve hangi ön işlemden geçirme sonucu gerçekleştiği belirtilmelidir (Veglio ve Beolchini, 1997). Belirli tipteki mikrobiyal kütle, fiziksel veya kimyasal yöntemler ile metabolik olarak aktif olmayan hale getirilse ya da yaşamsal faaliyetleri

durdurulsa dahi ağır metalleri pasif olarak bağlayabilmekte veya biriktirebilmektedir. Ayrıca, aktif olmayan veya ölü mikroorganizmalar kolay depolanabilmektedirler ve ölü mikroorganizmalar, ağır metallerin toksik etkisinden de etkilenmezler. Bunun yanı sıra mikrobiyal kütle patojenik türler içerse dahi, yaşamsal faaliyetleri durdurulduğu için sağlığa olumsuz etkide bulunamazlar. Bu ölü mikroorganizmalar ilave nutriende de ihtiyaç duymazlar ve kullanıldıkları prosesin kontrolü daha kolaydır. Ölü veya aktif olmayan biyolojik kütlenin kullanıldığı biyosorpsiyon prosesleri kolayca yenilenebilmektedir ve bu mikrobiyal materyal tekrar tekrar kullanılabilir. Yapılan çalışmalardan da görülmüştür ki ölü hücreler, canlı hücrelerden daha yüksek tutma kapasitesine sahiptirler. Tüm bu avantajlarından dolayı, ölü veya aktif olmayan hale getirilmiş biyolojik kütle ağır metalleri çözümlerden uzaklaştırmak, geri kazanmak ve konsantre hale getirmek için yüksek kapasiteli biyosorbent olarak değerlendirilmektedir. EK 3’de değişik mikroorganizmaların ağır metalleri tutma kapasiteleri gösterilmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997).

Boyar madde biyosorpsiyonu ile ilgili son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar da; atık sulardaki boyar madde kirliliği konusundaki çevre araştırmalarına büyük ölçüde ışık tutmaktadır. Çeşitli biyosorbentler (mantar, maya, bakteri, alg) ve boyar maddeler ile yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları Ek 4’de verilmiştir.

Sonuç olarak; farklı mikroorganizmalar kullanılarak yapılan pek çok biyosorpsiyon çalışmasında ağır metal ve boya giderimlerinde yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri sağlanmıştır.

2.4.3 Biyosorpsiyonun Sınıflandırılması

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür biyosorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1) Fiziksel biyosorpsiyon

Fiziksel sorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan biyosorpsiyon olayıdır. Sorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel sorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir ve Van der Waals kuvvetleriyle tutunma olayı çok tabakalı olabilmektedir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel sorpsiyon, tersinir bir olaydır; yani sorpsiyon meydana

geldikten sonra desorpsiyon da meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça sorpsiyon hızı azalır (Akın, 2006; Gürbüz, 2006).

2) Kimyasal biyosorpsiyon

Kimyasal sorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan sorpsiyondur. Kimyasal sorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağlı bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal sorpsiyon ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal sorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal sorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplanan-adsorplayan ikilisinin türüne bağlı olan kimyasal sorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça sorpsiyon hızı da artmaktadır (Akın, 2006).

3) İyonik biyosorpsiyon

İyonik sorpsiyon, bir iyonun seçimli olarak katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı sorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar sorpsiyonla çok benzerdir (Akın, 2006).

2.4.4 Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ortamın pH'ı, sıcaklığı, biyosorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri, biyosorplanan maddenin özellikleri, başlangıç derişimi, iyonik kuvvet ve karıştırma hızıdır (Matis vd., 2003; Aksu, 1988; Alp, 2007; Gürbüz, 2006).

a) pH; Çözelti pH'ı biyosorpsiyonda temel rol oynamaktadır. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların biyosorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Ayrıca genelde, adsorbatın nötral olduğu pH değerlerinde biyosorpsiyon hızı artar. Ortamda hidronyum ve hidroksit iyonlarının varlığında bu iyonlar adsorbata rakip iyonlar olacaktır ve bunu sonucu olarak adsorbatın yüzeye biyosorpsiyon olasılığı azalacaktır (Şenol, 2008).

Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de biyosorpsiyonu etkilemektedir. Metaller için, metallerin biyosorpsiyonun gerçekleşmesi için pH etkisi oldukça önemlidir (Yang ve Volesky, 1999; Esposito vd., 2002). Yüksek pH

değerlerinde oluşabilen metal kompleksleri çökelmeye sebep olur ve biyosorpsiyon prosesini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle bağlanma alanlarının aktivitesini değiştirecek pH ayarlamaları yapılmalıdır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

b) Sıcaklık; Biyosorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşmektedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile biyosorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel biyosorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal biyosorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Biyosorbent dozajı; Biyosorbent dozajı biyosorpsiyonun büyüklüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Örneğin; düşük biyosorbent dozajında, biyosorbent başına tutulan kirletici miktarı yüksek olup, çözültiden giderim verimi düşük olur (Aksu ve Çağatay, 2006; Vijayaraghavan vd., 2006). Biyosorbent dozajı arttıkça birim biyosorbent başına tutulan kirletici miktarı azalırken, çözültideki kirleticinin giderilme verimi artar. Bunun nedeni de; kirleticilerin bağlanma alanlarının artmış olmasıdır (Esposito vd., 2001; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

d) Başlangıçtaki kirletici derişimi; Biyosorpsiyon prosesinde başlangıçtaki kirletici derişimi de önemli bir parametredir. Kirletici derişimi arttıkça birim biyomas tarafından tutulan kirletici derişimi de artar. Kirletici derişimi düşük ise biyomasın yüzey alanına gelen kirletici oranı da düşüktür. Kirletici derişimi arttıkça birim biyomas tarafından tutulan kirletici derişimi de artış gösterir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

e) Yüzey alanı; Biyosorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, biyosorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbentin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması biyosorpsiyonu arttırmaktadır.

f) Sorplanan maddenin türü; Biyosorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile biyosorplama kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Ayrıca, metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında ise duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

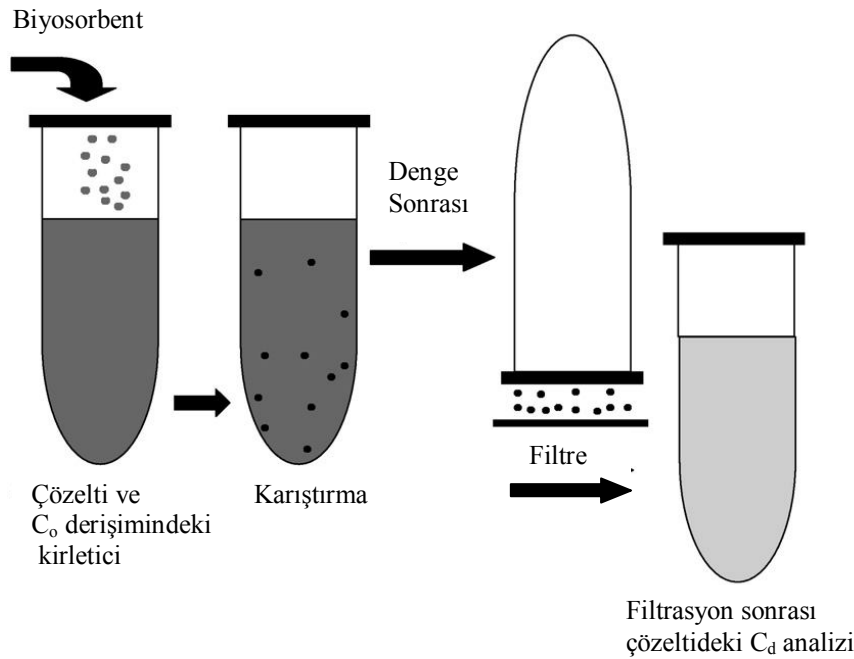
g) İyonik kuvvet; İyonik kuvvet, biyomas yüzeyine çözültinin biyosorpsiyonunu etkileyen önemli bir parametredir (Borrok ve Fein, 2005). İyonik kuvvetin etkisi, iyonlar arasındaki rekabete, metal aktivitesindeki değişime ya da elektiriksel çift tabakanın özelliklerine bağlıdır. Biyomas yüzeyi ile çözültiden giderilmek istenen iyonlar temas ettirildiğinde elektrostatik etkileşim nedeniyle elektiriksel çift tabaka

tarafından sarılmaya karşı koyarlar. Bu yüzden iyonik kuvvetteki artış ile biyosorpsiyon azalma göstermektedir (Dönmez ve Aksu, 2002).

h) Karıştırma hızı; Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hız sınırlayıcı olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hız sınırlayıcı olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

ı) Çözücü türü; Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, biyosorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı düşük miktarda, hidrofobik maddeler ise tercihli olarak biyosorplanmaktadırlar.

Ayrıca Şekil 2.2’de kesikli biyosorpsiyon prosesinin şematik gösterimi verilmiştir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).



Şekil 2.2 Kesikli biyosorpsiyon dengesi deneysel yöntemin şematik gösterimi (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

2.4.5 Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon prosesinin mekanizmaları; iyon değişimi, jelatinleşme, koordinasyon, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve mikro çökelmedir (Sağ, 1993; Açık, 1996). Bu mekanizmalar, biyomas metabolik olarak inaktif halde ya da fiziko-kimyasal yöntemlerle öldürülmüş de olsa meydana gelmektedir. Prosesin gerçekleşmesi için

gerek aktif membran taşınım mekanizmasına ve gerekse metabolik bir enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Proseste fizikokimyasal süreçler etkindir (Guibal vd, 1992).

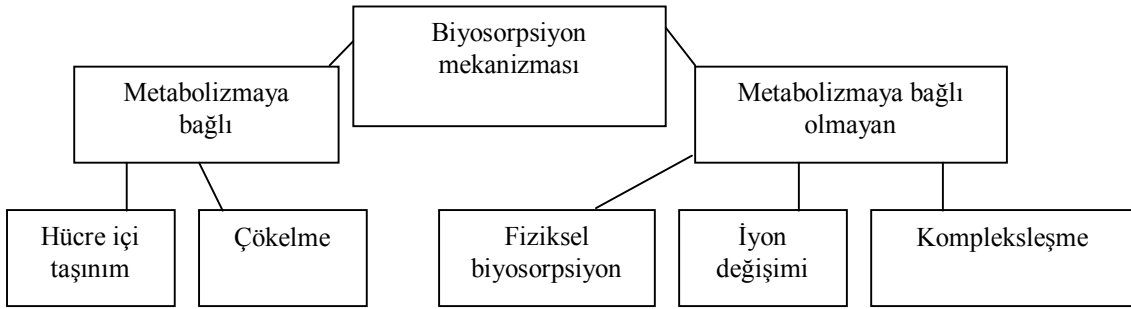
Mikroorganizmaların kompleksliği, hücre tarafından tutulan metaller için pek çok yolun olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon mekanizmaları farklıdır ve bazı durumlarda hala çok iyi anlaşılammıştır. Bu mekanizmalar aşağıdaki gibi farklı kriterlerle sınıflandırılırlar (Veglio ve Beolchini, 1997) (Şekil 2.3).

Hücre mekanizmasına bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizması 2'ye ayrılır:

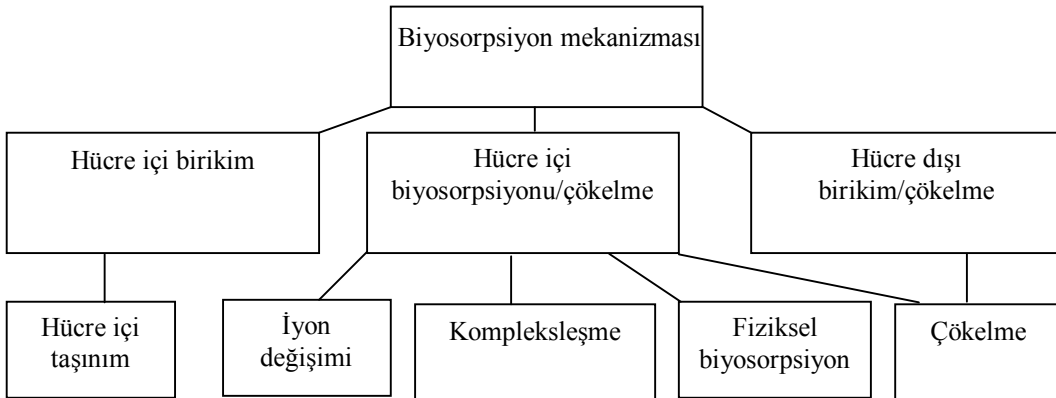
1. metabolizmaya bağlı
2. metabolizmadan bağımsız

Çözeltiden uzaklaştırılan kirleticinin bulunduğu yere göre biyosorpsiyon ise 3'e ayrılır:

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



(a)



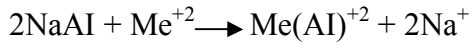
(b)

Şekil 2.3 Biyosorpsiyon mekanizmaları (a) hücre mekanizmasına göre, (b) çözeltiden uzaklaştırılan kirleticinin bulunduğu yere göre sınıflandırılmış (Veglio ve Beolchini, 1997).

Mikroorganizmaların sulu ortamdan hücre yüzeyine metal biyosorplanmasını açıklayan çeşitli hipotezler vardır (Shumate vd., 1980; Tsezos ve Volesky, 1981, Crist vd., 1981; Crist vd., 1988; Aksu, 1988; Macaskie ve Dean, 1989; Aksu ve Kutsal, 1990; Aksu vd., 1990, 1992; Gardea-Torresdey vd., 1990; Kargı, 1993).

1. Metal iyonları, hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek biyosorplanabilirler. Hücre duvarındaki polisakkaritler sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerirler. Algal polisakkaritlerin yapısal bileşeni ise Na^+ , K^+ , Ca^+ ve Mg^+ gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır, dolayısıyla çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirirler ve mikroorganizma yüzeyine adsorbe olurlar.

Örnek olarak alg yapısındaki sodyum aljinatın, metal iyonu ile yer değiştirmesi verilebilir.



2. Bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezlerler ve bu polimerler çözeltiden giderilmek istenen ağır metal ya da boyaları bağlayabilme yeteneğine sahiptirler.

3. Hücre duvarındaki proteinler giderilmek istenen ağır metal ya da boyayı bağlamak üzere aktif bölge oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot, oksijen, karboksil, amino, fosfat gibi grupları metal iyonları ile doğrudan etkileşerek biyosorpsiyonda yer alırlar.

4. Bazı biyosorbentlerin yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metalleri kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar.

Mikroorganizmaların hücre duvarında bulunan proteinlerin yapıtaşları olan aminoasitlerin de diğer doğal materyaller gibi asit ve baz etkilerinin birbirine eşit olduğu, çift iyon derişiminin maksimum, anyon ve katyon derişimlerinin ise minimum olduğu bir pH değeri bulunmaktadır. Bu pH'a izoelektrik nokta adı verilmektedir (Alp, 2007). Bu noktanın altındaki pH değerlerinde biyosorbentin (+) yüklü olduğu, izoelektrik noktasının üstündeki pH değerlerinde ise biyosorbentin (-) yüklü olduğu düşünülmektedir (Faroog vd., 2010). Pozitif yüklü metal iyonlarının, izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH

değerlerinde ise negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak biyosorplandıkları düşünülebilir (Alp, 2007; Ofomaja ve Ho, 2007; Suksabye vd., 2007).

Mikroorganizmanın metal biyosorplamasının bu hipotezlerden hangisine kesin olarak uyduğu bugüne kadar tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Önerilen birinci ve üçüncü hipotezin, mikroorganizmanın birbirini takip eden ya da çift iyon durumunda birlikte oluşan iki biyosorplanma mekanizması olduğu düşünülmektedir.

2.4.6 Biyosorpsiyon Mekanizmasının Pratikteki Uygulamaları

Biyosorpsiyon prosesinde, gelişme sürecinde olan birçok araştırmanın yanı sıra geliştirilmiş ve patenti alınmış olan prosesler de bulunmaktadır. Araştırmalar, yüzeysel ve yeraltı sularından metal kirleticilerinin giderim uygulamaları için günümüzde hala devam etmektedir. En önemli spesifik prosesler aşağıda gösterilmiştir (Brierley, 1990):

1. BIOCLAIM Prosesi: Mikroorganizmalarla özellikle *Bacillus* bakterisiyle çalışılmaktadır. Burada;

- i) güçlü kostik solüsyonuyla arıtılarak, metal birikimi sağlanmakta
- ii) kalıntı kostiğin giderilmesi için suyla yıkanmakta ve
- iii) polietilenimin (PEI) ve glutaraldehit kullanılarak immobilize damlalar oluşturulmaktadır.

2. AlgaSORBTM Prosesi: Pek çok tipte ölü alg ve immobilizasyon matriksleri kullanılmaktadır.

3. BIO-FIX Prosesi : Alg, bakteri, akuatik flora, maya içeren biyokütle polisulfonun içinde immobilize edilmektedir.

4. *Rhizopus arrhizus* Biyokütle İmmobilizasyonu: Mantar *Rhizopus arrhizus* immobilizasyonu ile maden atıksularından uranyumun geri kazanımı sağlanmaktadır (Veglio ve Beolchini, 1997).

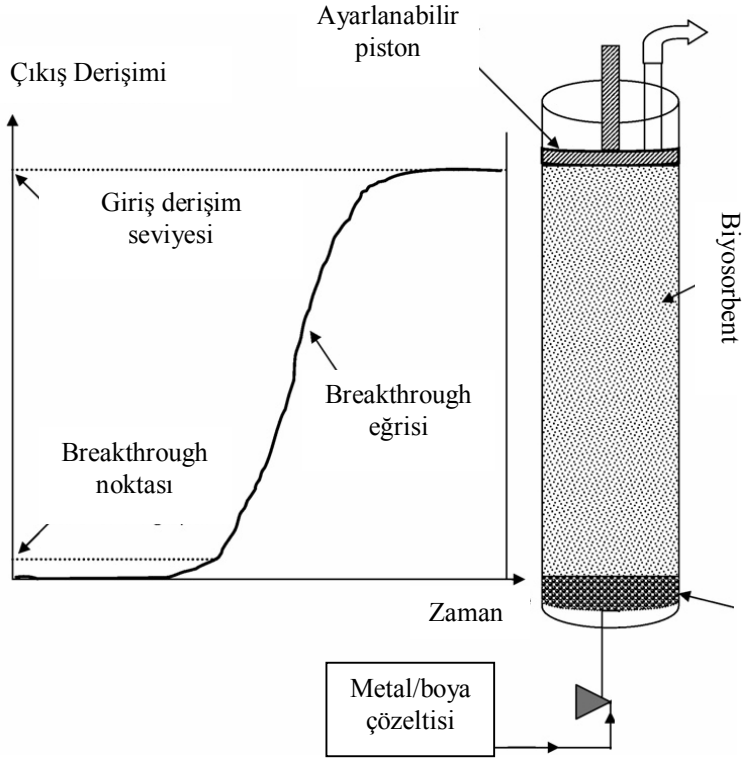
Biyosorbentin bir sonraki biyosorpsiyon-desorpsiyon zincirinde kullanılabilir olması, biyokütlenin teknik uygulamalarını daha ekonomik hale getirmektedir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beolchini, 1997). Prosesin ekonomikliği ayrıca yeni üretilen biyokütle yerine atık biyokütlenin kullanılmasıyla artmaktadır. Biyosorplanan metalin geri kazanılması, biyokütleden metali etkili şekilde sıyrarak bir solüsyon kullanılarak başarılmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli olay, biyokütlenin biyosorpsiyon özelliğinin hasar görmemesine dikkat edilmesidir (Tsezos, 1984; Veglio ve Beolchini, 1997). Yapılan çalışmalar sonucunda, yaklaşık olarak

biyosorpsiyon proseslerinin ilk yatırım maliyetlerini %20, işletme maliyetlerini %36 ve toplam arıtma maliyetlerini %28 oranında azalttığı belirlenmiştir (Volesky, 2001; Loukidou vd., 2004).

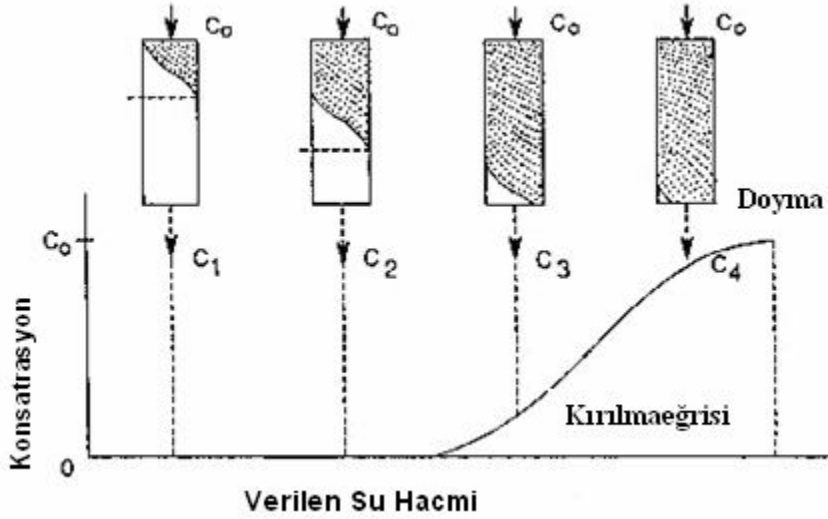
2.5 Sabit Yataklı Dolgulu Kolonlarda Taşınım ve Biyosorpsiyon

Kesikli biyosorpsiyon çalışmaları kirleticilerin biyosorpsiyon ile giderimi için önemli ve yararlı bilgiler sağlamasına rağmen, pratik uygulamalarda sürekli akışlı kolon sistemleri prosesin teknik fizibilitesini değerlendirmede çok önemlidir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Farklı kolon konfigürasyonları içerisinde dolgulu kolon konfigürasyonu diğerlerine göre daha verimli, ekonomik ve biyosorpsiyon prosesleri için uygundur (Zhao vd., 1999; Volesky vd., 2003; Chu, 2004). Akışkan yatak ve sürekli karıştırmalı tank reaktörleri biyosorpsiyon için çok fazla tercih edilmemektedir (Solisio vd., 2000). Akışkan yataklı sistemlerde, yatağın akışkan hale gelmesi için sistemin yüksek debi ile çalıştırılmasına ya da dışarıdan ilave hava verilmesine ihtiyaç vardır (Muraleedharan vd., 1991). Sürekli karıştırmalı tank reaktörleri kullanılması durumunda ise biyosorbentlerin toz halinde kullanılması gerekmektedir. Ayrıca işletme maliyeti de oldukça fazladır (Volesky, 1987; Cossich vd., 2004).

Sürekli akışlı kolon sistemlerinde kolona giren atıksudaki kirletici derişimi artan bir şekilde giderilmektedir. Aşağı akışlı kolonlar ele alınırsa, kolona gelen atıksu ilk olarak kolon yatağının üst tabakası ile temas eder. Kolon içerisinde ilerleyen atıksuyun kirlilik derişimi sürekli olarak artarak giderilir ve sonuçta kolonun çıkış suyunda kirletici derişimi sıfır olarak çıkar. Sürekli akış ile kolondaki biyosorpsiyon bölgesi aşağıya doğru inmeye başlar. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kolonun alt kısmına doğru yaklaşması ile çıkış suyunda belli bir kirletici derişimi oluşur. Bu noktaya kırılma eğrisi noktası ya da breakthrough eğrisi adı verilir. Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'de dolgulu yatak düzeninin şematik gösterimi ve sabit yatak biyosorpsiyonundaki breakthrough eğrisi ile biyosorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki sunulmuştur (Özdemir, 2006; Balcı, 2007).

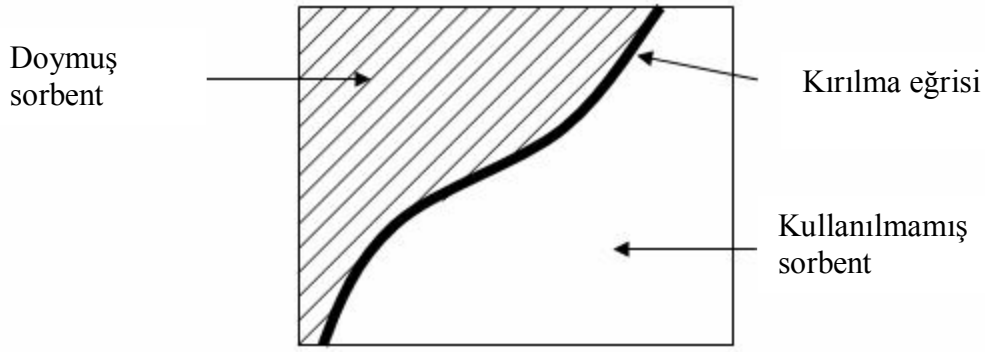


Şekil 2.4 Dolgulu yatak kolonunun şematik gösterimi (Vijayaraghavan ve Yun, 2008)



Şekil 2.5 Kırılma eğrisi ve biyosorpsiyon bölgeleri arasındaki ilişki (Balcı, 2007)

Şekil 2.6'da ise kırılma eğrisi ve sorbent verimliliğine ait şematik gösterim sunulmuştur (Balcı, 2007; Droste, 1997). Şekilden de görüldüğü gibi, kırılma eğrisinin üzerindeki bölge kullanılmış sorbenti, altında kalan bölge ise henüz daha kullanılmamış sorbenti göstermektedir.



Şekil 2.6 Kırılma eğrisi ve sorbent verimliliği (Droste, 1997; Balcı, 2007)

Biyosorpsiyon bölgesinin kolonun en alt kısmında gerçekleşmesi ile çıkış kirletici derişimi ile giriş kirletici derişimine ulaşır. Bu noktaya doyma noktası adı verilir (Balcı, 2007).

Kırılma noktasına ulaşılması için geçen süre;

1. Yatak derinliği ile
2. Biyosorbentin partikül çapının artması ile
3. Giriş debisinin artması ile
4. Giriş kirletici derişiminin artması ile düşmektedir.

İdeal bir sabit yatak biyosorpsiyonu için de aşağıdaki kabuller yapılmaktadır (Özdemir, 2006).

1. Yatağı oluşturan katı partiküller için iç ve dış kütle transfer etkileri çok düşüktür
2. Piston akışı vardır
3. Eksenel difüzyon ihmal edilir
4. Adsorplanan bileşenin yataktaki başlangıç derişimi sıfırdır
5. Biyosorpsiyon izotermi yatak girişinde başlar

2.6 Çalışmada Kullanılan Biyosorbentler

2.6.1 Aktif Çamur

Aktif çamur, atıksularda çözünmüş ve asıltı katı olarak bulunan organik maddeleri havalandırmalı ortamda yükseltgeyerek kendi enerji ve sentez gereksinimlerini karşılayan ve böylece kirliliği uzaklaştıran topaklaşma eğilimindeki mikroorganizma gruplarıdır. Aktif çamur, birçok aerobik mikroorganizmanın birlikte yaşadığı bir karışımdır. Arıtılan atıksuyun niteliği, kullanılan biyolojik arıtma sistemi ve çalışma

koşullarına göre çok geniş bir dağılım gösteren bu mikroorganizma karışımı genelde dört ana sınıfta toplanır. Bunlar, topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlılarla beslenen organizmalar ve zararlı organizmalardır (Akın, 2006).

Genel olarak aktif çamur karışımında bulunan bakteriler; *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium*, *Nitrosomonas*, ve *Nitrobacter*'dir. Bunlara ek olarak *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiotrix* ve *Leucothrix* gibi filamentli bakteriler de bulunmaktadır. Bakterilerle birlikte protozoa ve rotiferler flokları oluşturmaktadırlar.

Biyolojik arıtma tesislerinden bol ve ucuz bir şekilde temin edilebilmesi ve içerdiği mikroorganizma türleri sayesinde yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle aktif çamur, biyosorbent olarak geniş ölçüde kullanım alanı bulmaktadır.

Şekil 2.7'de görülen aktif çamuru oluşturan organizma çeşitleri, atık suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çevre şartlarına göre değiştiğinden dolayı, aktif çamurun sabit bir yapı formülü, şekli ve karakteristiği yoktur. Bu durum aktif çamur ile yapılan çalışmaların en büyük handikabıdır. Yapılan araştırmalara göre kuru aktif çamurun yüzey alanının 40–140 m²/g aralığında olduğu belirlenmiştir (Başbüyük ve Forster, 2003).



Şekil 2.7 Aktif çamur

2.6.2 Mayalar

Mayalar mantar ailesinin geniş bir bölümünü oluştururlar. Doğada çok yaygın olarak bulunan mayaların hücre yapıları büyük oranda proteinler, polisakkaritler, lipidler ve nükleik asitlerden oluşmaktadır. Mayalar, hücre büyüklüğüne göre bakterilerle yüksek mantarlar arasında yer almaktadırlar. Mayaların hücre zarları ise genellikle protein, lipid ve fosfat yapıdadırlar. Genel olarak maya hücrelerinin %75'i su geri kalanı ise diğer

maddelerdir. Diğer maddelerin yaklaşık yarısını proteinler, geri kalan kısmını da karbonhidratlar, yağlar, aminoasitler, peptidler, vitaminler ve enzimler oluşturmaktadır.

Mayalar, katı besiyerlerinde düz, nemli, opak, kremi, pembe, sarı, sirküler, sınırlı, yapışkan veya mukoid koloniler oluştururlar. Mayaların üremeleri, tomurcuklanarak veya bölünerek eşeysiz ya da farklı eşem (yumurta ve spermatazoon) tipine sahip hücreleriyle olmaktadır. Maya hücreleri; hücre boyutları, şekilleri ve renkleri bakımından geniş bir dağılım gösterirler. Hücre biçimleri genellikle küresel, elipsoidal, uç kısımları küresel silindirik (limon yapısına benzer) veya oval olabilmektedir. Mayaların hücre çapları bazı türlerde farklılık göstermesine karşın, genellikle 1-10 µm aralığında değişmektedir.

Mayaların tümü gram pozitiflerdir. Mayalar, gelişimlerini ve aktivitelerini devam ettirebilmeleri için bazı ortam şartlarına ve besin maddelerine ihtiyaç duyarlar. Maya hücreleri klorofil içermez ve zorunlu olarak kemoorganotroftirler. Üremek için organik karbona gereksinim duyarlar. Karbon metabolizmaları da oldukça çeşitlidir (<http://www.istanbul.edu.tr/fen/notlar/1260108301.pdf>).

Mayaların üremelerini etkileyen en önemli ortam şartları pH, sıcaklık ve havalandırmadır. Mayalar asidik ortamda gelişebilen mikroorganizmalardır. Mayalar için en uygun üreme pH'ı 4.0-4.5'tir. Ayrıca mayalar 25-37 °C arasında değişen geniş bir sıcaklık aralığında üreyebilirler. Mayaların üremesini etkileyen bir diğer etken ise havalandırmadır. Mayalar havalandırılmalı ve havasız ortamda üreyebilirler. Ancak havalandırılmalı ortamda daha hızlı ürerler. Havasız ortamda ise besin maddesini ürüne (etil alkol) dönüştürürler. Işık üreme için gereksinim duyulan bir faktör olmayıp, direkt güneş ışınları üremeyi sınırlarken, U.V. ışınları fungustatik, iyonizan ışınlar ise fungusit etki gösterirler. Genel olarak mayalar, katı besiyerinde 25-37°C'de, 72 saat ile 10 gün içerisinde, 0.5-3 mm çapında koloni oluşturarak ürerler. (Alp, 2007; Gönüm, 1994; Arda, 1980).

Günümüzde 700 civarında maya türü tanımlanmıştır. Fakat bu sayı maya çeşitliliğinde sadece çok küçük bir bölümü temsil etmektedir. Tanımlanmamış maya tür sayısı çok daha fazladır.

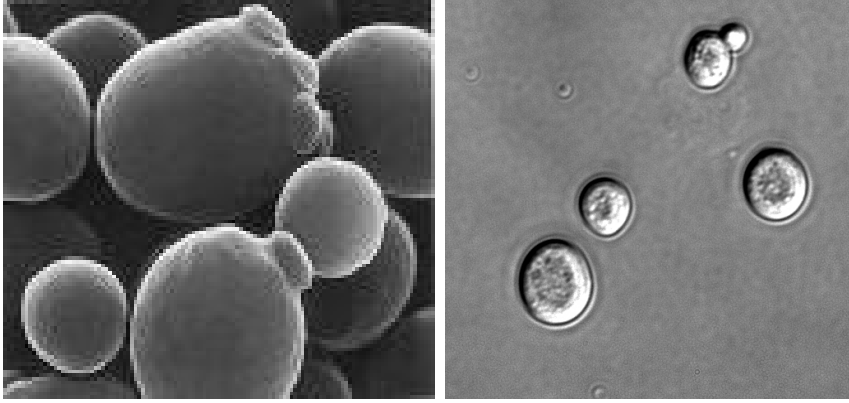
Mayaların tanımlanması maya biyoteknolojisi için oldukça önemlidir. Mayalar binlerce yıldır insanlar tarafından değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Mayalar insanlar için ekonomik, sosyal ve sağlık açısından da oldukça önemli en eski evcilleştirilmiş mikroorganizmalardır. Alkollü içeceklerin üretiminde, ekmek yapımında, hamurun kabarması için binlerce yıl öncesinden beri kullanılmaktadırlar.

Günümüzde mayalar, geleneksel gıda endüstrisinde (ekmek mayası üretimi, çeşitli enzimler, pigmentler, gıda asitlendiricilerin elde edilmesi) kullanımlarının yanısıra, bira, etanol gibi birçok fermantasyon prosesinde de kullanılmaktadırlar. Mayaların gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarında, çevresel biyoteknoloji ve insan sağlığını ilgilendiren pek çok biyolojik gelişmede daha geniş uygulama alanı bulacağı beklenmektedir. Mayaların çevresel biyoteknolojide gittikçe artan önemde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Atıksulardan biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemleriyle ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin giderimi ve geri kazanımı çalışmalarında çeşitli türdeki mayalar başarıyla kullanılmaktadırlar. Mayaların zorlu ortam koşullarında, örneğin, asidik ve toksik etkiye sahip ağır metal iyonu içeren ortamlarda üreyebilme dayanıklılığı göstermesi ve bu tür maddeleri hücre içerisine alabilme özelliğinin bulunması (biyobirikim), mayaların diğer mikroorganizmalara göre üstünlüğünü göstermektedir (Alp, 2007; <http://www.istanbul.edu.tr/fen/notlar/1260108301.pdf>).

Saccharomyces cerevisiae

Saccharomyces cerevisiae, tomurcuklanan bir maya türüdür. Eski çağlardan beri bira, şarap ve ekmek yapımında kullanılmasından dolayı en önemli maya türü olduğu söylenebilir. Üzümün kabuğundan izole edildiği tahmin edilmektedir. Ökaryotik canlılar arasında moleküler ve hücre biyolojisi üzerinde en çok çalışılmış türdür. *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri yuvarlak veya yumurta biçimlidir, çapları 5-10µm'dir. Tomurcuklanma olarak bilinen bir bölünme yoluyla ürerler. Şekil 2.8'de *S. cerevisiae* mayasının mikroskop görüntüsü sunulmuştur .

S. cerevisiae; ekmek mayası olarak kullanılmasının dışında hayvan yemlerine katkı olarak tek hücre proteini şeklinde, biyosorbent olarak ağır metal gideriminde, gıda renklendirilmesinde pigmentli mayalar, insanlar ve hayvanlar için probiyotik maya biyokütlesi olarak kullanılmaktadır (<http://www.istanbul.edu.tr/fen/notlar/1260108301.pdf>).



Şekil 2.8 *Saccharomyces cerevisiae*'nin mikroskopik görüntüsü

2.6.3 Algler

Algler ya da diğer adıyla su yosunları, mikroskopla görülebilen tek hücreli canlılardan metrelerce boylanabilen dev deniz yosunlarına kadar değişik biçim ve boyutlara sahip ilkel canlılardır. Tatlı ve tuzlu sularda, ıslak topraklarda, kayalarda, ağaç gövdelerinde, maden ocakları ve mağaraların ışık alan yerlerinde ve yeterli nem bulunan her yerde gelişebilirler (Özçelik, 1998). Su yosunlarının görünüşleri her ne kadar bitkiyi andırırsa da gerçek gövdeleri, yaprakları, kökleri ve çiçekleri yoktur. Buna karşılık, yeşil renkli klorofil pigmenti içerirler ve kendi besinlerini üretebilirler. Ama bazı türlerin içerdikleri diğer renk maddeleri (pigmentler) öylesine baskındır ki, klorofil görünmez hale gelir. Su yosunları renklerine göre yeşil, esmer, kırmızı ve altın su yosunları gibi gruplara ayrılır. Su yosunları eşeyli ya da hareketli sporlarla eşeysiz olarak üreyebilirler (<http://aof.anadolu.edu.tr>).

Algler, gerek yapısal olarak gerekse de dış görünüşleri bakımından oldukça farklı görünümde dirler.

Algler yapısal olarak;

- i. Ökaryotik (gelişmiş hücre tipi)
- ii. Prokaryotik (basit yapılu hücre tipi) olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar.

Algler su ortamında primer üretici canlılardır. Yapılarındaki pigmentleri sayesinde karbondioksit ve suyu ışığın etkisi ile karbonhidratlara çevirirler, böylece su ortamındaki besin değerinin ve çözünmüş oksijen oranının artmasını sağlarlar. Sonuçta kendi gelişimlerini sağlayarak besin zincirinin ilk halkasını oluştururlar. Bu şekilde üretime olan katkıları ve üst basamaktaki canlılarla olan ilişkileri açısından önem taşımaktadırlar.

Alglerin çeşitli ekonomik ve ekolojik değerleri bulunmaktadır. Alglerden agar, carreeenin, alginatlar, funori, diatomite elde edilebilmektedir. Ayrıca algler mineral kaynağı, gübre ve hayvan yemi olarak kullanılmakta ve antibiyotik üretiminde de alglerden yararlanılmaktadır. Ayrıca, atıksuların arıtılmasında da alglerden faydalanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen atıklar, çözünmüş ya da askıdaki organik ve inorganik bileşikleri içermektedirler. Bu atıkların temizlenme prosesleri oksijenli bir ortamda gerçekleşir ve bu oksijenlendirme bazı algler tarafından sağlanmaktadır. Ayrıca, temizlenmesi güç olan azot ve fosfor gibi bileşikler alglerin bulunduğu tanklara alınarak, algler tarafından besin kaynağı olarak kullanılmaları suretiyle ortamdan uzaklaştırılabilmektedirler. Algler genel olarak dört sınıfa ayrılırlar (<http://aof.anadolu.edu.tr>);

- 1) Divisio *chlorophyta* (Yeşil Algler)
- 2) Divisio *chrysophyta* (Altın Sarısı Algler)
- 3) Divisio *phaeophyta* (Kahverengi Algler)
- 4) Divisio *rhodophyta* (Kırmızı Algler)

Yeşil Algler (*Chlorophyta*)

Tek hücreli, iplikli, şeritsi ve elsi tallusa sahip alglerdir. Hücrelerinde kloroplast, çekirdek ve klorofil a ve b, karotin, lutein, ksantofil vardır. Pirenoidler görülür. Çeperleri pektin ve selülozdan oluşur. Asimilasyon ürünleri nişasta ve yağlardır. Çoğunlukla ototrof yaşamakla beraber, mantarlarla birlikte liken oluşturan türleri de vardır. Genellikle tatlı (%90) bazıları da tuzlu sularda yaşarlar. Üremelerinde izo-, anizo- ve oogami görülmektedir (<http://aof.anadolu.edu.tr>).

Çok geniş bir alg grubunu içeren bu bölüm 3 sınıfa ayrılır (Nakipoğlu, 2005).

1. *Chlorophyceae*
2. *Conjugatophyceae*
3. *Charophyceae*

Yeşil alglerin kavuşur algler (*Conjugatophyceae*) sınıfında ise konjugasyon adı verilen özel bir üreme tipi görülür. *Spirogyra sp.* cinsi bu sınıftadır ve üremesinde karşılıklı gelen iki hücreden birinin içeriğinin diğerine akması ile zigot oluşur. Zigot mayoz bölünme geçirerek yeni bir ipliği oluşturur (<http://aof.anadolu.edu.tr>).

Spirogyra sp.

Divisio: Yeşil Algler (*Chlorophyta*)

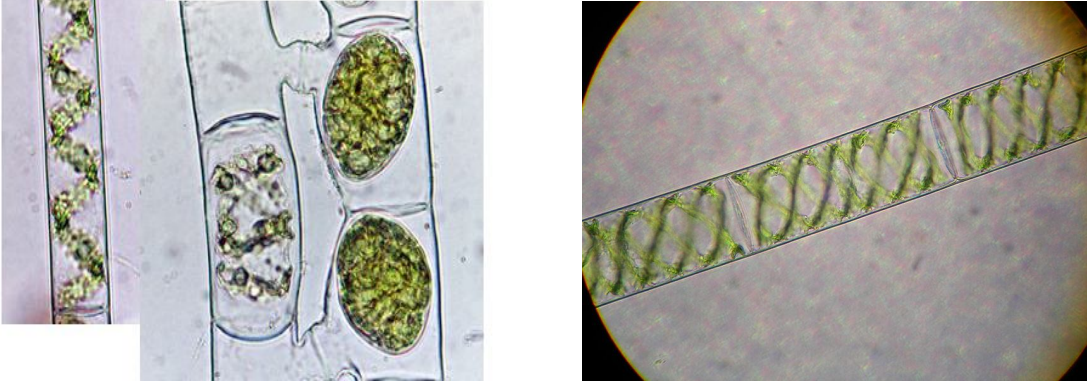
Classis: *Conjugatophyceae*

Ordo: *Zygnematales*

Familia: *Zygnemataceae*

Genus: *Spirogyra sp.*

- Dallanmamış ipliksi tallusa sahiptir.
- İpliği meydana getiren hücreler uzunca dikdörtgen şeklinde olup, spiral şeklinde kloroplast taşırlar (<http://homepage.uludag.edu.tr>). *Spirogyra sp.* alginin mikroskop görüntüsü, Şekil 2.9'da sunulmuştur.



Şekil 2.9 *Spirogyra sp.*'nin mikroskopik görüntüsü

3 DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1 Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon

3.1.1 Biyosorpsiyon Verimi

Biyosorpsiyon verimi, dengede biyosorbentin biyosorpladığı kirletici derişiminin ($C_o - C_d$) (metal iyonu ya da boyar madde derişimi), başlangıç kirletici derişimine (C_o) oranı olarak Eşitlik 3.1 ile tanımlanmıştır (Akin, 2006):

$$\%Ads = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad [3.1]$$

3.1.2 Biyosorpsiyon Dengesi ve Biyosorpsiyon İzotermi

Biyosorpsiyon bir denge prosesidir ve biyosorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam eder. Dengenin bu durumunda biyosorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Biyosorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan biyosorplanan derişimine karşı, biyosorbentin birim ağırlığında biyosorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve biyosorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, biyosorbentin birim ağırlığı tarafından biyosorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir.

Biyosorpsiyonun denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda biyosorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich modelleri en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).

3.1.2.1 Tek Bileşenli Sistemlerde Biyosorpsiyon İzotermi

1) Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, biyosorbent yüzeyinde homojen dağılımlı biyosorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Her biyosorplayıcı noktanın da bir molekül biyosorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında oluşacağını belirtir. Bunun yanı sıra, tüm biyosorpsiyon alanları biyosorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve biyosorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olamaz.

Langmuir izoterminde biyosorpsiyon, biyosorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Denge halinde ise, maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren biyosorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde biyosorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca üniformdur. Biyosorpsiyon hızı, biyosorplanacak madde derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş biyosorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki biyosorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

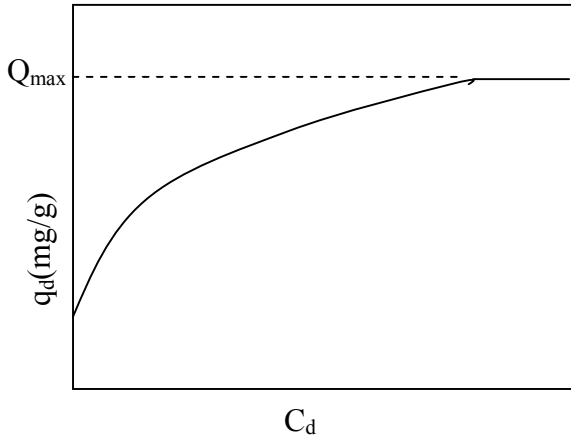
Langmuir modeli Eşitlik 3.2 ile ifade edilmiştir (Aksu ve Akpınar, 2000):

$$q_d = \frac{Q_{\max} b C_d}{1 + b C_d} \quad [3.2]$$

Eşitlik 3.2’de verilen q_d , Eşitlik 3.3 ile tanımlanır (Akın, 2006):

$$q_d = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad [3.3]$$

Şekil 3.1’de Langmuir izoterminin eğrisel formu sunulmuştur.



Şekil 3.1 Langmuir izoterminin eğrisel formu

Özellikle tek tabakalı biyosorpsiyonun meydana geldiği heterojen biyosorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Biyosorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 3.4) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyon için elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003) (Çizelge 3.1).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad [3.4]$$

Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri

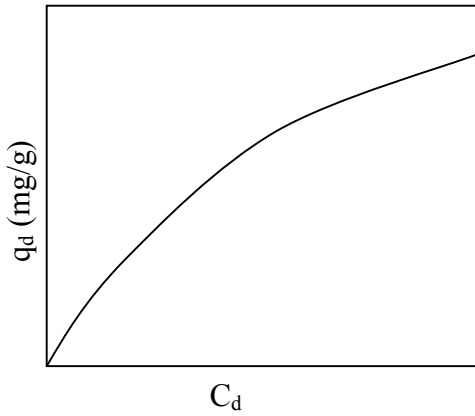
R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2) Freundlich izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ampirik denklem biyosorpsiyon prosesini ifade etmektedir. Freundlich'e göre bir biyosorbentin yüzeyi üzerinde bulunan biyosorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki biyosorpsiyon alanlarından meydana gelmiştir (Eşitlik 3.5) (Aksu ve Akpınar, 2000).

$$q_d = k_F C_d^{\frac{1}{n}} \quad [3.5]$$

Şekil 3.2'de Freundlich izoterminin eğrisel formu verilmiştir.



Şekil 3.2 Freundlich izoterminin eğrisel formu

3) D-R izotermi

Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler, biyosorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, Dubinin ve Radushkevich (1947), tarafından geliştirilen D-R izotermi ile hesaplanan ortalama

adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir (Ceyhan ve Baybaş, 2001).

Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaz. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı biyosorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen sorpsiyon işlemlerini açıklamaktadır. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşim göstermektedir. D-R izotermi aşağıda Eşitlik 3.6 ile ifade edilmektedir (Sarı vd., 2008; Malik vd., 2005; Dubinin vd., 1947).

$$q_d = q_{D-R} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad [3.6]$$

Sorplanan miktar (q_d ; mol/g), maksimum sorpsiyon kapasitesi (q_{D-R} ; mol/g), ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ile ilgili aktivite katsayısı (β ; mol²/J²) ve Polanyi potansiyelinin (ε) fonksiyonudur. Polanyi potansiyeli (ε) ise, Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanmaktadır (Sarı vd., 2008).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad [3.7]$$

Modelin deneysel verilerle çizilen q_d - ε^2 grafiğinden maksimum tutma kapasitesi q_{D-R} ve β hesaplanabilir. Adsorpsiyon enerjisi (E; kJ/mol) ise Eşitlik 3.8 ile hesaplanmaktadır (Sarı vd., 2008).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad [3.8]$$

Adsorpsiyon enerjisi E değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. E değerinin 8 kJ/mol'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJ/mol'den daha büyük olması durumunda ise tutulmanın mekanizması

kimyasal etkileşmeler ile açıklanmaktadır (Tabakçı, 2006; Sawalha vd., 2006; Çabuk vd., 2007).

3.1.2.2 İki Bileşenli Sistemlerde Biyosorpsiyon İzotermi

Mikroorganizmalara ağır metal iyonlarının tek türlerinin biyosorpsiyonunu etkileyen faktörler arasında organizmanın özgül yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi, biyokütle derişimi sayılabilir. Birden daha çok metal iyonunun mikroorganizmalara simultane bağlanmasını ise, metal kombinasyonu, metal derişim yüzeyleri, metal eklenme sırası gibi daha birçok faktör etkiler. Belirli bir mikroorganizma türünün belirli bir metal iyonunu biyosorplama kapasitesi, ortamda başka bir metal varken tek bileşenli duruma göre artabilir (synergism), azalabilir (antagonism) veya hiçbir değişim göstermez (noninteraction) (Sağ vd., 1998).

1) İki Bileşenli Langmuir İzotermi

İki bileşenli sistemlerde biyosorpsiyon izotermilerinin matematiksel olarak tanımlanmasında, çok bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin iki bileşenli sistemler için basitleştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Bunlardan Langmuir izotermi Eşitlik 3.9 ile verilmektedir (Alp, 2007).

$$q_{d1} = \frac{Q_{\max} b_1 \frac{C_{d1}}{\alpha}}{1 + b_1 \frac{C_{d1}}{\alpha} + b_{11} \frac{C_{d11}}{\beta}} \quad [3.9]$$

2) İki Bileşenli Freundlich İzotermi

Eşitlik 3.10'da ise iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich izoterm eşitliği sunulmuştur (Alp, 2007).

$$q_{d1} = \frac{k_{F1} (C_{d1})^{\left(\frac{1}{n_1} + x\right)}}{(C_{d1})^x + y(C_{d11})^z} \quad [3.10]$$

Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden biyosorpsiyonu karakterize ettiklerinden dolayı ortalama derişim aralıklarında biyosorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk göstermektedir (Bellot and Condoret, 1993).

3.1.3 Biyosorpsiyon Kinetiği

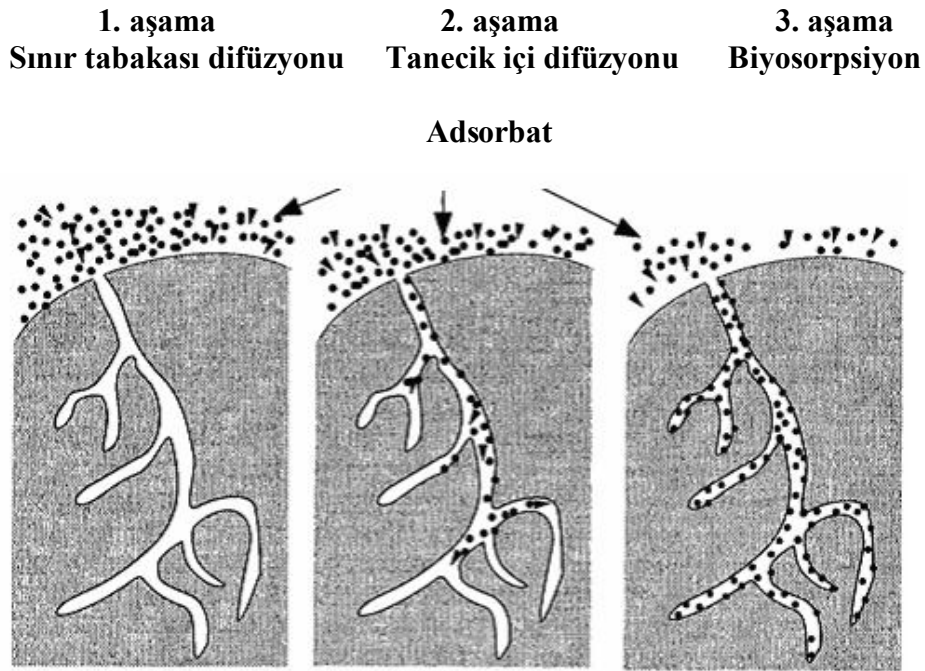
Biyosorpsiyon kinetiği çalışmaları ile biyosorbentin temas süresi tespit edilir. Biyosorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için biyosorpsiyon kinetiğinin araştırılması önemlidir (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltilerde bulunan adsorbatın biyosorbent tarafından biyosorplanması 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 3.3) (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskin vd., 2003).

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport): Adsorbat, biyosorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Biyosorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.

2. Sınır tabakası difüzyonu (Film mass transfer/boundary layer diffusion): Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek biyosorbentin por yapısına doğru ilerler.

3. Tanecik içi difüzyon (intraparticle diffusion): Bu aşama da adsorbat biyosorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbat biyosorbentin gözenek yüzeyine tutunur.



Şekil 3.3 Biyosorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007).

Eğer biyosorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için biyosorpsiyon hızı

artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek biyosorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskin vd., 2003). Sınır tabakası difüzyonu biyosorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyonu ise biyosorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Biyosorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için Parçacık İçi Difüzyonu (Weber Morris modeli) ile biyosorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek için de sözde (pseudo) birinci derece ve sözde (pseudo) ikinci derece kinetik modeller aşağıda sunulmuştur (Sağ ve Kutsal, 2000).

3.1.3.1 Tanecik İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli

Weber ve Morris'e (1963) göre hız belirleyen basamağın adsorban tanecikleri içindeki taşınım (intraparticle diffusion) olması durumunda 'k_i' parçacık içindeki taşınım hızı sabiti olmak üzere, herhangi bir "t" anındaki adsorplanan miktar (q_t), Eşitlik 3.11 ile ifade edilmektedir.

$$q_t = k_i * t^{0.5} \quad [3.11]$$

q_t-t^{0.5} grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi gerekir, aksi takdirde elde edilen grafik iki doğrusal bileşenden oluşur.

Smiciklas ve arkadaşlarına (2006) göre bunlardan ilki yüksek eğime sahip ve adsorban-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen adsorban yüzeyine biyosorplanan türün hızlı taşınımını (derişime bağlı kimyasal adsorpsiyon süreci) gösterir. İkincisi ise ilk sürecin tamamlanmasını (yüzeyin dolmasını) izleyen oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi taşınım hızını tanımlayan doğrusaldır (eğimi parçacık içi taşınım hız sabitini tanımlar).

Tanecik içine difüzyon yatışkın olmayan bir prosestir ve k_i (mg/g.dk^{0.5})'in değeri çözünmüş molekülleri tanecik içindeki biyosorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır.

Birçok proses için bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim (q_t) miktarı grafiğe geçirildiğinde, dış kütle aktarımını gösteren eğimli

kısım ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge eğrisi gözlemlenmiştir (Gürbüz, 2006; Akkaya, 2005; Garg vd., 2004; Sarkar vd., 2003; Singh ve Pant, 2004; Rengaraj vd., 2004; Choy vd., 1999).

3.1.3.2 Kinetik Modeller

Biyosorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen sözde sözde birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Ho ve Wang, 2004). Reaksiyon denklemi Eşitlik 3.12 ile ifade edilmiştir.

$$\log \frac{q_d - q_t}{q_d} = -\frac{k_1 t}{2.303} \quad [3.12]$$

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen sözde ikinci dereceden hız denklemi ise hızın adsorbat derişiminden bağımsız, katı fazdaki biyosorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir (Eşitlik 3.13).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_d^2} \right] + \frac{t}{q_d} \quad [3.13]$$

$\log(q_t - q_d)$ ve t/q_t değerlerinin t 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe dökülmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır. Deneylemlerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek biyosorpsiyona en uygun olan izoterm ve biyosorpsiyon hızının derecesi bulunur (Balcı, 2007).

Başlangıçtaki biyosorpsiyon hızını bulmak için Eşitlik 3.14'den faydalanılmaktadır.

$$h = k_2 q_d^2 \quad [3.14]$$

Sözde ikinci derece kinetik model için temel varsayım, adsorpsiyonun derişime bağımlı olduğu ve hız belirleyen basamağın kimyasal bir süreçle (iyon değişimi veya kompleks oluşumu) ilgili olduğudur (Smiciklas ve ark., 2006; Özer vd., 2004b).

3.1.4 Biyosorpsiyon Termodinamiği

Adsorbat, biyosorbent ile temas ettirildiğinde biyosorbentin adsorbatı hemen biyosorplanmaya başladığı, daha sonra biyosorplanma hızı yavaşlayarak belli bir süre sonunda sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bu sistemde biyosorplanma hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Yani denge durumu söz konusudur. Biyosorbentteki adsorbat derişimi ile çözültide bulunan adsorbat derişimi dengededir ve bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Böylece termodinamik çalışmalar, bu sistem için uygulanabilmektedir.

Biyosorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek biyosorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir.

Biyosorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi (ΔS) azalır. Biyosorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) olması için Eşitlik 3.15’de Entalpi (ΔH) ve Gibbs enerjisi (ΔG) değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [3.15]$$

Belirli bir sıcaklıkta yapılan biyosorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_d Eşitlik.3.16 yardımı ile hesaplanır (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003; Aksu, 2002).

$$K_d = \frac{C_a}{C_d} \quad [3.16]$$

Eşitlik 3.16 yardımı ile bulunan K_d , Eşitlik 3.17’de yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad [3.17]$$

Eşitlik 3.18 kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van’t Hoff) oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH ve ΔS hesaplanmaktadır (Ajmal vd., 2000; Smith ve Van Ness, 1987).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S - \Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad [3.18]$$

ΔH 'ın pozitif değerleri biyosorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri biyosorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılmaktadır. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir (Nollet vd., 2003).

3.1.5 İzoterm Verilerinin Kullanımı

Biyosorpsiyon izotermi, tek basamaklı kesikli biyosorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle eşitliği aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Eşitlik 3.19) (Doğan ve Alkan, 2003).

$$V(C_o - C_1) = W(Q_1 - Q_o) = WQ_1 \quad [3.19]$$

Eşitlik 3.19 düzenlenecek olursa, Q_1 yerine deneysel olarak bulunan ve biyosorpsiyonu en iyi şekilde açıklayan izotermin q_d değeri yazılırsa Eşitlik 3.20 elde edilir.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_1}{q_d} \equiv \frac{C_o - C_d}{\frac{Q_{\max} b C_d}{1 + b C_d}} \equiv \frac{C_o - C_d}{k_F C_d^{1/n}} \quad [3.20]$$

Eşitlik 3.20 yardımıyla belirli bir hacimdeki atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli biyosorbent dozajı bulunabilir. Böylece deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşmaktadır (Doğan ve Alkan, 2003; Ho ve McKay, 2000; Vadivelan ve Kumar, 2005).

3.2 Sürekli Sistemlerde Biyosorpsiyon

Kesikli biyosorpsiyon çalışmalarından biyosorpsiyon izotermi yardımıyla biyosorpsiyon mekanizması incelenirken, kolon biyosorpsiyon çalışmalarında ise matematiksel modeller kullanılarak biyosorpsiyon hakkında bilgi edinmek

mümkündür. Bunlar modeller arasında Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleri en sık kullanılan modelleme çeşitleridir. Bu modellemeler yardımıyla kolon biyosorpsiyonu için çizilen kırılma (breakthrough) eğrileri (derişim-zaman veya derişim-hacim grafikleri) doğrulanmaktadır. Dolgulu kolon reaktörleri, büyük hacimli atıksu arıtımında sürekli kullanılabilmesi, arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi ve sistem denetiminin kolay olması bakımından oldukça avantajlı sistemlerdir (Gönen, 2000).

3.2.1 Mikroorganizmanın Kirletici Biyosorpsiyon (Tutma) Hızı

Sürekli sistemde çalışan biyosorbent ile doldurulmuş olan kolonda boyar madde veya ağır metal biyosorpsiyon hızı Eşitlik 3.21 ile giderim verimi Eşitlik 3.22 ile tanımlanmıştır (Gönen, 2006).

$$v_k = (C_o - C_d) \frac{Q}{X_k} \left(\frac{60}{1000} \right) \quad [3.21]$$

$$\%Giderim = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad [3.22]$$

3.2.2 Mikroorganizmanın Kirletici Biyosorpsiyon Kapasitesi

Dolgulu kolonda $(C_o - C_d)$ 'ye karşı t eğrisinin altında kalan alan biyobiriktirilen boyar madde veya metal iyonu miktarını vermektedir. Bu değer kolondaki toplam kuru mikroorganizma miktarına bölümü ise Eşitlik 3.23'de verilen mikroorganizmanın kirletici biyobirikim kapasitesini tanımlamaktadır (Gönen, 2006).

$$q_k = \frac{\int_0^{t_o} Q(C_o - C_d) dt}{X_k} \quad [3.23]$$

3.2.3 Kolon Verilerinin Analizi

Kolon verileri ile elde edilen çeşitli parametrelerin eşitlikleri ve açıklamaları aşağıda sunulmuştur (Vijayaraghavan vd., 2005a).

Breakthrough zamanı olarak ifade edilen Δt (saat), tüm sorpsiyon bölgesinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır (Eşitlik 3.24).

$$\Delta t = t_e - t_b \quad [3.24]$$

t_e ; C/C_o değerinin 1 olduğu zamanı (sa) ifade ederken, t_b ise %99 giderim veriminin sağlandığı zaman (saat) olarak ifade edilmektedir.

Z_m , kütle transfer zonunun uzunluğu (cm) olarak ifade edilir. Aynı zamanda kritik yatak yüksekliği olarak da tanımlanabilir (Eşitlik 3.25).

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad [3.25]$$

Kolondan çıkan toplam çözelti hacmi ise V_{eff} (L) ile ifade edilmektedir (Eşitlik 3.26).

$$V_{eff} = Qt_e \quad [3.26]$$

3.2.4 Thomas Modeli

Bir kolon biyosorpsiyon prosesinin başarılı bir şekilde tasarımı, çıkış derişimi-zaman profili veya breakthrough eğrisinin tahmin edilmesini gerektirmektedir. Ayrıca bir adsorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi de kolon dizaynında gereklidir. Bu model kolon performansını ortaya koymak için geliştirilmiş ve en yaygın olarak kullanılan modeldir. Bu modelde biyosorpsiyon izotermi olarak Langmuir izotermi kullanılmıştır. Ayrıca bu modelde biyosorpsiyon hızının sözde ikinci dereceye uyduğu ve biyosorpsiyonun tanecik içi kütle transferi etkisinde olduğu kabul edilmektedir. Genellikle Thomas modeli bu amaç için kullanılır. Bu model, lineer olarak aşağıdaki verilen Eşitlik 3.27 ile ifade edilmektedir (Özdemir, 2006; Mathialagan ve Viraraghavan, 2002).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_d} - 1 \right) = \frac{k_T q_o m}{Q} - \frac{k_T C_o}{Q} V \quad [3.27]$$

$\ln[(C_o/C_d)-1]-t$ veya $\ln[(C_o/C_d)-1]-V$ grafiği çizildiğinde biyosorpsiyon kapasitesi (q_o , mg/g) ve Thomas kız sabiti (k_T , mLdk⁻¹mg⁻¹) bulunur.

3.2.5 Bohart-Adams Modeli

Bu model, biyosorpsiyon hızının adsorbanın artan veya kalan (residual) kapasitesine ve biyosorplanan içeriğin derişimine bağlı olduğu varsayımına dayanır ve breakthroughun

%50'lik kısmı için kullanılır. Bohart-Adams modeli lineer olarak aşağıda verilen Eşitlik 3.28 ile ifade edilir (Yan ve Viraraghavan, 2001).

$$T_b = \frac{N_o D}{C_o g} - \frac{1}{KC_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad [3.28]$$

Burada $T_b - \ln[(C_o/C_b) - 1]$ grafiği çizilir ve hız sabiti (K, L/mg.sa) ile biyosorpsiyon kapasitesi (N_o , mg/cm³) hesaplanır. Bu eşitlik eğrinin $C < 0.5C_o$ kısmı için uygulanmaktadır.

D_{min} , sıfır zaman da çıkış derişiminin istenilen kırılma noktası derişimini aşmaması için gerekli minimum yatak derinliği (cm) olarak ifade edilir. Eşitlik 3.28'in sıfıra eşitlenmesi ile bulunur (Eşitlik 3.29) (Netpradit vd., 2004).

$$D_{min} = \frac{V}{KN_o} \left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad [3.29]$$

3.2.6 Yoon-Nelson Modeli

Bu model, her adsorban molekülü için biyosorpsiyon ihtimalindeki azalma hızının biyosorplanan içeriğin biyosorpsiyon oranına ve adsorban üzerindeki biyosorplanan içeriğin breakthrough eğrisinin tahminine dayanır. Yoon-Nelson modeli, diğer modellerden daha az karmaşık olmasının yanında biyosorplanan içeriğin özellikleri, adsorban tipi, biyosorpsiyon yatağının fiziksel özellikleri ile ilgili detaylı bilgi gerektirmez. Bu model lineer olarak aşağıda Eşitlik 3.30 ile ifade edilir (Yoon ve Nelson, 1984).

$$t_y = \tau + \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_d}{C_o - C_d}\right) \quad [3.30]$$

Burada $t_y - \ln[C_d/(C_o - C_d)]$ grafiği çizilir ve hız sabiti (k, L/dk) ile çıkış derişiminin (C_d), giriş derişiminin (C_o) yarısına eşit olan süre (τ , dk) hesaplanır.

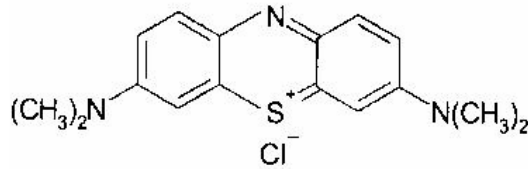
4 MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Bakır(II) stok çözeltisinin hazırlanması: Cu(II) çözeltisi, bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarlar alınarak (3.9319g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Cu(II) iyon derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Nikel(II) stok çözeltisinin hazırlanması: Ni(II) çözeltisi; Nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarlar alınarak (4.0500g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Ni(II) iyon derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Metilen Mavisi (Blue) (MB) boyar maddesinin stok çözeltisinin hazırlanması: Metilen Blue boyar maddesinin stok çözeltisi, Şekil 4.1'de kimyasal yapısı ve Çizelge 4.1'de fiziksel özellikleri verilen MB boyasından ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gerekli miktarlar alınarak (1g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde hazırlanmıştır (Sarioğlu ve Atay, 2006). Farklı MB boya derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Metilen Mavisi (Blue) boyar maddesinin kimyasal yapısı (Sarioğlu ve Atay, 2006)

Çizelge 4.1 Metilen Mavisi (Blue) boyar maddesinin fiziksel özellikleri

Metilen Blue boyar maddesinin fiziksel özellikleri	
Sınıflandırma Numarası	52015
Suda çözünürlük	% 3.55
Alkolde çözünürlük	% 1.48
λ_{max}	663 nm
Molekül ağırlığı	319.9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmış ve HCl ile asitlendirilerek karanlık ortamda saklanmıştır. Ayrıca hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamaları NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

4.2 Kesikli ve Sürekli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar

Kesikli sistem çalışmaları Gerhard marka çalkalamalı inkübatörde sürdürülmüştür. Deneylerde, WTW (Inolab) marka pHmetre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca santrifüjleme işlemlerinde Hettich (EBA 21) marka santrifüj kullanılmıştır. Cu(II) ve Ni(II) iyon derişimlerinin tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GBC Avanta Σ) kullanılarak Cu(II) için λ : 217.9 nm, Ni(II) için λ : 351.5 nm'de absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. Metilen Blue boyar maddesinin derişimi ise, Uv-spektrofotometre (CHEBIOS) ile λ_{\max} : 663 nm'de absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir (Ek 5). Ayrıca Metilen Blue boyar maddesinin λ_{\max} değerinin pH değişiminden etkilenmediği tüm pH değerlerinde λ_{\max} değerinin 663 nm olduğu belirlenmiştir.

4.3 Biyosorbent Seçimi

Üç farklı türdeki (aktif çamur, maya ve alg) biyosorbentlerin doğal hallerinin ve ön işlemden geçirilmiş hallerinin kullanılarak deneylerin yürütülmesi planlanmıştır. Bu amaçla, seçilen biyosorbentlerden biri olan aktif çamur (A.Ç), deneylerde kullanılmak üzere Cumhuriyet Üniversitesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin aktif çamur ünitesinin geri devrinden alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılan diğer biyosorbentler ise İzmir Pakmaya fabrikasından temin edilen atık granül maya olarak adlandırılan *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) ve Sivas Tödürge gölünden toplanan *Chlorophyta-Spirogyra sp.* (Yeşil alg)'dir.

4.4 Biyosorbentlerin Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması

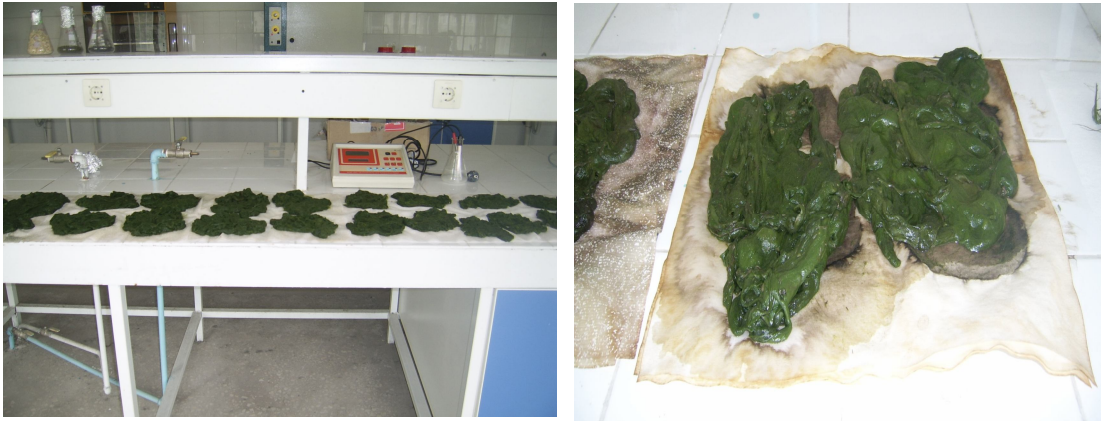
Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan A.Ç, 60°C'de etüvde 72 saat bekletilmiştir. Tam olarak kurumayan aktif çamur, kirliliklerin giderilmesi amacı ile birkaç kez distile su ile yıkanmış ve ardından tekrar etüvde 60°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş, daha sonra öğütülerek, 0.125 mm'nin altına elenmiştir.

S. cerevisiae'da distile su ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Tödürge Gölünden toplanan *Spirogyra sp.* ise doğal ortamından toplandıktan sonra (Şekil 4.2) önce musluk suyu ile yıkanarak kum vb. gibi kirleticilerden temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra distile su ile birkaç kez yıkanmış sularının süzülmesi için oda sıcaklığında 24 saat bırakılmıştır (Şekil 4.3). Suları süzülen algler daha sonra etüvde 60°C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuşlardır. Şekil 4.4’de kesikli sistem deneyleri için tane boyutları 0.125 mm altına elenerek hazırlanan biyosorbentler sırasıyla A.Ç, *S. cerevisiae* ve *Spirogyra sp.* görülmektedir.



Şekil 4.2 Tödürge gölünde bulunan *Chlorophyta-Spirogyra sp.*



Şekil 4.3 Tödürge gölünden toplanan *Chlorophyta-Spirogyra sp.*



Şekil 4.4 Kurutulmuş 0.125 mm altı A.Ç, *S. cerevisiae* ve *Spirogyra sp.* biyosorbentleri

4.5 Biyosorbentlerin Ön İşlemden Geçirilmesi

Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile Metilen Blue (MB) boyar maddesinin giderim çalışmalarında; biyosorbentler (*A.Ç*, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) doğal halde ve biyosorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla ön işlemden geçirilerek kullanılmışlardır. Bu amaçla biyosorbentler sekiz farklı ön işlemden geçirme işlemine tabi tutulmuşlardır (Çizelge 4.3). Bu ön işlemlerden geçirilen biyosorbentler belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmış, doğal biyosorbentin giderim verimi de göz önünde tutularak Eşitlik 4.1 kullanılarak bulunan en iyi giderim verimine sahip olan işlem görmüş biyosorbent kesikli sistemlerdeki deneylerde kullanılmıştır (Eşitlik 4.1) (Yazıcı vd., 2008).

$$\Delta q_d = \frac{q_d^i - q_d^d}{q_d^d} * 100 \quad [4.1]$$

Çizelge 4. 3 Biyosorbentlerin ön işlem süreçleri (Kapoor ve Viraraghavan, 1998)

Ön işlemden kullanılan madde	İşlem Süreci
Otoklav	Yıkanıp kurutulmuş olan biyosorbentler 105 °C'de 1 bar koşullarında otoklav edilmiştir.
0.1 M NaOH ile ön işlem	200 mL hacminde 0.1 M NaOH çözeltisi içerisinde 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.

Çizelge 4.3 Biyosorbentlerin ön işlem süreçleri (Kapoor ve Viraraghavan, 1998) (devam)

0.1 M CaCl ₂ ile ön işlem	200 mL hacminde 0.1 M CaCl ₂ çözeltisi içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
0.1 M NaCl ile ön işlem	200 mL hacminde 0.1 M NaCl çözeltisi içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
Deterjan ile ön işlem	30 g ticari çamaşır deterjanı 200 mL saf suda çözülerek içerisine 15 g kurutulmuş biyosorbent konulmuş ve 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
Etanol (%10) ile ön işlem	200 mL hacminde hazırlanan %10'luk Etanol içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
Asetik Asit (%10) ile ön işlem	200 mL hacminde hazırlanan %10'luk Asetik Asit içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
Formaldehit (%10) ile ön işlem	200 mL hacminde hazırlana %10'luk Formaldehit içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm'de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.

4.6 Aktif Çamurun Na-Aljinat Jeline Tutuklandırılma Çalışmaları

Na-aljinata tutuklandırılma işlemlerinde yaş aktif çamur, 1g yaş hücre/3mL Na-aljinat çözeltisi olacak şekilde %3'lük Na-aljinat çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen aktif çamur/Na-aljinat karışımı, %20'lik CaCl₂ çözeltisine peristaltik pompa kullanılarak damlatılarak yaklaşık 4.0 mm çapında küresel partiküller oluşturulmuştur. CaCl₂ derişiminin artması, partiküllerin sert ve bozunmaz bir yapıda oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan bu küresel partiküller en az 2 saat buzdolabında bekletilerek jel oluşumunun tamamlanması sağlanmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur

4.7 Aktif Çamurun Organik Madde İçeriğinin Belirlenmesi

Biyosorbent olarak kullanılacak olan aktif çamurun organik madde içeriğini belirlemek üzere sabit tartıma getirilmiş olan porselen kroze Cumhuriyet Üniversitesi Atıksu Arıtma Tesisinin aktif çamur ünitesinin geri devrinden alınan aktif çamur belli bir miktarda konulmuş ve 1 saat 550 ± 50 °C'de kül fırınında yakılmış ve aktif çamurun organik madde içeriği; Eşitlik 4.2'den hesaplanmıştır (Kocasoy, 1994).

$$\text{Org. Madde İçeriği} = \frac{\text{Çamur ağırlığı} - (550^\circ\text{C yakma sonrası ağırlık} - \text{kroze darası})}{\text{Çamur ağırlığı}} \quad [4.2]$$

4.8 Kesikli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem çalışmalarında tek bileşenli ağır metal ve boya, iki bileşenli ağır metal ve iki bileşenli ağır metal+boya giderimine etki eden parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Biyosorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 250 mL'lik erlenler ile 100 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları çözeltilerin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Deneyler, literatür incelemesi sonucunda seçilen 130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalamalı inkübatörde yürütülmüştür (Şekil 4.6). Deney sonunda biyosorbentler, çözeltilerden 4000 rpm'de santrifüjlenerek uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonlarının derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile MB boyar maddesinin derişimi ise Uv-spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.6 Kesikli sistem deney düzeneği

4.8.1 pH'ın Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorpsiyon prosesine pH'ın etkisini belirleyebilmek amacıyla 100 mg/L derişiminde, 100 mL hacmindeki metal (Cu(II), Ni(II)) ve boya (MB) çözeltilerinin başlangıç pH'ları 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 g/L biyosorbent (A.Ç, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) eklenerek, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), çalkalamalı inkübatörde, 130 rpm'de deneyler yürütülmüştür.

4.8.2 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

25-50-75-100-150-200-250-300 mg/L derişiminde ve 100 mL hacmindeki metal iyonları (Cu(II), Ni(II)) ve boya (MB) çözeltileri ile optimum pH'da, 10 g/L biyosorbent (A.Ç, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) eklenerek, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), çalkalamalı inkübatörde, 130 rpm'de çalışılmış ve izoterm verileri elde edilmiştir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modellerine uygunluğunun araştırılması amacı ile Microsoft Excel ve Ek 6'da özellikleri verilen Sigma Plot 8.0 programları yardımıyla her bir izoterm modeli için sabitler hesaplanmıştır.

4.8.3 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Belirlenen başlangıç pH değerlerinde, metal ve boya derişimlerinde 100 mL hacminde hazırlanan çözeltilere farklı dozajlarda ($X_0=1-3-5-7-10$ g/L) biyosorbentler (A.Ç, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) ilave edilmiş ve 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), biyosorbent dozajının (X_0) biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

4.8.4 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

pH, başlangıç kirletici derişimi ve biyosorbent dozajı belirlendikten sonra temas süresinin etkisini ve kinetiğini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde (5-10-15-30-45-60-90-120-240-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür.

4.8.5 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Tüm koşullar belirlendikten sonra, termodinamik çalışmalarda kullanılmak üzere farklı sıcaklıklarda (20-30-40-50 °C) çalışmalar yürütülmüştür.

4.9 Desorpsiyon Çalışması

Doğal halde ve ön işlemden geçirilmiş halde bulunan biyosorbentlere kesikli sistem çalışmalarında doygunluğa ulaştıktan sonra desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Desorbent çözeltisi olarak, herhangi bir iyon ile çökelmeye sebep olmayan HCl (Hong vd., 1999) ve biyosorbentlerin ön işlemden geçirilmesi işleminde kullanılan kimyasallar kullanılmıştır. 100 ml hacmindeki desorbent çözeltilerine, Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaşmış olan biyosorbentler ilave edilmiş ve 15 dk, 90 dk ve 24 saat çalkalamalı inkübatörde temas ettirilmiştir. 15 dk, 90 dk ve 24 saat sonra çözeltilere geçen Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları ölçülmüştür. Desorpsiyon oranı, Eşitlik 4.3 ile bulunmuştur (Gupta ve Rastogi, 2008b; Deng vd., 2007). Ayrıca, sürekli sistemde yapılan rejenerasyon çalışmalarında, desorpsiyon çalışmasında en iyi desorpsiyon verimini sağlayan kimyasal madde rejenerant olarak kullanılmıştır.

$$\text{Desorpsiyon oranı (g/L)} = \frac{[\text{Desorbe edilen metal iyon miktarı (mg/L)} / \text{Adsorbe edilen metal iyon miktarı (mg/g)}] * 100}{[4.3]}$$

4.10 İzoelektrik Noktanın Bulunması

Biyosorbentlerin pH_{PZC} noktalarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan 0.1 M KNO_3 çözeltisi erlenlere 100 mL hacminde konulmuştur. Çözeltinin pH değerleri 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 ve 12.0 olacak şekilde HNO_3 ve $NaOH$ ile ayarlanmıştır. Her erlene 10 g/L derişiminde biyosorbent konulmuş, 24 saat oda sıcaklığında dengeye ulaşana kadar bekletilmiştir. 24 saat sonunda erlenlerdeki çözelti pH değerleri ölçülmüş ve pH- Δ pH grafiğinden biyosorbentlerin pH_{PZC} noktaları bulunmuştur. Bu işlem, çalışmada kullanılan tüm biyosorbentler için tekrarlanmıştır.

4.11 Biyosorbentlerin Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Biyosorbentlerin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliğini araştırmak için 100 mg/L derişiminde, 100 mL hacmindeki Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesini içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir biyosorbent için (*A.Ç*, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*'nin doğal ve ön işlemden geçirilmiş halleri) belirlenen optimum koşullarda, oda sıcaklığında (20°C), çalkalamalı inkübatörde ve 130 rpm'de deneyler yürütülmüştür.

4.12 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisini belirlemek için kesikli deney sistemlerinde her bir biyosorbent için bulunan optimum koşullarda Cu(II), Ni(II) ve MB içeren çözeltilere 0-0.01-0.05-0.10-0.50-1.0 M derişiminde NaCl çözeltisi eklenmiş ve çalkalamalı inkübatörde, 130 rpm'de deneyler yürütülmüştür.

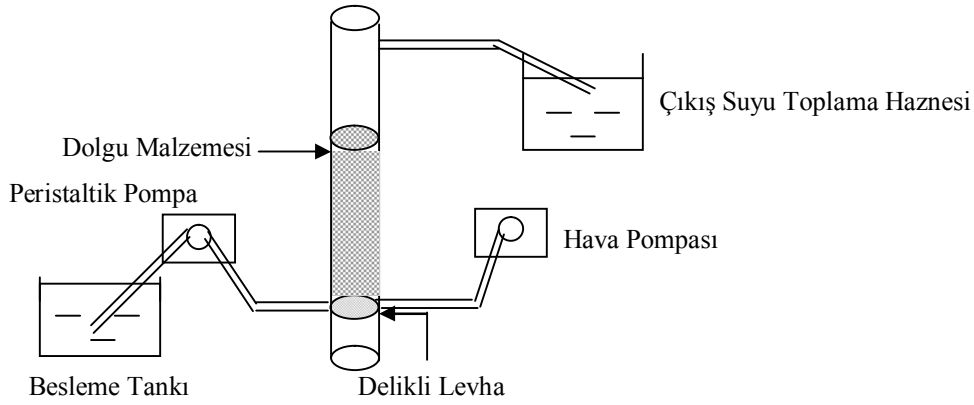
4.13 İki Bileşenli Giderim Çalışmaları

Tek bileşenli olarak yapılan (Cu(II), Ni(II) ve MB kesikli sistemde giderim çalışmaları) çalışmalar sonunda elde edilen veriler değerlendirilmiş ve iki bileşenli giderim çalışmaları için çalışma koşulları oluşturulmuştur. Farklı derişimlerde bulunan (0-50-100-150-200-250 mg/L) iki ayrı kirleticinin (Cu(II), Ni(II) ve MB) üç farklı biyosorbentin doğal ve ön işlemden geçirilmiş halleri kullanılarak çözeltiden giderim verimleri araştırılmış ve izotermi çıkarılmıştır.

4.14 Sürekli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları

4.14.1 Sürekli Sistemde Kullanılan Deney Düzenegi

Sürekli sistem çalışmalarında 46 cm yüksekliğinde, 3 cm iç çapında pleksiglassdan yapılmış olan kolon kullanılmıştır. Dolgulu kolon çalışmalarında 1-2 mm tane boyutunda doğal haldeki A.Ç ile yaklaşık 4.0 mm tane boyutunda bulunan Na-aljinata tutuklanmış A.Ç biyosorbenti, akışkan yataklı sistemde ise 1-2 mm tane boyutunda doğal haldeki A.Ç kullanılmıştır. Dolgu malzemesinin alt kısmına kaçakları engellemek için delikli levha yerleştirilmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında, akışkan yataklı ve dolgulu kolon olarak kullanılan kolonun şematik gösterimi Şekil 4.7'de sunulmuştur.



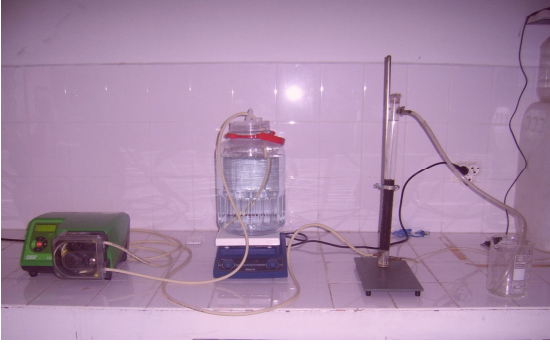
Şekil 4.7 Kolon sisteminin şematik gösterimi

4.14.2 Dolgulu Kolon ve Akışkan Yataklı Sistemlerde Yürütülen Çalışmalar

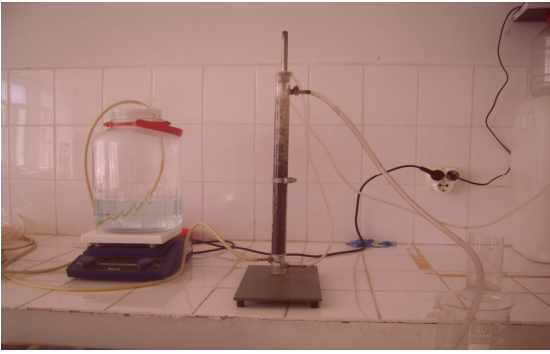
Her iki sistem çalışmasında da, kesikli sistem deneysel çalışmalarında elde edilen optimum koşullar (C_0 100 mg/L, çözelti pH'ı 5.0) kabul edilmiş, yatak yüksekliği 20 cm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Temas süresi sözde ikinci derece hız sabiti kullanılarak 70 dk olarak hesaplanmıştır (C_d değeri 0 mg/L olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır). Sözde ikinci derece için yarılanma süresinin formülü aşağıda sunulmuştur (Eşitlik 4. 4). Kolon hacmi ile temas süresine bağlı olarak debi (Q) 2 mL/dk olarak bulunmuştur.

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_0 * k_2} \quad [4.4]$$

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sentetik çözeltiden ve metal endüstrisinden getirilen atıksudan giderim çalışmaları belirtilen koşullarda yapılmıştır. Akışkan yataklı sistemlerde, sistemin akışkan yatak haline gelmesi için kolonun alt kısmından hava pompası ile hava verilmiştir. Belli aralıklarla sistemin çıkışından alınan numunelerdeki metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile boya derişimi ise Uv-spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. C/C_0 değerinin 1 olduğu kararlı duruma kadar sistem çalıştırılmaya devam etmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da dolgulu kolon ve akışkan yataklı sistemde yapılan sürekli sistem çalışmalarından örnek sunulmuştur. Şekil 4.10'da ise dolgulu kolonda, Metilen Blue boyar maddesinin kolona giriş ve çıkış suyunun görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.8 Dolgulu kolon sürekli sistem çalışmaları



Şekil 4.9 Akışkan yataklı sürekli sistem çalışmaları



Şekil 4.10 Dolgulu kolona Metilen Blue boyar maddesinin giriş ve çıkış suyu görüntüsü

4.15 Atık Su Karakterizasyonu

Çizelge 4.4’de karakterizasyonu verilen atıksu, Cu(II) ve Ni(II) ağır metallerini içeren metal kaplama sanayinden alınmıştır. Alınan atıksu +4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

Cu(II) ve Ni(II) metal kaplama sanayinden alınan atıksu karakterizasyonu belirlendikten sonra, sentetik çözeltiler ile yapılan sürekli sistem çalışmaları ile karşılaştırma yapabilmek için atıksuyun karakterizasyonu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve Metilen Blue boyar maddesi ilavesi ile Cu(II), Ni(II) ve MB başlangıç derişimi 100 mg/L, pH 5.0 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 4.4 Metal kaplama sanayi atıksu karakterizasyonu

Bileşenler	Atıksu Karakterizasyonu
pH	6.2
KOI	259.00 mg/L
Cu(II)	49.00 mg/L
Ni(II)	134.00 mg/L
CN	23.00 mg/L

4.16 Rejenerasyon Çalışmaları ve Biyosorbentin Yeniden Kullanımı

Dolgulu kolon sürekli sistem çalışmalarında doygunluğa ulaşan biyosorbentler doğal aktif çamurun desorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilere göre 0.1 M HCl çözeltisi ile rejenere edilmiştir. Sistemden 24 saat temas süresinde 0.1 M HCl çözeltisi geçirilmiş ve H⁺ iyonları ile Cu(II), Ni(II) katyonları ve MB boyar maddesinin (+) yüklü iyonlarının yer değiştirmesi sağlanmıştır. Sistemin çıkışından alınan numunede Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi derişimi 0 mg/L olana dek rejenerasyon sürdürülmüştür. Rejenerasyonu tamamlanan aktif çamur biyosorbenti 2. kez aynı koşullarda kullanılmıştır.

5 BULGULAR ve TARTIŞMA

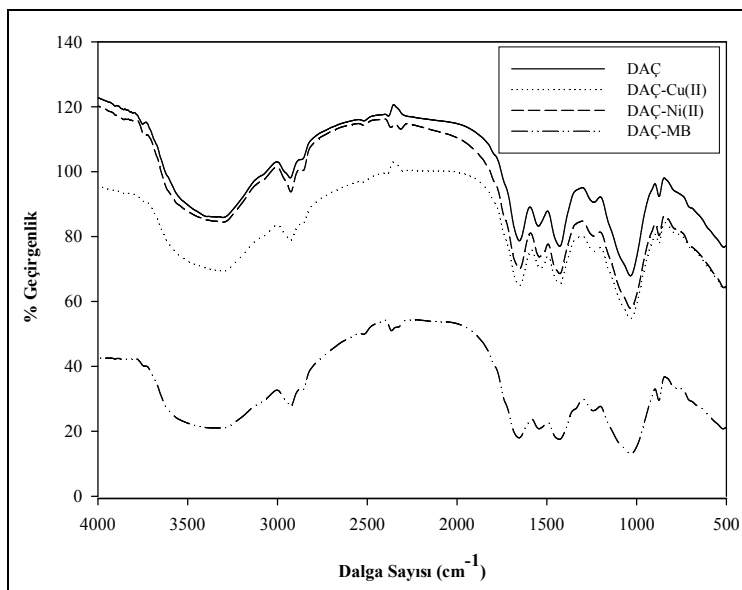
5.1 Kesikli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları

5.1.1 Doğal Halde Bulunan Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

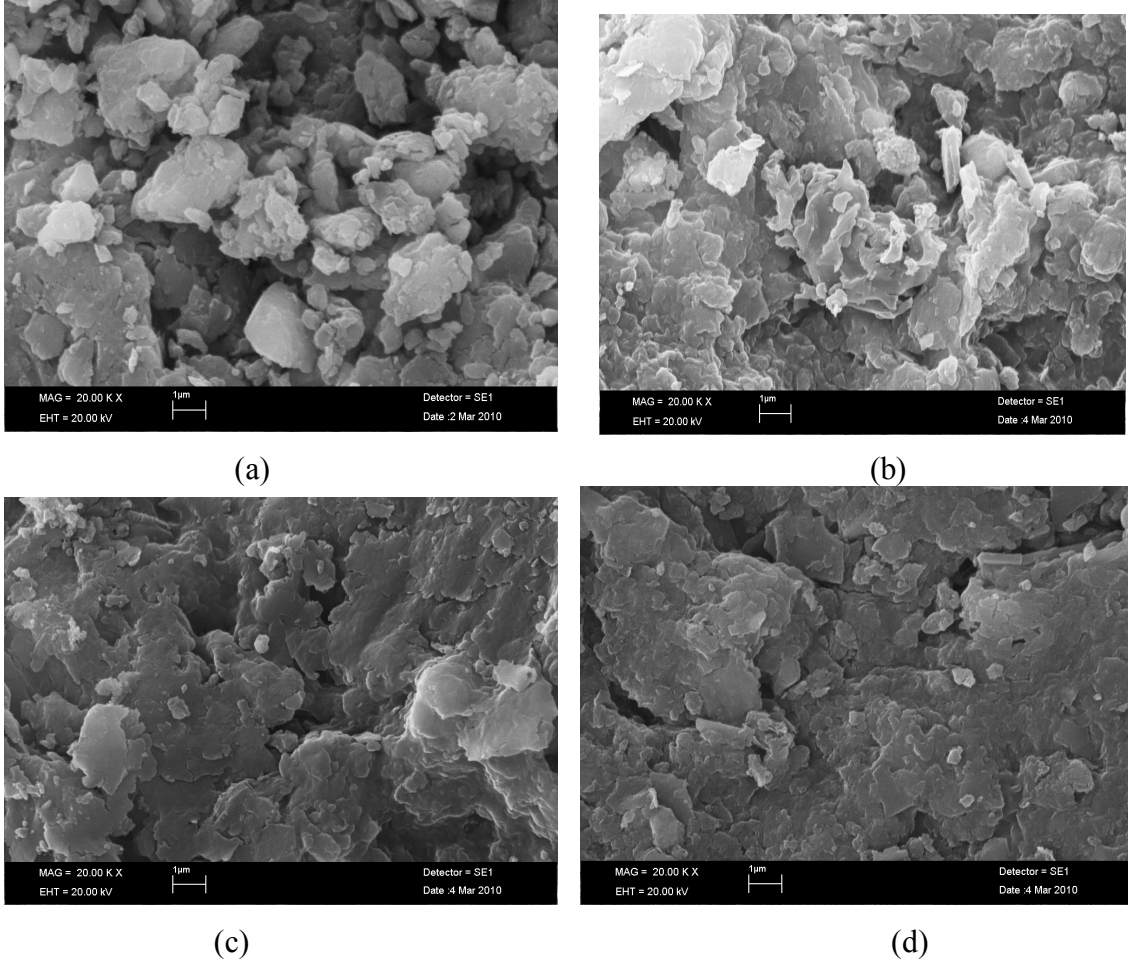
5.1.1.1 Aktif Çamurun Yapısal Karakterizasyonu

Aktif çamurdaki (A.Ç) organik maddeler, amino ve karboksil gruplar gibi pek çok fonksiyonel grupları içermektedirler. Bu grupların, biyosorpsiyon proseslerinde, iyonların tutulmasında önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Al-Qodah, 2006). Biyosorbent olarak kullanılacak olan A.Ç'daki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla A.Ç'un FT-IR spektroskopisi çekilmiştir. FT-IR spektroskopisi, bir moleküldeki kimyasal fonksiyonel grupların titreşim karakteristiklerini bulan önemli bir analitik tekniktir. Madde ile kızılötesi ışığın etkileşimi ile kimyasal bağlar, gerilecek, kısalacak ve kıvrılacaktır. Sonuç olarak, molekülün yapısına bakılmaksızın kimyasal fonksiyonel gruplar, belirli bir dalga boyu aralığında kızılötesi radyasyonu absorbe etme eğilimindedirler (Nadeem vd., 2008; Fereidouni vd., 2009).

Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin doğal aktif çamura (DAÇ), biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları



Şekil 5.2 DAÇ'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri

DAÇ'nin biyosorpsiyon öncesi FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3300 cm^{-1} bandı, DAÇ'nin polimerik bileşiklerinin -OH gerilmeleridir. 2927 cm^{-1} CH_2 'nin asimetrik titreşimine, 2852 cm^{-1} CH_2 'nin simetrik titreşimine ve 1652 cm^{-1} bandı ise proteinlerin peptid bağları COO, C=O ve C-N (amit I)'in gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1421 cm^{-1} bandı ise fenolik -OH ve karboksilatın C=O gerilmesidir. 1232 cm^{-1} bandı fenoliklerin -OH gerilme titreşimi ile karboksilik asitlerin titreşimine karşılık gelmektedir. $1000-1130\text{ cm}^{-1}$ bandı polisakkaritlerin C-O-C ve -OH titreşimidir. 873 cm^{-1} bandı ise Si-H eğilme bandıdır. $A < 800\text{ cm}^{-1}$ parmak izi fosfat ve sülfürün fonksiyonel gruplarıyla ilgilidir (Gülnaz vd., 2005).

Mikrobiyal populasyonlar atıksu arıtma sistemlerinde floklar halinde bulunmaktadır. Bu floklar, farklı grup organizmalar (bakteri, alg, fungus, protozoa vb.), mineraller ve inorganik iyonlardan oluşmaktadır. Bu nedenle, aktif çamur organik açıdan oldukça zengindir. Bu organik kütlede biyokimyasal kompozisyonunu proteinler, yağlar, polisakkaritler, nükleik asitler, hücre duvarı

bileşenleri ve mikroorganizmaların diğer hücre bileşenleri oluşturmaktadır. Proteinlerin, yağların, polimerik bileşiklerin ve karboksilik asit gruplarının karakteristik bantları DAÇ'nin FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. FT-IR spektrum sonuçları aktif çamurun farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermektedir. Bu iyonlaşabilir fonksiyonel gruplar, sulu çözeltideki katyonlarla tepkimeye girebilirler (Guibaud vd., 2003; Gülnaz vd., 2005).

Cu(II), Ni(II) ve MB'nin DAÇ ile biyosorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumlarına bakıldığında ise; FT-IR spektrumunda gözlenen pik deformasyonları biyosorpsiyon için kanıt olarak değerlendirilebilir. DAÇ-MB'nin FT-IR spektrumunda 2852 cm^{-1} CH_2 'nin simetrik titreşiminde ve $1420\text{-}1651\text{ cm}^{-1}$ bandında, proteinlerin peptid bağları COO, C=O ve C-N (amit I)'in gerilme titreşimlerinde azalma görülmektedir. Ayrıca amit I gruplarına bağlı olan biyosorpsiyon yoğunluğunda azalma olduğu, bunun da Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını bağlamada amit I grubunun önemli bir rol oynamasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bunun yanısıra -OH ve C-O-C gruplarının da metal bağlamada rol aldığı düşünülmektedir.

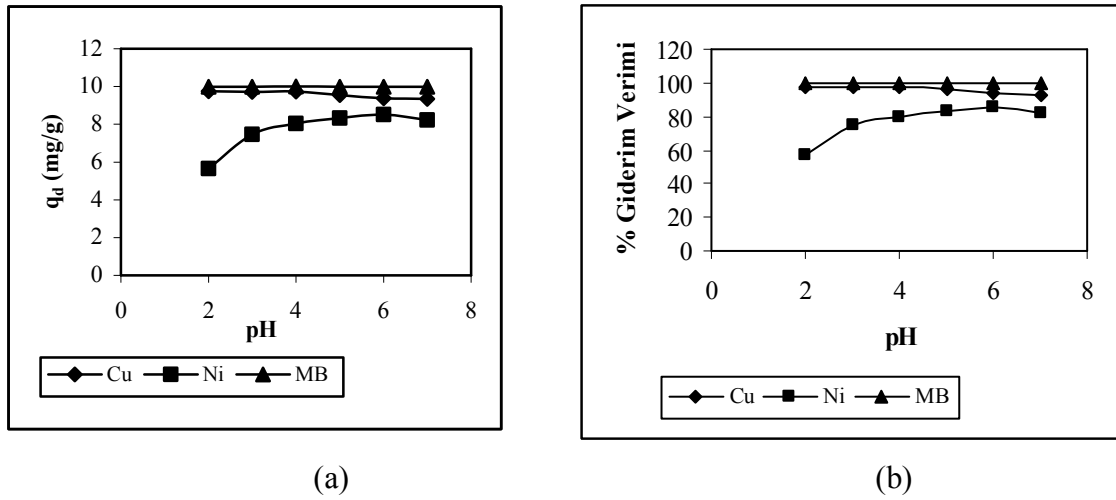
DAÇ'nin SEM görüntülerine bakıldığında ise DAÇ'nin heterojen bir yapıya sahip olduğu, çamur yüzeyinde pek çok küçük gözenek ve boşlukların bulunduğu görülmektedir. DAÇ'nin dış yüzeyindeki bu gözenekler ve boşluklar biyosorbent in etkinliği için önemlidir. Bu gözenekler biyosorbent in biyosorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. DAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaştıktan sonraki SEM görüntülerinde ise gözeneklerin ve boşlukların dolduğu görülmektedir (Cheng vd., 2008; Vinitnantharat vd., 2010; Lee vd., 2001).

Ayrıca aktif çamurun organik madde içeriği ise 989 g/kg olarak hesaplanmıştır (Bkz. Eşitlik 4.2). Al-Qodah (2006) tarafından yapılan aktif çamur ile sulu çözeltiden ağır metal biyosorpsiyonu çalışmasında ise aktif çamurun organik madde içeriği 720 g/kg olarak bulunmuştur. Aktif çamurun organik madde içeriğinin arıtma tesisine gelen atıksuyun özelliğine bağlı olarak değişim gösterdiği düşünülmektedir.

Kurutulmuş ve 0.125 mm 'nin altına elenmiş olan aktif çamurun yoğunluğu da 1.05 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Çamur yoğunluğunun düşük olması, çamurun çözelti içerisinde kolayca dağılmasını sağlamaktadır (Al-Qodah, 2006). Al-Qodah (2006), yaptığı çalışmada, aktif çamurun yoğunluğunu 1.12 g/cm^3 , NaOH ile ön işlemden geçirilmiş aktif çamurun yoğunluğunu 1.16 g/cm^3 ve HCl ile ön işlemden geçirilmiş aktif çamurun yoğunluğunu da 1.12 g/cm^3 olarak bulmuştur. Genel literatür bilgisinde de aktif çamurun yoğunluğu 1.005 g/cm^3 olarak tanımlanmaktadır (Filibeli, 2002).

5.1.1.2 pH'in Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

Ortam pH'ı metallerin çözelti kimyasını, biyosorbentteki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkilediği için ağır metal ve boyanın biyosorpsiyonunda, önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997). Başlangıç pH'ının; Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonuna etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici iyon derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0–7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 pH'in etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100 mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t : 20°C)

Şekil 5.3'e bakıldığında pH'ın 2.0 ila 7.0 değerleri arasında Cu(II) ve MB için DAÇ'nin biyosorpsiyon kapasitesi önemli bir değişim göstermemiştir. Cu(II) için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 4.0'da 9.73 mg/g, Ni(II) için pH 6.0'da 8.51 mg/g ve MB için pH 4.0'da 10 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 5.3 b' de giderim veriminin Cu(II) için pH 4.0'dan sonra düşmeye başladığı, Ni(II)'nin maksimum giderim veriminin pH 6.0'da %85 olduğu görülmektedir. MB'nin ise pH değişiminden etkilenmediği açıkça görülmektedir.

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen biyosorpsiyon proseslerinde pH'ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve biyosorbent yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan biyosorbentlerin yüzeyleri H^+ derişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip Cu(II), Ni(II) iyonlarının biyosorbent yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır. Ortam pH'ının arttırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu (OH^- iyonlarından

dolayı) artmaktadır. Bu durumda da, karboksil, fosfat ve amino grupları gibi hücre duvarı bileşenleriyle kompleks oluşumunun etkin olduğu düşünülebilir (Zafar vd., 2007).

Cu(II) ve MB'nin düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasitelerinin fazla değişmemesi (+) yükle kaplanan biyosorbentle iyon değişiminin olabileceğinin göstergesi olabilir (Muhamad vd., 2010; Graham vd., 2001; Müjde ve Özer, 2003).

Bu durumu izoelektrik nokta açısından değerlendirecek olursak; DAÇ'nin PZC noktası pH_{PZC} 5.90 olarak bulunmuştur. Bu durumda pH 5.90'nın altındaki pH değerlerinde DAÇ biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) katyonları ile MB boyar maddesinin (+) yüklü iyonlarının biyosorbent üzerindeki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirdiği, iyon değişiminin etkin olduğu, 5.90'nın üzerindeki pH değerlerinde ise DAÇ'nin (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbent negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. Bu durumda en iyi giderim verimi Cu(II) ve MB için pH 4.0'da sağlanırken bu pH değerinde iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu, Ni(II) iyonları için pH 6.0'da en iyi giderim sağlandığı göz önüne alınırsa bu pH değerinde de karboksil, fosfat ve amino grupları gibi hücre duvarı bileşenleriyle kompleks oluşumunun etkin olduğu düşünülebilir (Zafar vd., 2007).

Ayrıca, pH'ın 6.0'dan büyük değerlerinde çözültedeki Cu(II) iyonlarının hidrolizi ile hidrokso Cu(II) iyonları oluşmakta ve sonuçta Cu(II) iyonları mavi renkte bakır(II) hidroksit olarak çökelmeye başlamaktadır. $pH > 6.2$ değerlerinde sulu çözültiden Cu(II) gideriminde biyosorpsiyon ile birlikte çökeltme ile giderim de görülmektedir. Bu da biyosorpsiyon çalışmalarını etkilemektedir. Bu nedenle Cu(II) için biyosorpsiyon izotermleri oluşturulurken pH değerlerine dikkat edilmelidir (Wu, 2007; Müjde ve Özer, 2003).

Xuejiang ve arkadaşları (2006), kurutulmuş aktif çamur ile sulu çözültülerden Cu(II) ve Pb(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmalarında Cu(II)'nin pH 2.0 ila 4.0 arasında biyosorpsiyonunu çalışmışlar, düşük pH değerlerinde (özellikle $pH < 3.0$) Cu(II) biyosorpsiyonunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunu da biyosorbent yüzeyinin pozitif yük yoğunluğunun bulunmasına bağlamışlardır. En uygun pH değerinin 4.0 olduğunu pH 6.0'dan sonra ise Cu(II)'nin $Cu(OH)_2$ olarak çökmesi nedeniyle biyosorpsiyonun olumsuz etkilendiğini belirtmişlerdir.

Pamukoğlu ve Kargı (2006) ise, atık çamurdan biyosorpsiyonla Cu(II) iyonlarının giderimini çalışmışlar ve yüksek pH değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonunun yüksek

olduğunu, pH 6.0'dan sonra ise Cu(II)'nin Cu(OH)₂ formunda mavi-beyaz bir çökelek oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Bunlar göz önüne alındığında, pH 6.0 ve pH 7.0'da ortamdaki Cu(II) iyonunun çökelen miktarını belirlemek için 100mg/L derişiminde 100 ml hacminde Cu(II) çözeltileri pH 6.0 ve 7.0'a ayarlanmıştır. Çözeltilerin içerisine biyosorbent konulmadan aynı koşullarda 24 saat çalkalanmıştır. Daha sonra çözeltide kalan Cu(II) değerleri ölçülmüştür (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 pH'ın Cu(II)'nin bakır(II) hidroksit olarak çökmesine etkisi

Metal	pH	C ₀ (mg/L)	Bakır(II) Hidroksit Çökmesi (%)	Toplam Giderim Verimi (%)
Cu (II)	6.0	100	84	94
Cu (II)	7.0	100	91	93

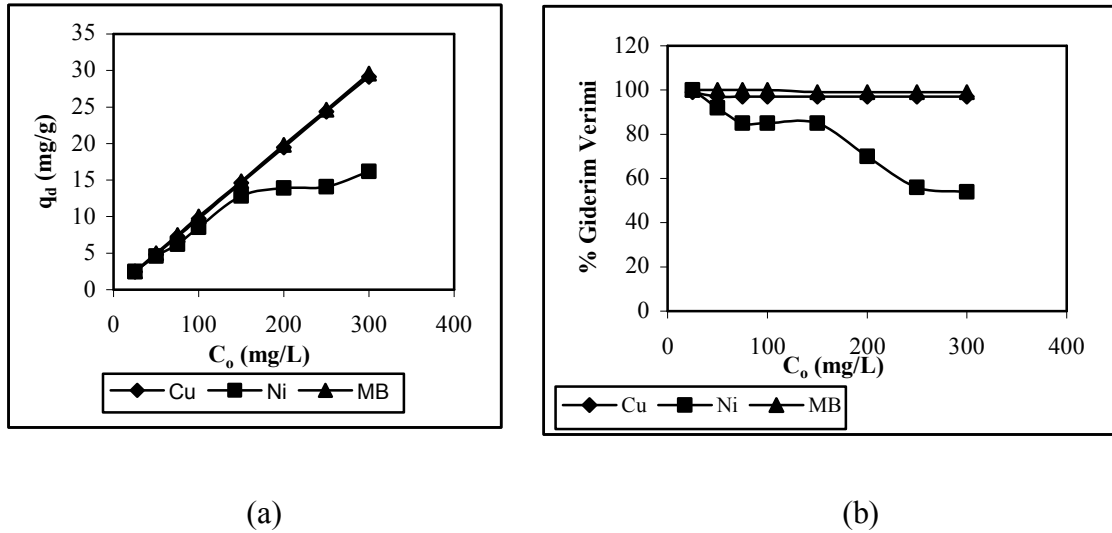
Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere; Cu(II) sulu çözeltiden pH 6.0 ve 7.0'da sırasıyla % 84 ve %91 oranında çökerek (bakır(II) hidroksit) giderilmiştir. Toplam giderim verimi ise sırasıyla %94 ve %93'tür. Buradan pH 6.0 ve pH 7.0'da Cu(II)'nin gideriminin büyük oranda çökme ile sağlandığı görülmektedir.

Ni(II) gideriminde pH'ın etkisine bakıldığında ise; Aksu ve arkadaşlarının (2002) yaptıkları kurutulmuş aktif çamur ile Cr(VI) ve Ni(II)'nin tek bileşenli ve iki bileşenli biyosorpsiyonunun denge modellenmesi çalışmasında pH 1.0 ila 6.0 arasında Ni(II) giderimi çalışılmıştır. Başlangıç pH değeri arttıkça birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Ni(II) miktarının arttığı gözlenmiştir. Bunu da düşük pH değerlerinde ortamdaki Hidrojen (H⁺) ve Hidronyum (H₃O⁺) iyonlarıyla Ni(II) iyonlarının bağlanma alanları için rekabetine bağlamışlardır. Yüksek pH değerlerinde Ni(II)'nin biyosorpsiyonundaki artış ise biyosorbent hücrelerinin izoelektrik noktasına bağlı olarak biyosorbentteki bağlanma alanlarındaki fonksiyonel grupların iyonizasyonu ile açıklanmıştır. Ni(II) gibi ağır metal iyonlarının hücre duvarlarındaki proteinlere karşı yüksek bir afiniteleri mevcuttur. İzoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde metal katyonlarıyla reaksiyona giren karboksil, fosforil, hidroksil ve amino gruplar gibi hücre yüzeyindeki (-) yüklü bağların iyonik durumu biyosorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Ayrıca çalışmada pH 7.7'den sonra Ni(II)'nin Ni(OH)₂ olarak çökelmeye başladığı belirtilmektedir (Aksu vd., 2002; Zafar vd., 2007). Bu değer, bizim çalışma aralığımız içerisinde olmadığından dolayı bu tez çalışması kapsamında biyosorpsiyonu etkileyen herhangi bir çökme görülmemiştir.

Doğan ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan Perlit ile Metilen Blue gideriminin kinetiği ve mekanizması çalışmasında da pH değerleri 3.0 ila 11.0 arasında çalışılmış ve pH değerleri arttıkça Metilen Blue'nun adsorpsiyonu da artmıştır. Bu artışı negatif yüklü yüzeylerle katyonik özellikteki boyaların elektrostatik etkileşimi olarak açıklamışlardır. Perlit yüzeyi ile boya bileşiklerinin elektrostatik etkileşim gücünün pH değerleriyle arttığını belirtmişlerdir (Liu vd., 2003).

5.1.1.3 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin başlangıç derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-300 mg/L, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), Cu(II), Ni(II) ve MB için pH sırasıyla 4.0, 6.0, 4.0 olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, 6.0, 4.0, X_o : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirletici derişiminde %99, 100 ve 99 giderim verimi sağlanırken 100 mg/L başlangıç derişiminde Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi %97, 85 ve 100 olarak bulunmuştur. 100 mg/L'den sonra derişim arttıkça giderim verimi özellikle Ni(II) iyonları için düşmeye başlamıştır. 300 mg/L kirletici derişiminde Cu(II) için giderim verimi %97'ye, Ni(II) için %54'e ve MB için %99'a düşmüştür.

Artan derişimle biyosorpsiyon kapasitesinin artması, Akar ve arkadaşları (2009), tarafından yapılan Silika jelle immobilize edilen atıkla Ni(II) giderimi çalışmasında

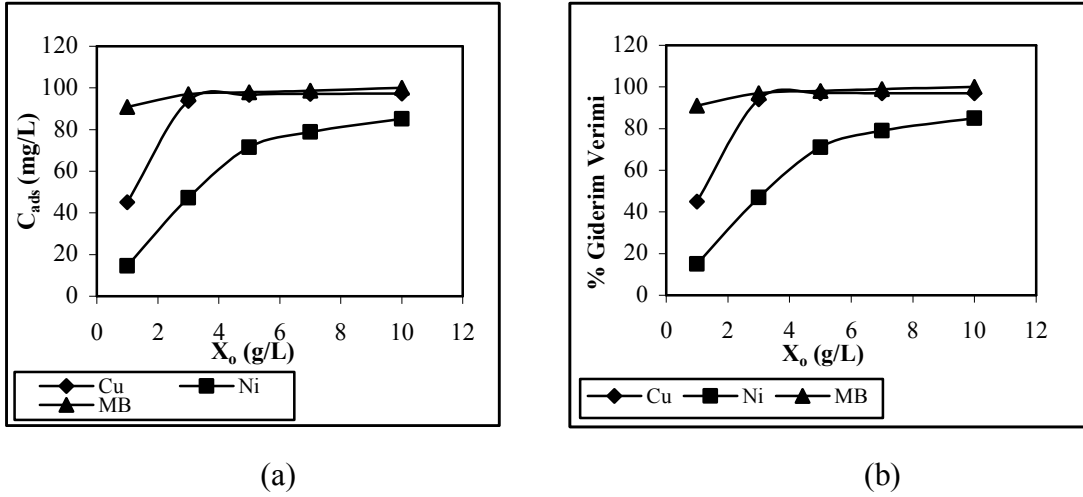
artan başlangıç derişimi ile sürücü gücün artması şeklinde açıklanmıştır. Biyosorpsiyon/adsorpsiyondaki ana sürücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünenin biyosorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır (Erkan, 2008).

Pamukoğlu ve Kargı (2006) tarafından yapılan aktif çamurla Cu(II) giderim çalışmalarında da pH 5.0'da, 1g/L biyosorbent dozajında, 50-400 mg/L başlangıç Cu(II) derişiminde çalışmalar yürütölmüş ve 50-100 mg/L gibi düşük derişimlerde daha düşük biyosorpsiyon kapasitesi (46 ve 84 mg/g), 300-400 mg/L gibi yüksek Cu(II) derişimlerinde ise yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (113 ve 117 mg/g) elde edilmiştir. Bu sebeple, kirletici derişiminin artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin artması literatürdeki sonuçlar ile uyum göstermektedir (Gölnaz vd., 2005; Bektaş ve Kara, 2004).

5.1.1.4 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorbent dozajının (X_0) biyosorpsiyonun kapasitesini etkilediği yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir (Acar ve Eren, 2006; Luo vd., 2006; Ju vd., 2008; Al-Qodah, 2006). Bu amaçla, biyosorbent dozajının (X_0 : 1-10 g/L aralığında) etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB derişiminde, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla optimum pH 4.0, 6.0 ve 4.0'da incelenmiştir. Biyosorplanan kirletici miktarına ($C_{ads}=(C_0-C_d)$) ve giderim verimine karşı çizilen X_0 grafiği Şekil 5.5'de sunulmuştur.

Şekil 5.5 b'de göröldüğü üzere, X_0 : 1 g/L iken Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözültiden giderim verimi sırasıyla % 45, 15, 91 iken X_0 : 10 g/L'de Cu(II), Ni(II) ve MB'nin çözültiden giderim verimi sırasıyla %97, 85 ve 100'e ulaşmıştır. X_0 : 5 g/L'den sonra biyosorbent dozajının artması ile Cu(II) iyonunun çözültiden giderim verimi etkilenmemiştir (%97). Bu nedenle optimum biyosorbent dozajı (X_0); Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; 5, 10, 10 g/L olarak seçilmiştir.



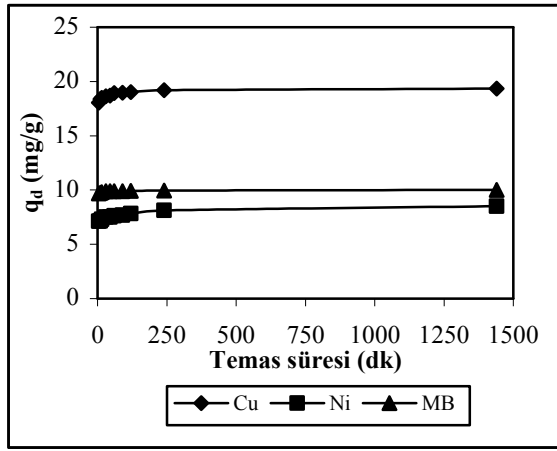
Şekil 5.5 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, 6.0, 4.0, C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Biyosorbent dozajı arttıkça tutulan kirletici miktarının ve dolayısıyla giderim veriminin artması şu şekilde açıklanabilir. Biyosorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, biyosorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Biyosorbentin yüzey özellikleri arasında biyosorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile kirleticinin giderim verimi artış gösterir fakat bu artış orantılı değildir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim verimi sağlanmaktadır (Gürbüz, 2006).

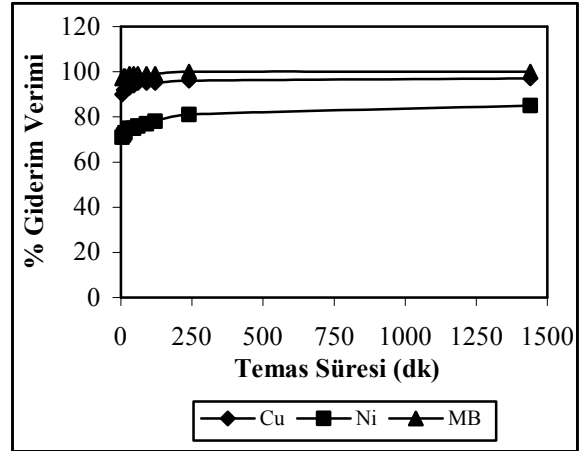
Acar ve Eren (2006) tarafından yapılan çalışmada, şartlandırılmış aktif çamur (ŞAÇ) ile doğal aktif çamur (A.Ç) biyosorbent olarak kullanılmıştır. Biyosorbentlerin derişimi 1-10g/L arasında değiştirilerek yapılan Cu(II) giderimi sonucu ŞAÇ biyosorbenti için 1 g/L ŞAÇ derişiminde %41 Cu(II) giderimi sağlanmıştır. 10 g/L ŞAÇ derişiminde ise %100 Cu(II) giderim verimi sağlanmıştır. A.Ç biyosorbenti kullanılarak yapılan deneylerde ise 1 g/L A.Ç derişiminde %26 Cu(II) giderimi, sağlanırken, 10 g/L A.Ç derişiminde %62 oranında Cu(II) giderimi sağlanmıştır. Araştırmacılar, biyosorbent dozajı ile birlikte biyosorpsiyondaki bu artışı yüzey alanının artışına ve biyosorbent dozajına bağlı olarak daha çok bağlanma alanlarının oluşmasına bağlamışlardır.

5.1.1.5 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.6'da temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.6 a'dan temas süresinin artması ile birim biyosorbent kütesinde biyosorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.7'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon derişimi verilmektedir.

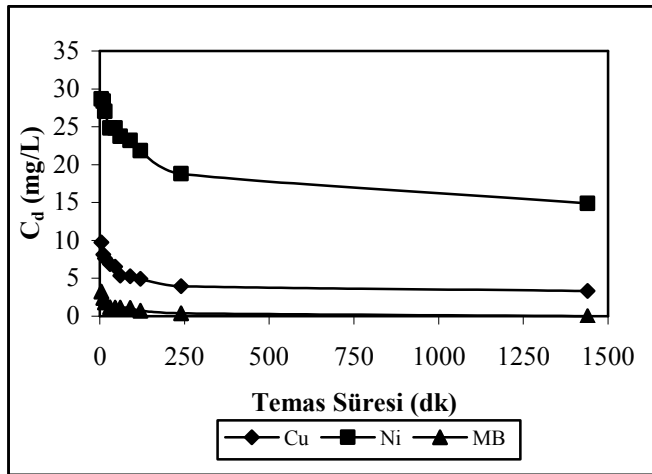


(a)



(b)

Şekil 5.6 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, 6.0, 4.0, X₀: 5, 10, 10 g/L, C₀: 100 mg/L, t: 20°C)

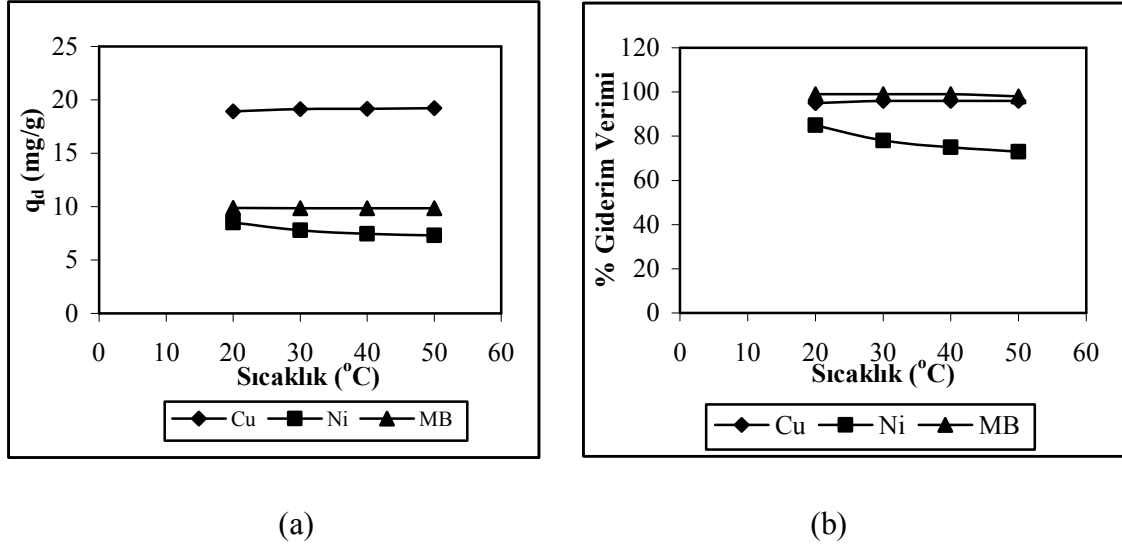


Şekil 5.7 DAÇ'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değışimi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ üzerine biyosorpsiyonu, birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Şekil 5.7'deki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir. DAÇ ile iyonlar temas ettikten sonra Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için sırasıyla, biyosorpsiyonun %92, 72 ve 98'lik kısmı ilk 10 dk tamamlanarak denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar biyosorplanmaya devam etmiş ve biyosorpsiyonun sırasıyla %95 ve %99'luk kısmı Cu(II) için 60 dk, MB için 30 dk'da ve Ni(II) için %81'lik kısmı ilk 240 dk'da tamamlanarak 2. denge basamağı kurulmuştur. Biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde Cu(II) ve MB için sırasıyla 60 ve 30 dk'dan sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayının kayda değer olmadığı görülmektedir. Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonuna bakıldığında ise ilk dakikalardaki kadar hızlı olmasa da prosesin 24 saat boyunca devam ettiği görülmektedir. 24 saat sonunda Ni(II) iyonları için elde edilen q_d değeri 8.51 mg/g, çözeltiden giderim verimi %85'dir. Cu(II) için 60 dk sonra elde edilen q_d değeri 18.93 mg/g iken MB için 30 dk sonunda elde edilen q_d değeri 9.88 mg/g'dır. 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 19.34, 8.51 ve 10 mg/g'dır. Bu nedenle, temas süresi olarak Cu(II) için 60 dk, MB için 30 dk bundan sonraki çalışmalarda göz önünde tutulmuştur.

5.1.1.6 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesine etkisi, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 6.0 ve 4.0'da, 100 mg/L kirletici derişiminde, 60, 1440 ve 30 dk temas süresinde ve X_0 : 5, 10, 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.8'de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 5.8 Sıcaklığın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, 6.0, 4.0, X_0 : 5, 10, 10 g/L, C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 60, 1440, 30 dk)

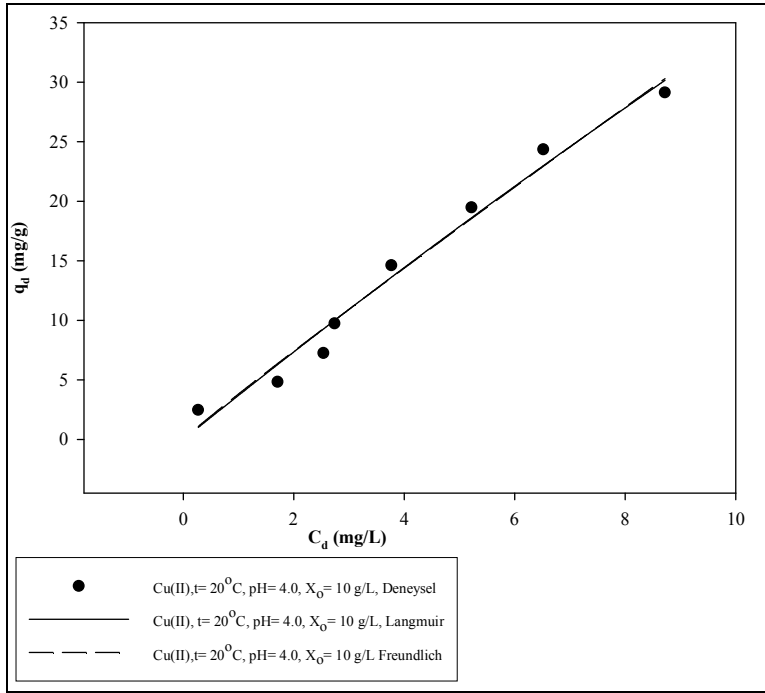
Cu(II) iyonları ile MB boyar maddesine bakıldığında sıcaklık değişimi ile biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminde önemli bir değişiklik görülmemektedir. Sıcaklık değeri 20°C'den 50°C'ye çıktığında giderim verimleri Cu(II) için %95'den %96'ya artmış, MB için %99'dan %98'e düşmüştür. Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda ise 20 °C'de en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi değeri elde edilmiş (8.51 mg/g), sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinde ve giderim veriminde azalma gözlenmiştir. 50 °C'de Ni(II)'in biyosorpsiyon kapasitesi 7.32 mg/g'a, giderim verimi ise %73'e düşmüştür.

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentın biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça, biyosorbentın biyosorplama kapasitesindeki artış ise biyosorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanmaktadır (Chu ve Chen, 2002; Zhou ve Banks, 1993).

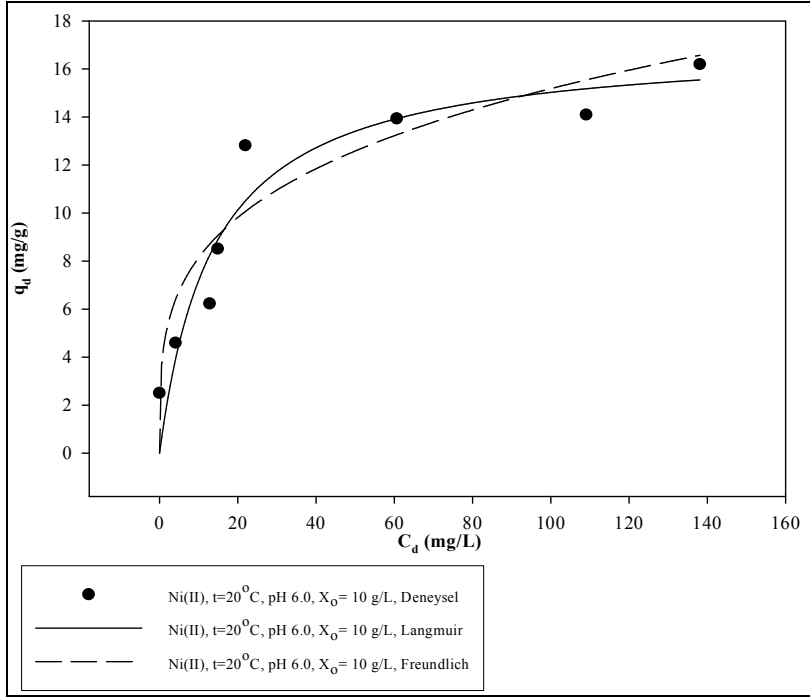
5.1.1.7 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 4.0, 6.0 ve 4.0'da, oda sıcaklığında (20°C) ve farklı başlangıç kirletici derişiminde elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} ve b biyosorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F ve n

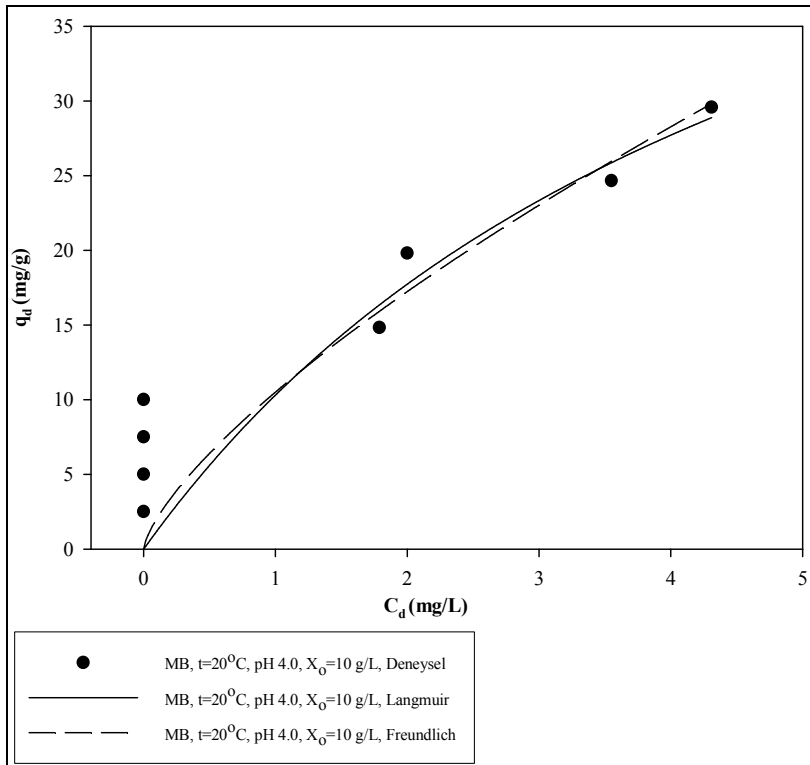
biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ile korelasyon katsayıları Çizelge 5.2’de sunulmuştur. Q_{max} değeri, yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, biyosorbentin birim tarafından biyosorplanan bileşen miktarı (mg/g) diğer bir deyişle DAÇ’nin maksimum biyosorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise, biyosorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbata biyosorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)’dir. k_F değeri biyosorpsiyon kapasitesini (L/g), n değeri ise biyosorpsiyon yoğunluğunu vermektedir. k_F ve n değerlerinin büyük olması, biyosorbentin biyosorpsiyona eğilimli ve biyosorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.



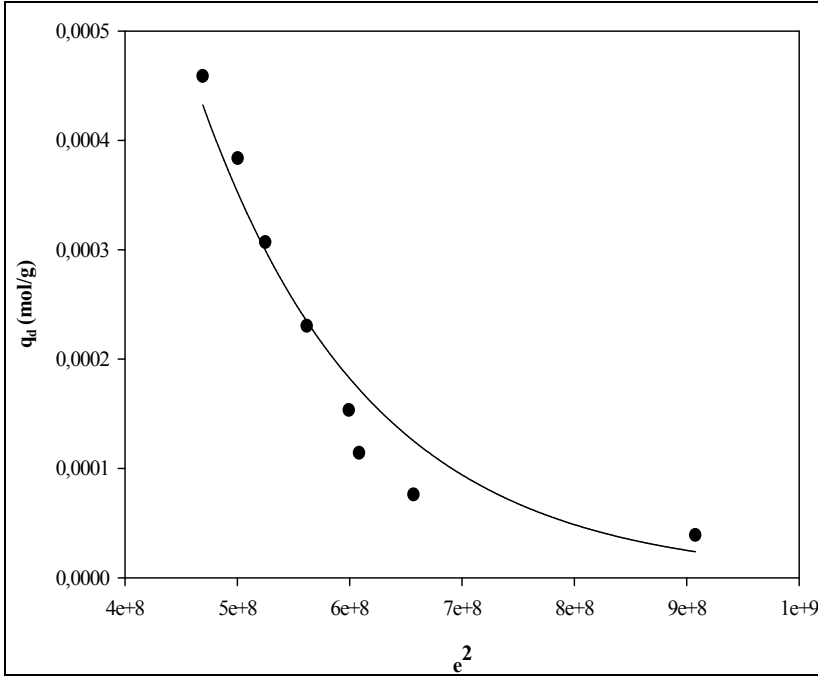
Şekil 5.9 Cu(II) iyonlarının DAÇ’ye biyosorpsiyonu izotermine Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



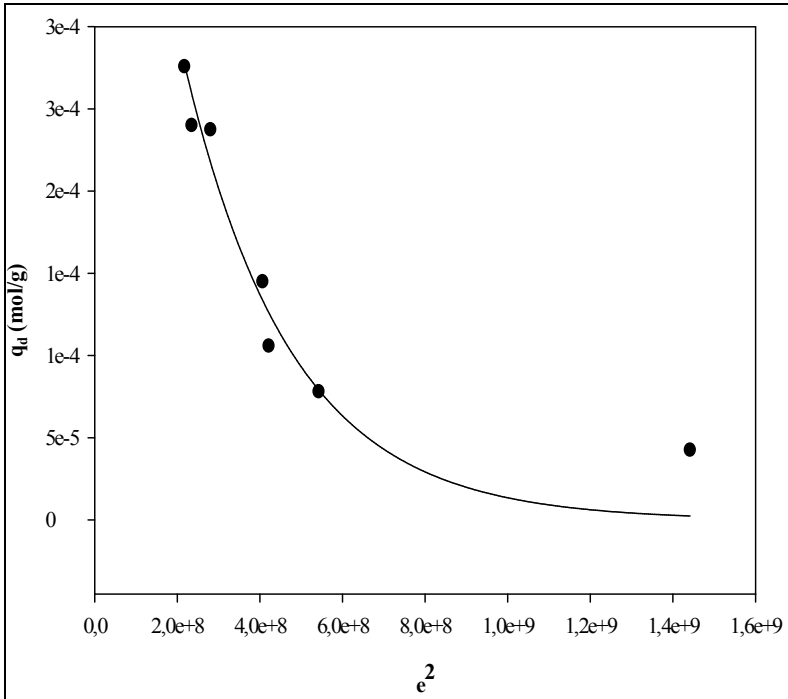
Şekil 5.10 Ni(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



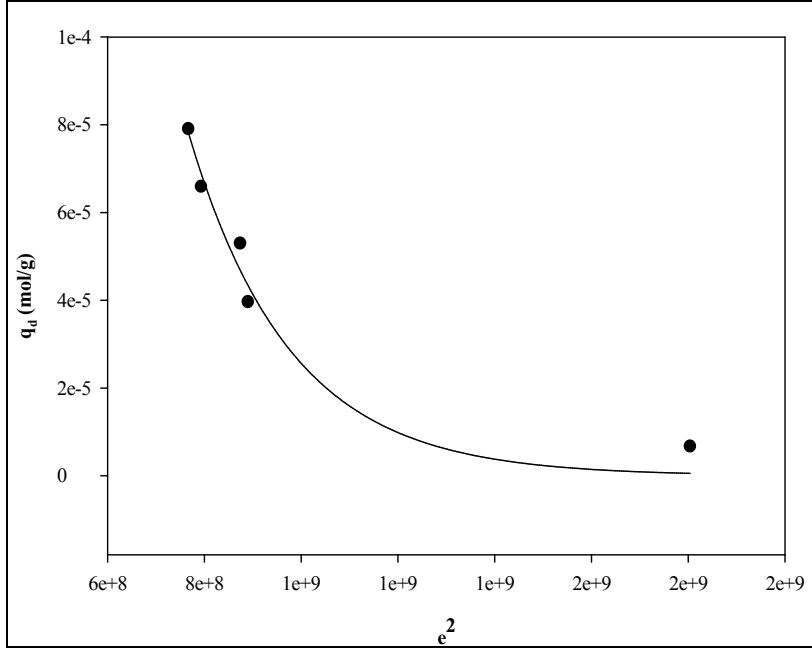
Şekil 5.11 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.12 Cu(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonun D-R modeline uyumu



Şekil 5.13 Ni(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonun D-R modeline uyumu



Şekil 5.14 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonun D-R modeline uyumu

Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayılarına bakıldığında; R^2 değerlerinin her iki izoterm için de yüksek olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonun her iki izoterm de uyum gösterdiği görülmektedir.

Buna benzer sonuçlar Gülnaz ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan kurutulmuş aktif çamur ile Cu(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında da bulunmuştur. Gülnaz ve arkadaşlarının (2005) aktif çamur ile yaptıkları çalışmada, Cu(II)'nin aktif çamura biyosorpsiyonunun her iki izoterm modeline de uyum gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermine her ikisinin de uygulanabilirliğinin, biyosorpsiyonun tek tabakalı ve heterojen yüzeyler altında gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır. Bu nedenle aktif çamurun biyosorpsiyon özellikleri kompleksdir ve birçok mekanizma içerebilmektedir (Aksu, 2001).

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun, kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 5. 2 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	394.33	0.009	0.989	3.82	1.05	0.999	$9.61 \cdot 10^{-3}$	610.23	$6.609 \cdot 10^{-9}$	8.70	0.973
Ni(II)	17.10	0.072	0.949	4.36	3.70	0.964	$6.42 \cdot 10^{-4}$	37.70	$3.861 \cdot 10^{-9}$	11.38	0.970
MB	63.37	0.194	0.838	10.51	1.40	0.998	$3.06 \cdot 10^{-3}$	1144.13	$4.784 \cdot 10^{-9}$	10.22	0.984

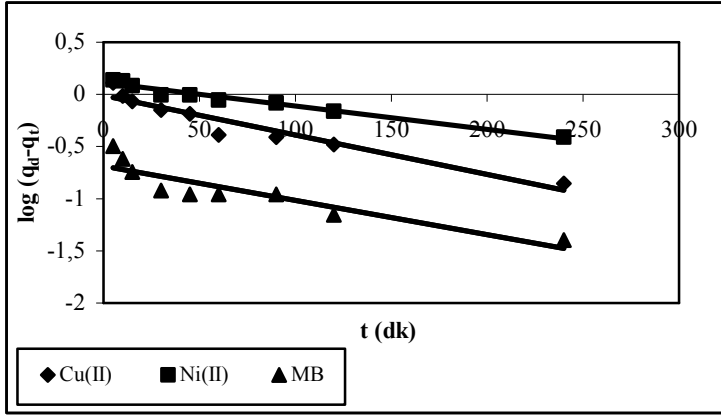
Rao ve Khan (2008), yaptıkları tarım atıkları ile sulu çözeltilerde iki değerlikli metal iyonlarının biyosorpsiyonu çalışmasında, Cu(II) iyonlarının tarım atıkları biyosorbentine biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izotermelerinden hesaplanan E değerleri 8.3-8.7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Rao ve Khan'da proseste kimyasal süreç olan iyon değişiminin etkin olduğunu belirtmişlerdir. Dang ve arkadaşları da (2009), buğday kabuğu ile Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu çalışmasında da Cu(II) biyosorpsiyonunda E değerini 12.9 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Yine aynı şekilde proseste kimyasal süreç olan iyon değişiminin etkin olduğunu belirtmişlerdir.

DAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB için farklı başlangıç konsntrasyonlarında bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri Çizelge E 1.1'de sunulmuştur. Bu değerlere göre, Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür (Doğan ve Alkan, 2003).

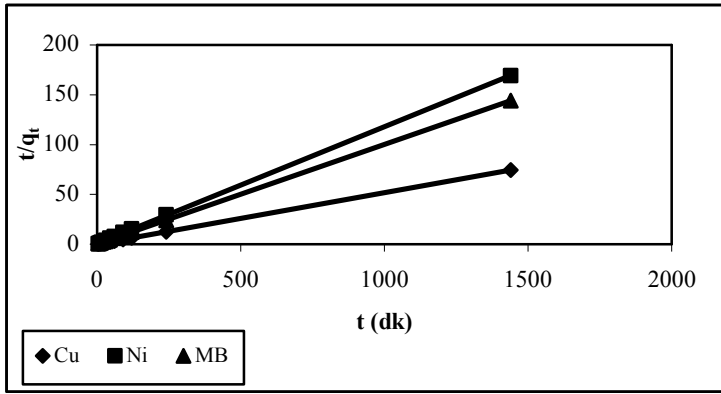
5.1.1.8 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 4.0, 6.0 ve 4.0'da ve oda sıcaklığında (20°C) elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\log(q_d - q_t)$ (Şekil 5.15) ve t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 5.16). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 5.17).

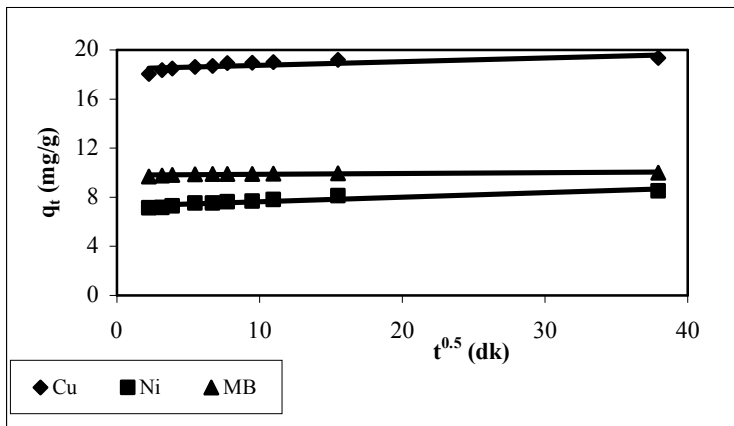
Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen sözde birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) ve dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları ($q_{d,teo}$), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.3'de sunulmuştur.



Şekil 5.15 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.16 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.17 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Çizelge 5.3 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin DAÇ'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model				Tanecek İçi Difüzyon	
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)	h (mg/g.dk)		R^2
Cu(II)	0.01	0.97	0.925	0.04	19.34	14.96	1.000	0.0293
Ni(II)	0.06	1.30	0.968	0.02	8.51	1.46	0.999	0.0377
MB	0.08	0.21	0.822	0.18	10.00	17.70	1.000	0.0660

Şekil 5.17'ye bakıldığında ilk 10 dk içerisinde biyosorbentin yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), 10 dk'dan sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

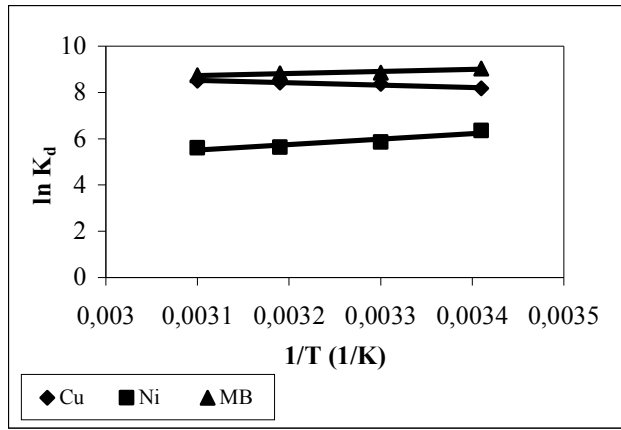
Çizelge 5.3 incelendiğinde sözde birinci derece hız eşitliğinden bulunan teorik q_d ($q_{d,teo}$) değerleriyle deneysel q_d ($q_{d,den}$) değerleri birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda çoğu durumda genellikle sözde birinci derece kinetik model düşük istatistiksel ilişki (korelasyon) ve yüksek hata vermiştir (Ho ve McKay, 1999). Bu durum, sözde birinci derece kinetik modelin kısa sürede dengeye ulaşan sistemler için daha uygun olduğunu göstermektedir. Şencan (2006) tarafından yapılan sulu çözelti ve deri endüstrisi atıksuyundan Cr^{+6} iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyonu çalışmasında da sözde birinci dereceden biyosorpsiyon kinetiğinden elde edilen $q_{d,teo}$ değerleri, $q_{d,den}$ değerlerinden çok farklı çıkmış ve veriler sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetiğine uyum göstermiştir.

Çizelgeden de görüldüğü gibi sözde ikinci derece kinetik model için, teorik q_d değerlerinin deneysel q_d değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. En yüksek k_2 değeri MB'nin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilirken en düşük k_2 değeri ise Ni(II) iyonlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilmiştir.

Gülnaz ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan kurutulmuş aktif çamur ile Cu(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında ve Işık (2008) tarafından yapılan canlı ve ölü karışık kültürle sulu çözeltilerden Ni(II) biyosorpsiyonu çalışmalarında da sözde birinci derece reaksiyon kinetiğine göre sözde ikinci derece kinetik çalışmalarından elde edilen verilerin prosese daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, biyosorbent ile çözünen arasındaki iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999, Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008).

5.1.1.9 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.18'de ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler Çizelge 5.4'de sunulmuştur.



Şekil 5.18 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.4 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R ²
Cu(II)	8.68	0.097	-19.78	0.935
Ni(II)	-19.73	0.015	-24.13	0.869
MB	-7.47	0.049	-21.83	0.902

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

Çizelge 5.4'den görüldüğü üzere Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) olarak bulunmuştur. ΔG 'nin (-) olması biyosorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003, Şahan, 2007).

Biyosorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin (-) olması biyosorpsiyonun ekzotermik, (+) olması ise endotermik olduğuna işaret eder. Yine Çizelge 5.4'e bakıldığında Ni(II) ve MB'nin ΔH değerinin (-) yani ekzotermik olduğu, Cu(II)'nin ΔH değerinin ise (+) yani endotermik olduğu görülmektedir. Bu durumda denge sabiti K_d değerlerine bakıldığında Cu(II)'nin K_d değerleri artan sıcaklıkla artmıştır. Bu durum, artan sıcaklıkla biyosorplanan Cu(II) iyon miktarının da arttığını göstermektedir. Bu durumun tersi de ekzotermik durumlarda söz konusudur. Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin ΔH değerlerinin (-) olması artan sıcaklıkla tutulan Ni(II) iyonları ile MB boyar madde miktarının azalması yani ekzotermik olayın meydana geldiğini düşündürmektedir.

Entropi değişimi (ΔS) değerine bakıldığında ise; ΔS 'in (+) değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Çizelge 5.4'den de görüldüğü üzere

Cu(II), Ni(II) ve MB'nin ΔS değerlerinin (+) olarak bulunması biyosorpsiyonun entropi artışı olduğunu göstermektedir.

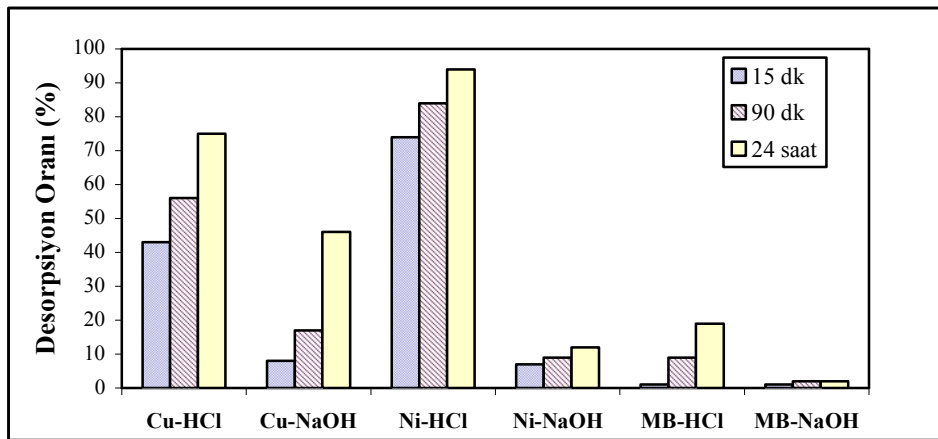
Dursun (2006), ön işlemden geçirilen *A. niger* ile Cu(II) ve Fe(II) iyonlarının biyosorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamik parametrelerinin incelenmesi çalışmasında Cu(II) iyonlarının termodinamik çalışmasında elde ettiği sonuçlara göre ΔH ve ΔS değerlerini (+), ΔG değerini ise (-) bulmuştur. Bu durumu da biyosorpsiyonun endotermik, spontane ve entropi artışı olduğu şeklinde yorumlamışlardır.

Uslu ve Tanyol (2006) ise *Pseudomonas putida* ile Fe(II) ve Cu(II) iyonlarının tekli ve ikili biyosorpsiyonunun denge ve termodinamik çalışmalarında da ΔH ve ΔS değerleri (+), ΔG değeri ise (-) bulunmuştur.

Ghosh ve arkadaşları (2002), kaolinite Metilen Blue'nun adsorpsiyonunun termodinamik çalışmasında da ΔH ve ΔS değerlerini (+), ΔG değerini ise (-) bulmuşlardır. Bunu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve spontane geliştiği şeklinde yorumlamışlardır.

5.1.1.10 Desorpsiyon Çalışması

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi ile biyosorpsiyon işleminde doygunluğa ulaşan DAÇ'ye 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH desorbent çözeltileri kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.19'da, HCl ve NaOH desorbent çözeltileri ile Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin geri kazanımı sunulmuştur.



Şekil 5.19 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

Şekil 5.19'a bakıldığında HCl'in NaOH'e göre daha etkili bir desorbent çözeltisi olduğu görülmektedir. Hammaini ve arkadaşlarının (2007) aktif çamurla ağır metal

biyosorpsiyon ve desorpsiyon karakteristikleri çalışmasında da farklı desorbent çözeltileri ile yapılan desorpsiyon çalışmasında da HCl'in Cu(II) ve Ni(II)'in geri kazanımında diğer desorbent çözeltilerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Cu(II) desorpsiyonunda yaklaşık 10 dakika içerisinde %100'e yakın metal geri kazanımı olduğu belirtilmiştir. Buna da HCl asitinin protonları ile biyomasın aktif alanlarındaki metal katyonları arasındaki iyon değişiminin sebep olduğu öne sürülmüştür. Yu ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada Metilen Blue farklı desorbent çözeltileri (HCl, etanol, farklı oranlarda HCl-etanol karışımı, TiO₂) ile desorbe edilmiştir. En iyi desorpsiyonun HCl-etanol karışımları ile sağlandığı görülmüştür. Bunu da Metilen Blue boyar maddesinin etanolde sudan daha iyi çözünmesine bağlamışlardır.

5.1.1.11 Doğal Aktif Çamurun Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

İkili metal çözeltilerindeki biyosorpsiyonun en önemli yönü, metal iyonlarından birinin biyosorbent tarafından diğer metal iyonuna göre daha öncelikli tercih edilmesidir. Öncelikle tercih edilen metal iyonu biyosorbent tarafından ilk önce tutulmaya başlar (Yan vd., 2010; Tunalı ve Akar, 2006; Pavasant vd., 2006, Aksu ve Dönmez, 2006).

Bu çalışmada da, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. Çalışma, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 4.0'da, 24 saat temas süresinde, 10 g/L biyosorbent dozajında yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi (%) Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 DAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB Seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
DAÇ	91	35	97

DAÇ'nin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu giderim verimlerinden açıkça görülmektedir. Aynı koşullarda, tek bileşenli yapılan çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi sırasıyla %97, 80 ve 100 olarak bulunmuştur.

Genellikle iyonlar arasındaki rekabet, biyosorpsiyon verimini azaltıcı (antagonistik) yöndedir. Bu azalmanın boyutu da iyonlara göre farklılık göstermektedir. Li ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada da Zn(II) giderimine Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) etkisine bakıldığında, biyosorbente bağlanmak için Zn(II) ile rekabet eden ağır metal iyonları sırasıyla Cu(II)>Cd(II)>Ni(II) olarak sıralanmıştır.

5.1.1.12 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisi çalışmasında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 5 g/L, pH 4.0, temas süresi 60 dk, Ni(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 6.0, temas süresi 24 sa, MB için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 4.0, temas süresi 30 dk). Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimleri Çizelge 5.6'da sunulmuştur.

Çizelge 5.6 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	95	85	99
0.01	84	81	91
0.05	83	79	90
0.10	82	66	87
0.50	70	64	96
1.00	60	56	97

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda ağır metallerin ve MB'nin ortamda bulunan NaCl'den olumsuz yönde etkilendikleri, ancak MB'nin ortamdaki NaCl derişimi 0.50-1.00 mol L⁻¹ olacak şekilde arttığında giderim veriminin önemli derecede etkilenmediği görülmektedir.

Doğan ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan fındık kabuğu ile Metilen Blue adsorpsiyonu çalışmasında da ortamdaki tuz derişimi arttıkça Metilen Blue adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Bunu NaCl'nin çözeltide iki zıt etkide bulunmuş olabileceği şeklinde yorumlamışlardır. Bunlardan bir tanesi, boya ve yüzeyin zıt yüklerinin elektrostatik etkileşiminin tuz kafesleri varlığında azalmasıdır. Bu durumda

NaCl derişimi arttıkça boyanın biyosorpsiyonu azalmaktadır. Diğer etkisi ise tuzların protonlaşmayı kolaylaştırması sebebi ile boya moleküllerinin ayrılma derecesinde bir artışa sebep olmalarıdır. Bu son etkinin ortamdaki NaCl derişimi 0.50-1.00 mol/L olduğunda Metilen Blue'nun biyosorpsiyonunda hakim olduğu görülmektedir. Aktif karbon ile Malachite Greenin ve toprak ile BBF'nin adsorpsiyonu çalışmalarında da artan iyonik şiddet ile adsorpsiyonun arttığı görülmüştür (German-Heins ve Flury, 2000; Guo vd., 2003; Doğan vd., 2009).

5.1.1.13 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) ve Ni(II) iyonlar ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunun her iki izoterm de uyum sağladığı ancak Freundlich izoterm modelinin R² (0.999, 0.964, 0.998) değerinin Langmuir izoterm modelinin R² (0.989, 0.949, 0.838) değerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre eşitliği, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{3.82C_d^{0.95}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{4.36C_d^{0.27}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{10.51C_d^{0.71}}$$

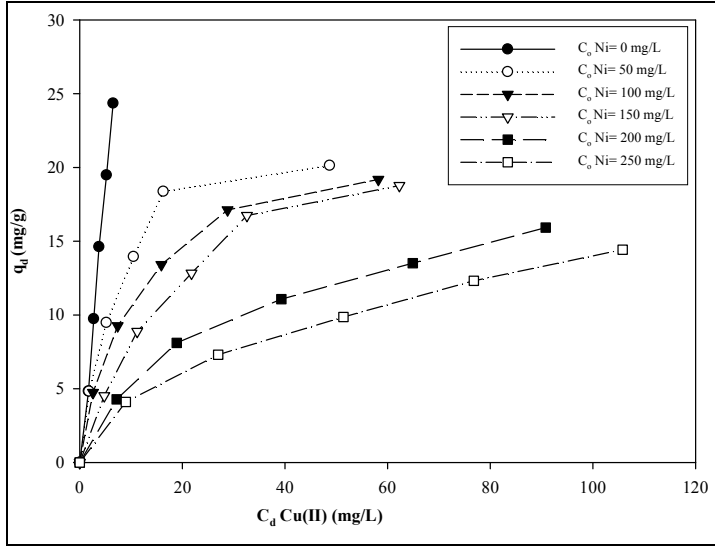
Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 4.0, 6.0, 4.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

5.1.2 Doğal Halde Bulunan Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

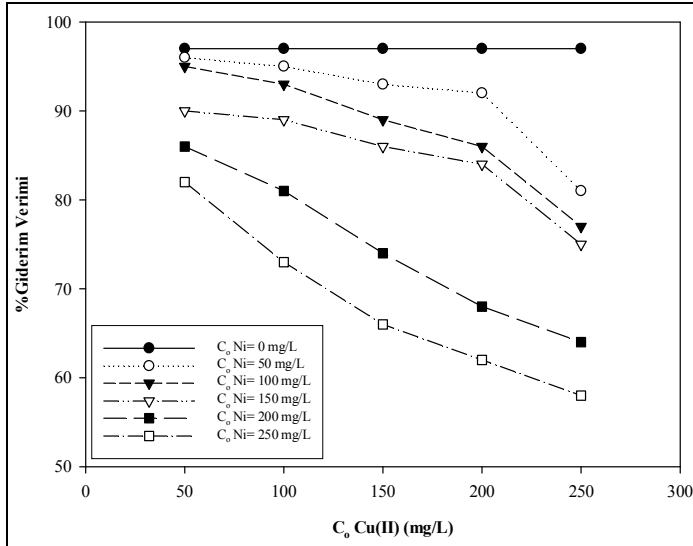
5.1.2.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 24 saat (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon

derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.20 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi ($t: 20^\circ\text{C}$, $X_0: 10 \text{ g/L}$)



Şekil 5.21 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çöeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri ($t: 20^\circ\text{C}$, $X_0: 10 \text{ g/L}$)

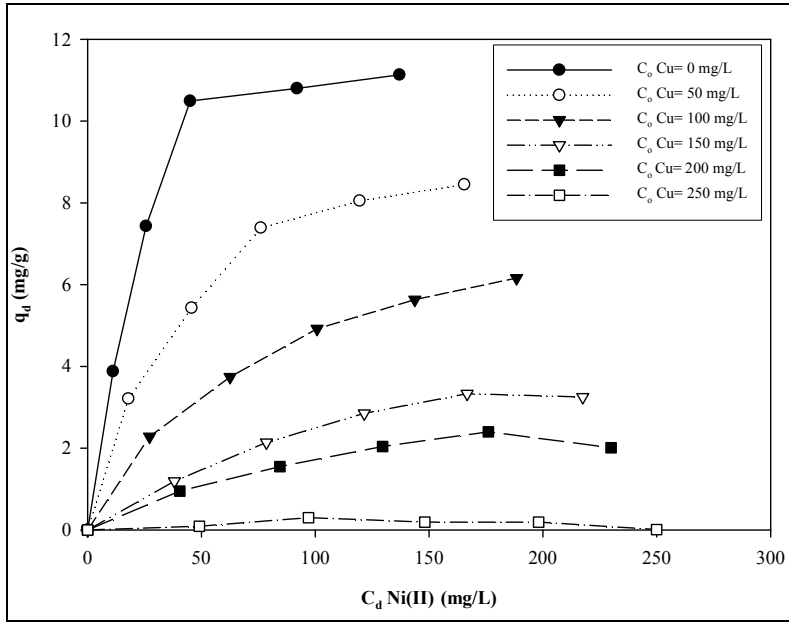
Şekil 5.20'de görüldüğü üzere ortamdaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir.

Şekil 5.21'e bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9,73$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 7.30 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

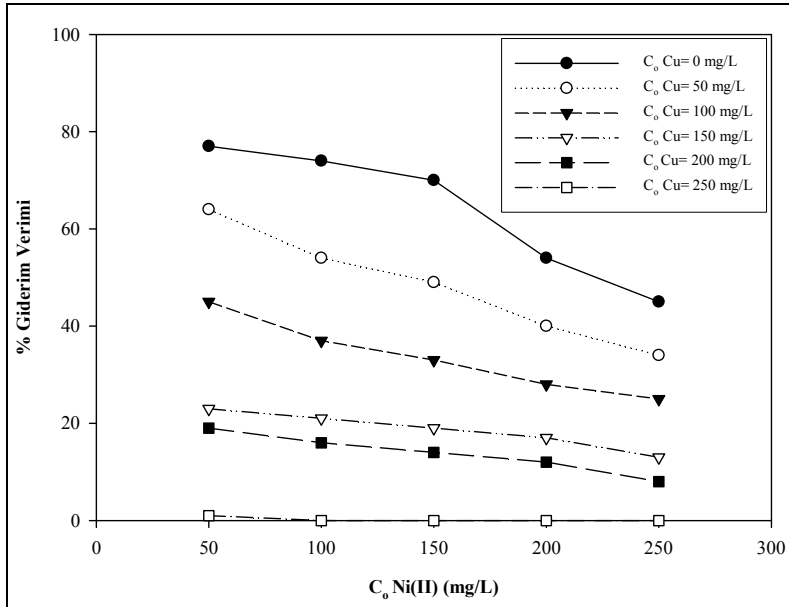
5.1.2.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 24 sa (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'de pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.22'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.23'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 7,43$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 0,30 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.22 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 10 g/L)



Şekil 5.23 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

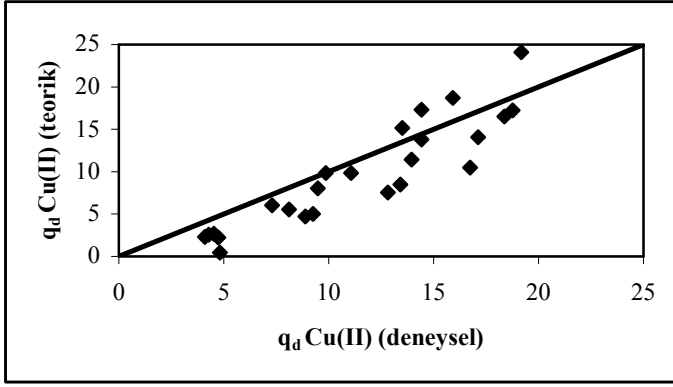
Ayrıca Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarında, Cu(II) iyonları DAÇ tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Cu(II) iyonları tercih edilmiştir.

5.1.2.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

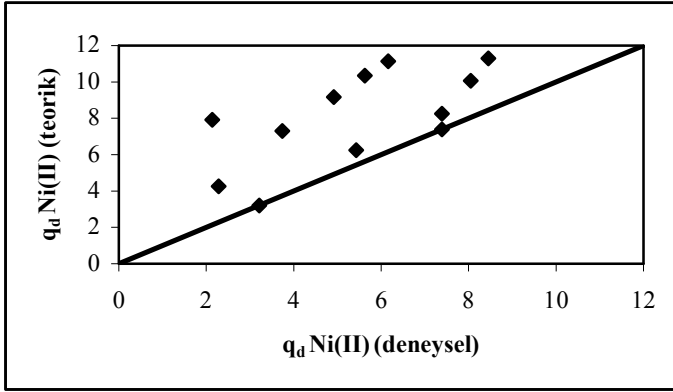
pH 4.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri, bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.7'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.24, 5.25, 5.26 ve 5.27'de sunulmuştur.

Çizelge 5.7 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

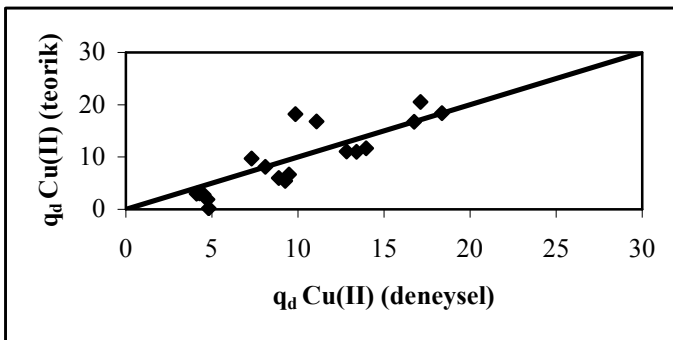
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni(II)
α	0.000292	5.5749
β	0.000254	0.8103
Freundlich Sabitleri		
x	0.2499	-0.1301
y	0.0970	0.4818
z	1.0010	0.0409



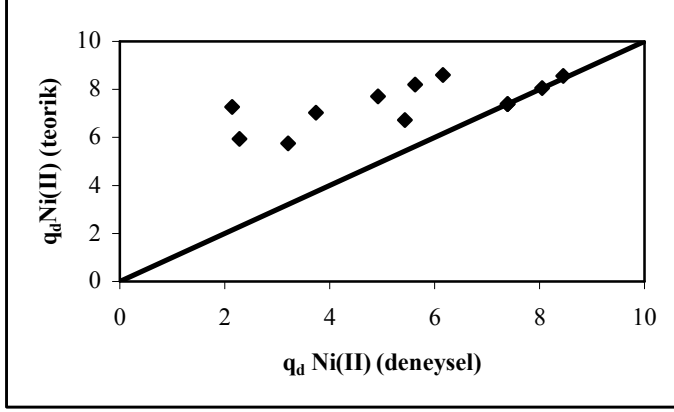
Şekil 5.24 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.25 Ni(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



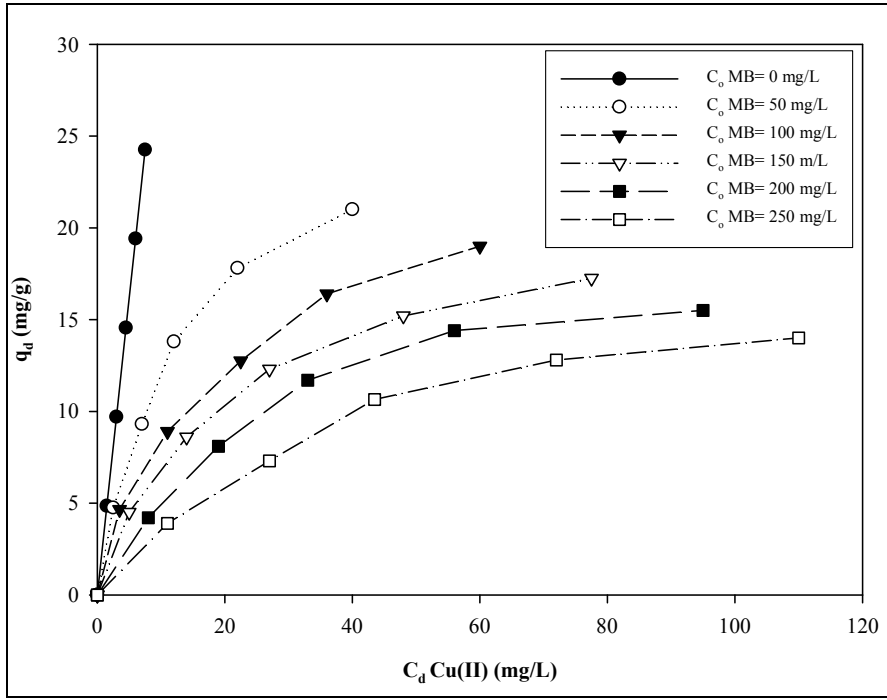
Şekil 5.26 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



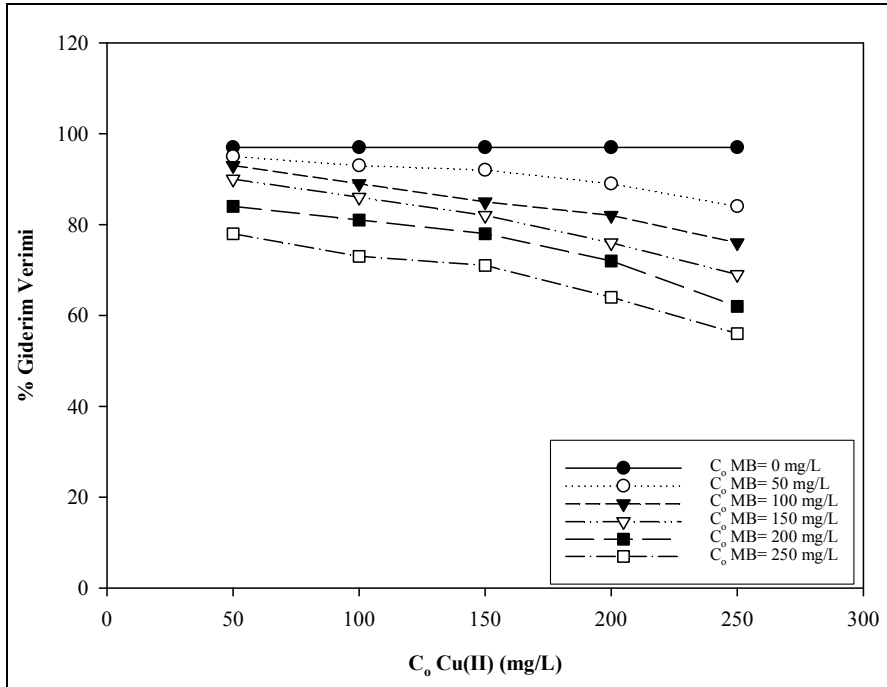
Şekil 5.27 Ni(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.2.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların DAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 60 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C 'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş, Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB boyar maddesi varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.28 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermeleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

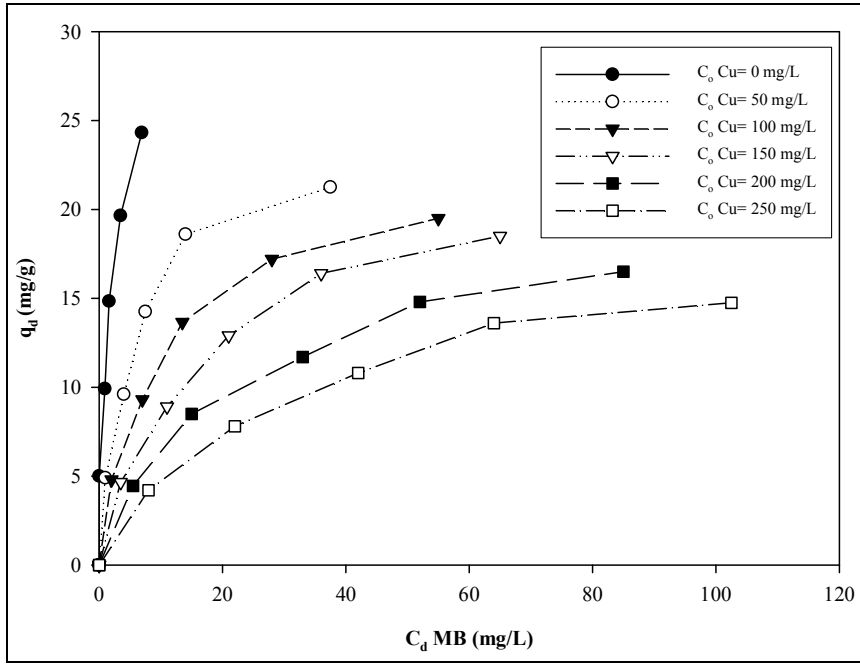


Şekil 5.29 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

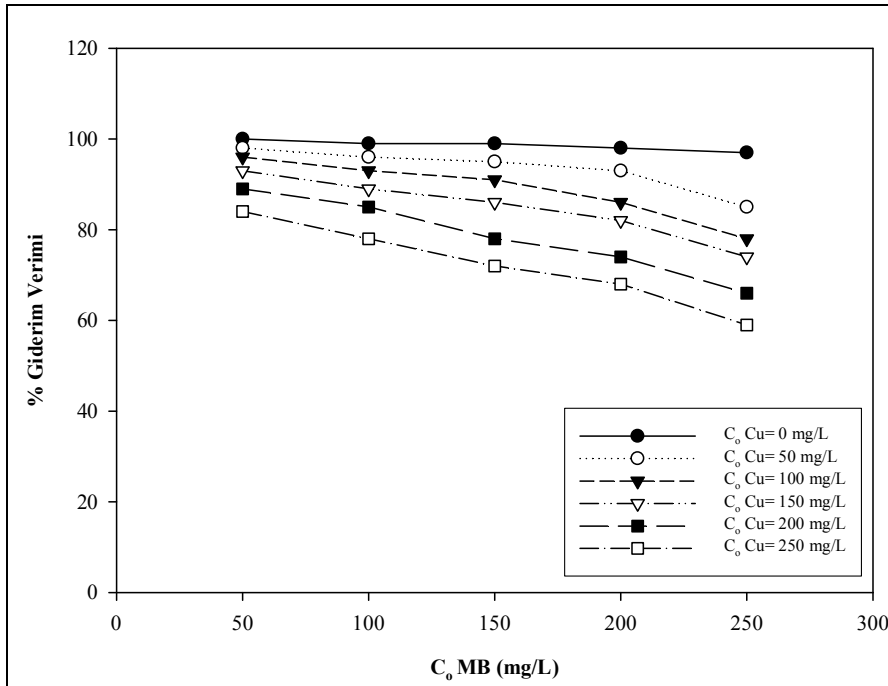
Şekil 5.28'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.29'a bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9,70$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 7.3 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak MB boyar maddesinin, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.2.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 60 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'de, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.30 pH 4.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 10 g/L)



Şekil 5.31 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözülden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Şekil 5.30'da görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı

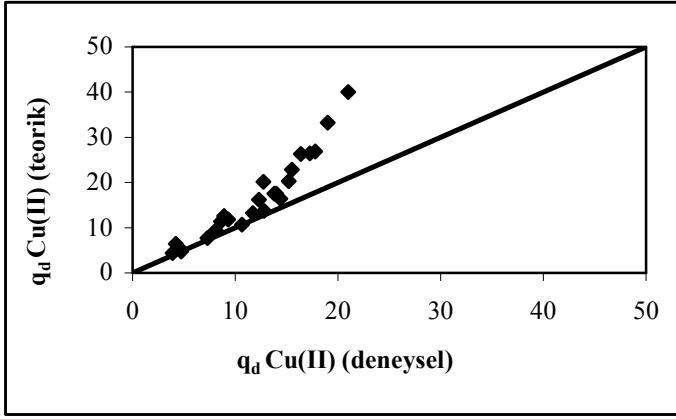
yönde etkilemektedir. Şekil 5.31'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 9.91$ mg/g iken, aynı başlangıç MB derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 7.8 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.2.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

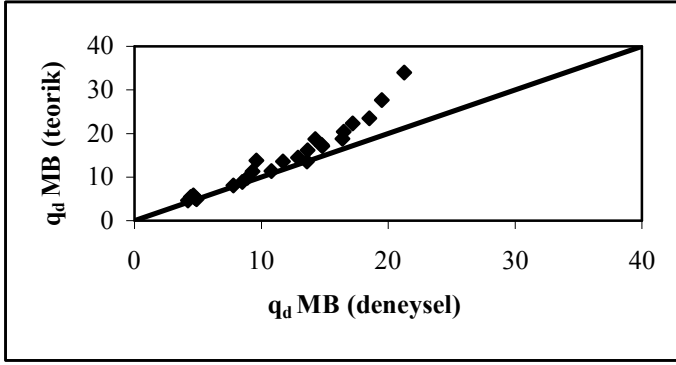
pH 4.0 değerinde, Cu(II)-MB ikili karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.8'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal-boya karışımlarının DAÇ'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.32, 5.33, 5.34 ve 5.35'de sunulmuştur.

Çizelge 5.8 Cu(II)-MB karışımının DAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

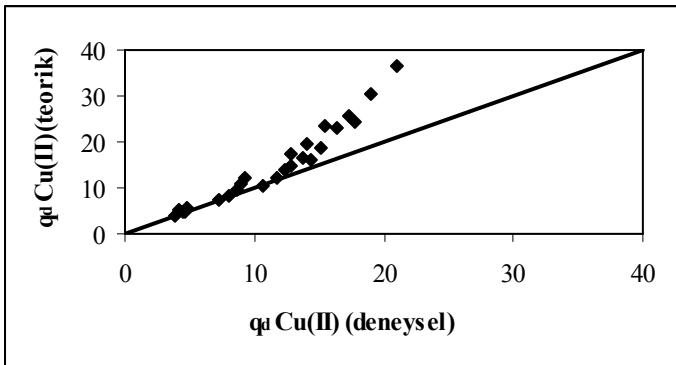
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	MB
α	1.6538	1.1495
β	1.6750	0.0221
Freundlich Sabitleri		
x	0.0573	0.3077
y	0.6473	0.7608
z	0.7520	0.8732



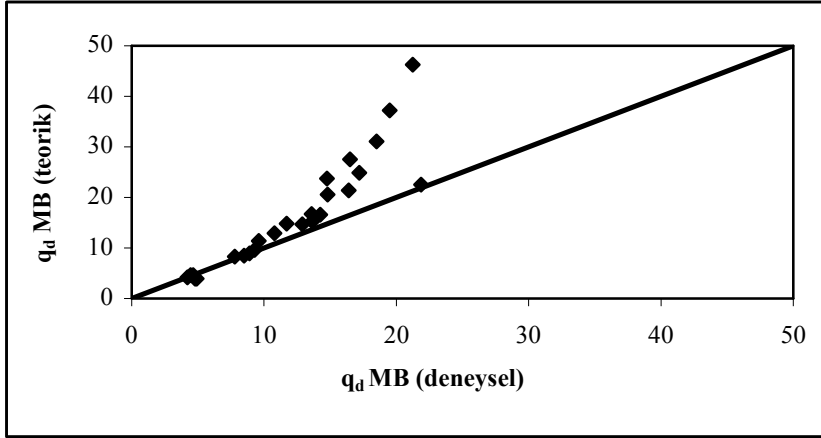
Şekil 5.32 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.33 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.34 Cu(II) iyonunun DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.35 MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.3. Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

5.1.3.1. Aktif Çamurun Ön İşlemden Geçirilme Çalışması

Deneysel çalışmalarda biyosorbent olarak kullanılacak olan aktif çamur Çizelge 4.4'de belirtilen ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemlerden geçirilen aktif çamur, belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmıştır. Ön işlem görmüş aktif çamurlara bağlı olarak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin q_d (mg/g) ve Eşitlik 4.1 ile hesaplanan Δq_d (mg/g) değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir (Jianglong vd., 2001).

Buna göre doğal aktif çamurun giderim verimi de göz önünde tutularak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda en yüksek q_d (mg/g) ($Cu_{(II)}$, $Ni_{(II)}$) ve MB için sırasıyla 19.81, 8.66 ve 10 mg/g) ve Δq_d (mg/g) değerini ($Cu_{(II)}$, $Ni_{(II)}$) ve MB için sırasıyla %2, 2 ve 0) ve giderim verimini ($Cu(II)$, $Ni(II)$) ve MB için sırasıyla %99, 87, 100) sağlayan NaOH ile işlem görmüş aktif çamurun (İAÇ), kesikli sistemlerdeki deneylerde kullanılmasına karar verilmiştir. DAÇ biyosorbenti kullanılarak yapılan kesikli deney sisteminin aynı koşullarında İAÇ biyosorbenti kullanılarak çalışılmıştır. Böylece Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ ve İAÇ biyosorbentlerine biyosorpsiyonu ile DAÇ ve İAÇ biyosorbentlerinin birbiriyle kıyaslanması mümkün olacaktır.

Çizelge 5.9 Ön işlem görmüş aktif çamurların Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasiteleri (Şartlar: Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için sırasıyla, C₀: 100 mg/L, pH:4.0, 6.0, 4.0, X₀: 5.0, 10, 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

		Ön İşlem Yöntemleri														
	DAÇ	Asidik Çözeltiler					Alkali Çözeltiler					Tuz Çözeltileri		Fiziksel Yöntemler		
		Asetik Asit (%10)	Formaldehit (%10)	Etanol (%10)	NaOH	Ticari Deterjan	CaCl ₂	NaCl	Otoklav							
Cu(II)																
Q _d (mg/g)	19.33	12.79	18.12	19.66	19.81	19.52	19.74	19.77	19.04							
ΔQ _d (%)	0	-34.00	-6.00	1	2.00	1.00	2.00	2.00	-1.00							
Ni(II)																
Q _d (mg/g)	8.51	1.67	6.79	6.97	8.66	8.56	8.53	7.94	6.00							
ΔQ _d (%)	0	-80.00	-20.00	-18	2.00	1.00	1.00	-1.00	-29.00							
MB																
Q _d (mg/g)	10	9.94	9.95	9.99	10.00	10.00	10.00	9.97	9.98							
ΔQ _d (%)	0	-0.60	-0.50	-0.1	0.00	0.00	0.00	-0.30	-0.20							

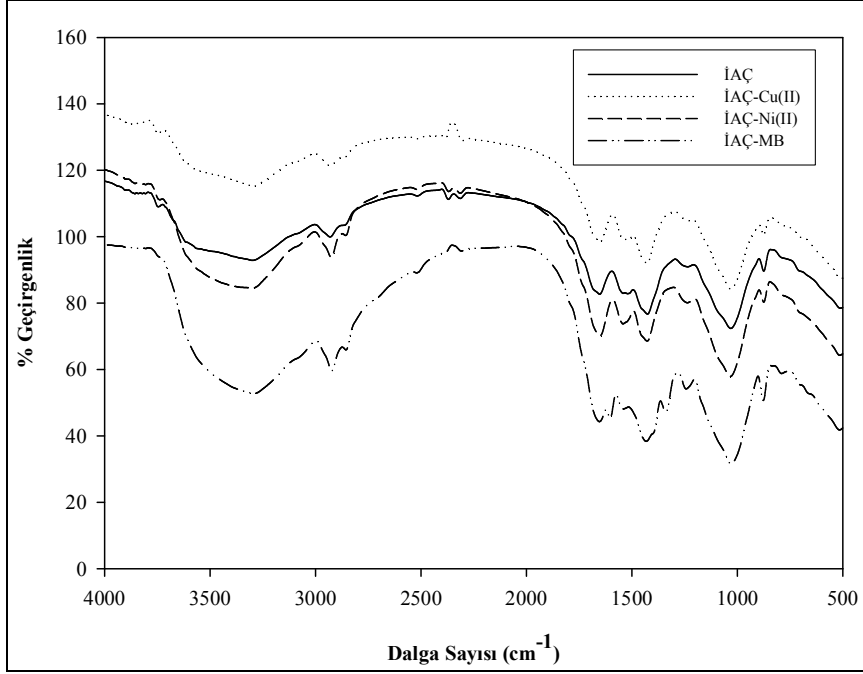
Kapoor ve Viraraghavan (1998) tarafından yapılan *Aspergillus niger*'e ağır metallerin biyosorpsiyonu çalışmasında da yapılan ön işlemler sonunda Cu(II) ve Ni(II) için en iyi q_d (mg/g) değerlerinin NaOH, deterjan ve formaldehit ile işlem görmüş aktif çamur ile sağlandığı belirtilmiştir. Ön işlemin, hücre duvarlarının bileşimlerinin kimyasal modifikasyonuna ya da hücre duvarındaki aktif metal-bağlanma alanlarının iyice yerleşmesine sebep olabileceğini belirtmişlerdir. Huang ve Huang (1996) ise, biyomasın ön işleminden sonra metal biyosorpsiyonundaki artışın sebebini, metal biyosorpsiyonu için yeni bağlanma alanlarının elde edilmesi ve yüzeyin kirliliklerden giderilmesi olarak açıklamışlardır.

Yazıcı ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada da biyomas çeşitli asit (H_2SO_4 , HNO_3 , CH_2O_2), baz (ticari deterjan, NaOH, $NaHCO_3$) ve tuzlarla (NaCl, $CaCl_2$) ön işleme tabi tutulmuş ve en iyi Cu(II) giderim verimi bazlar (deterjan, NaOH, $NaHCO_3$) ile sağlanmıştır. Yazıcı ve arkadaşlarına (2008) göre ön işlemde, H^+ ile Na^+ ya da Ca^{+2} 'nin aktif bağlanma alanlarının geçici bir süre yer değişmesi sağlanmaktadır. Bu yer değiştirme, iyonların büyüklükleri nedeniyle, Cu(II) için olumlu sonuçlar vermektedir. Çünkü Na^+ ya da Ca^{+2} için Cu(II) ile yer değiştirme H^+ ile Cu(II)'nin yer değiştirmesinden daha kolaydır. Bazı araştırmacılar, alkalilerle ön işlemde geçirilmiş olan biyomasın biyosorpsiyon kapasitesini ham biyomas ile karşılaştırdıklarında daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (Chubar vd., 2004; Akar ve Tunali, 2006; İlhan vd., 2004; Southichak vd., 2006).

5.1.3.2 Ön işlemde Geçirilmiş Aktif Çamurun Yapısal Karakterizasyonu

Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin ön işlemde geçirilmiş aktif çamura (İAÇ) biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.36 ve Şekil 5.37'de sunulmuştur.

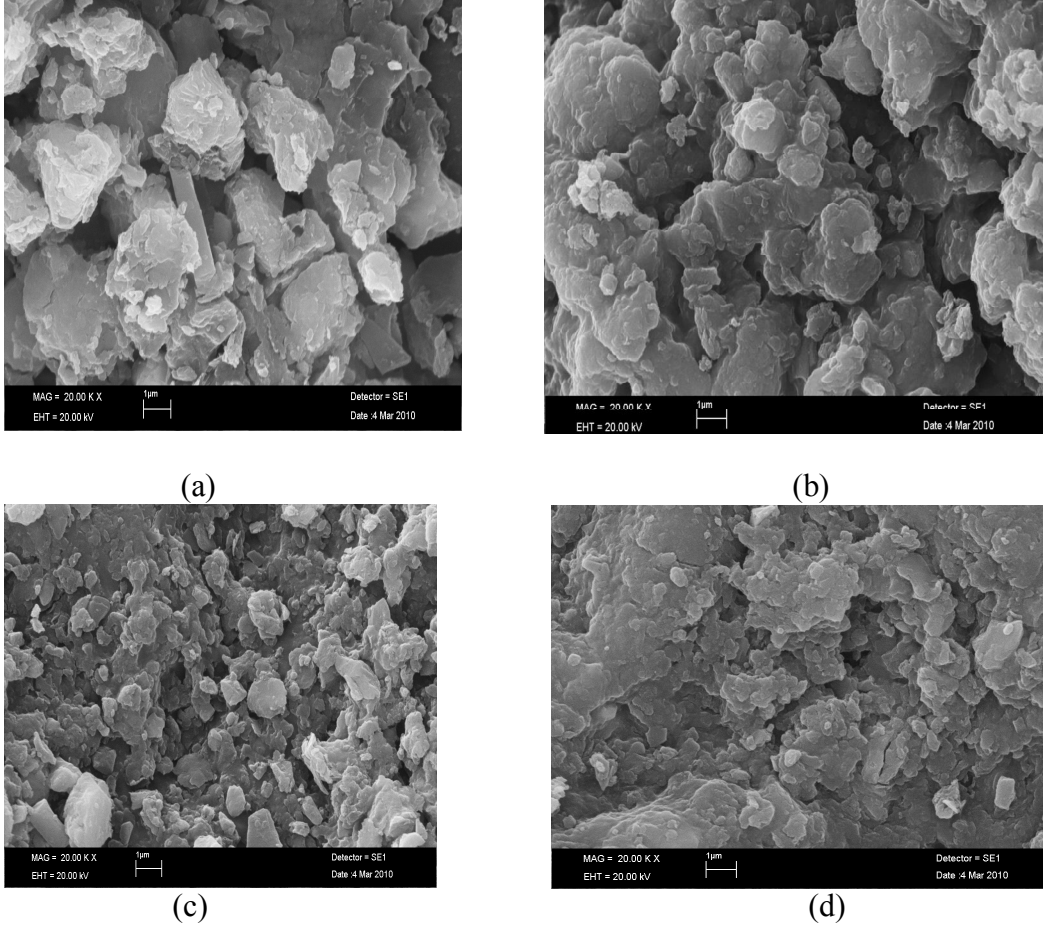
İAÇ'nin biyosorpsiyon öncesi FT-IR spektrumuna bakıldığında; şiddetli karakteristik bandların daha çok proteinlerin ve polisakkaritlerin fonksiyonel grupları olduğu görülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlemlenen ve çamurun biyokimyasal bileşimine uygun olan temel fonksiyonlar Çizelge 5.10'da özetlenmiştir. Buna benzer sonuçlar, Guibaud ve arkadaşları (2003) ile Laurent ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmalarda da elde edilmiştir.



Şekil 5.36 Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

Çizelge 5.10 İAÇ'nin FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar (Guibaud vd., 2003)

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Tipi	Fonksiyonel Tip
3200-3400	OH'ın gerilme titreşimi	Polimerik bileşiklerdeki OH
2930	CH ₂ 'nin asimetric titreşimi	
2845	CH ₂ 'nin simetric titreşimi	
1720	C=O'nun gerilme titreşimi	Karboksilik asit
1640-1660	C=O ve C-N (amit I)'in gerilme titreşimi	Proteinler (peptid bağ)
1550-1560	C-N'in gerilme titreşimi ve N-H (amit II)'nin deformasyon titreşimi	Proteinler (peptid bağ)
1400-1410	C=O'nun gerilme titreşimi ve OH'ın deformasyon titreşimi	Karboksilatlar Alkoller ve fenoller
1240	C=O'nun deformasyon titreşimi ve OH'ın gerilme titreşimi	Karboksilik asitler Fenoller
1130-1160	C-O-C'nin gerilme titreşimi	Polisakkaritler
1040-1070	OH'ın gerilme titreşimi	
<1000	Parmak izi	Fosfat ya da sülfür fonk. grupları



Şekil 5.37 İAÇ'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri

Guibaud ve arkadaşlarına göre (2003), aktif çamurun fonksiyonel karakteristikleri hücre dışı polimer bileşiklerinden oluşmaktadır ve toplam kuru ağırlığın %60-75'ini oluşturan organik fraksiyonun sadece %2-20'si biyomas hücresidir (Frolund vd., 1996; Wilen vd. 2003; Laurent vd., 2009).

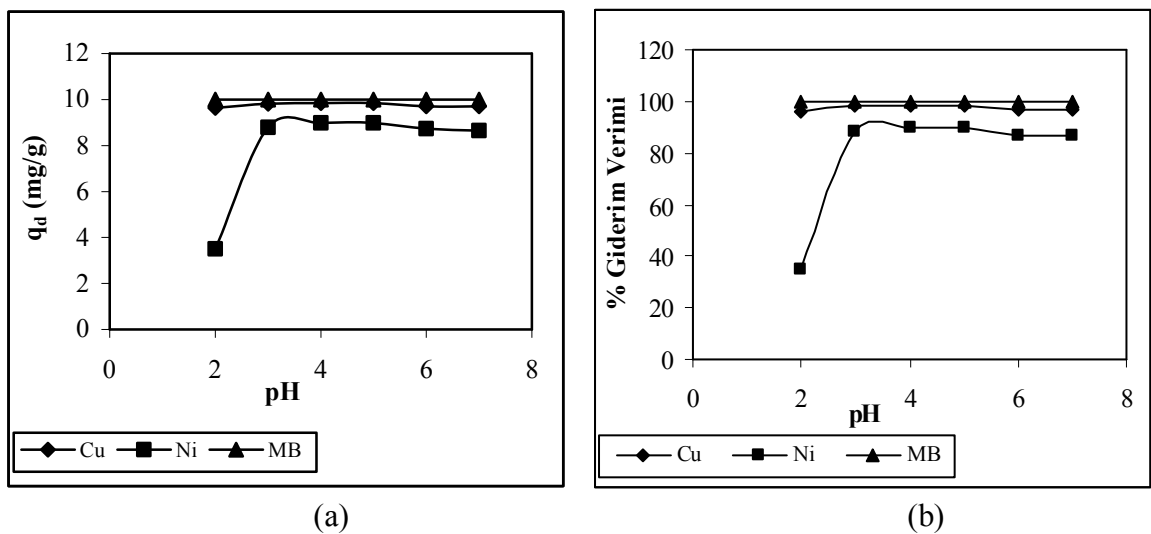
Bu fonksiyonel gruplar protonlar ya da katyonlarla (ağır metaller gibi) etkileşebilirler. Şekil 5.1 ile Şekil 5.36 kıyaslandığında, işlem görmüş (İAÇ) ya da işlem görmemiş aktif çamurun (DAÇ) her ikisinin FT-IR spektrumundan da görüldüğü üzere ön işlem sonucunda aktif çamurdaki kimyasal gruplar önemli kimyasal değişikliğe uğramamıştır. Laurent ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada da işlem görmüş ya da görmemiş aktif çamurun her ikisinin de FT-IR spektrumunda da benzer sonuçlar bulunmuştur. Proteinlerin, yağların, polimerik bileşiklerin ve karboksilik asit gruplarının karakteristik bantları İAÇ'nin FT-IR spektrumunda da gözlenmiştir. İAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile biyosorpsiyondan sonraki FT-IR spektrumlarına bakıldığında ise; FT-IR spektrumunda gözlenen pik deformasyonları

biyosorpsiyon için kanıt olarak değerlendirilebilir. İAÇ-MB'nin FT-IR spektrumunda 3200-3400 cm^{-1} bandı O-H gerilmelerinde, 2930 cm^{-1} CH_2 'nin simetrik titreşiminde ve 1651-1420 cm^{-1} bandında, proteinlerin peptid bağları COO, C=O ve C-N (amit I)'in gerilme titreşimlerinde değişimler görülmektedir.

İAÇ'nin SEM görüntülerine bakıldığında ise İAÇ'nin gözenekli ve düzensiz bir yapıya sahip olduğu, çamur yüzeyinde pek çok küçük gözenek ve fazla miktarda büyük boşlukların bulunduğu görülmektedir. İAÇ'nin dış yüzeyindeki bu gözenekler ve boşluklar biyosorbentın etkinliği için önemlidir. Bu gözenekler biyosorbentın biyosorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. İAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaştıktan sonraki SEM görüntülerinde ise gözeneklerin ve boşlukların dolduğu, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye tutunduğu görülmektedir.

5.1.3.3 pH'nın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

pH'nın, biyosorpsiyon proseslerinin kontrolünde en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. İAÇ biyosorbentine Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici madde derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir. İAÇ biyosorbenti için elde edilen sonuçlar Şekil 5.38'de verilmiştir.



Şekil 5.38 pH'nın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100 mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Şekilden de görüldüğü gibi bu biyosorbent için en yüksek dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarı pH 4.0'da sırasıyla 9.84, 8.98 ve 10 mg/g olarak bulunmuştur. Bu nedenle çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 4.0 değeri kullanılacaktır.

pH'nin 2.0 ila 7.0 değerleri arasında Cu(II) ve MB'nin biyosorpsiyon kapasitesi çok fazla değişim göstermemiştir. Şekil 5.38 a' da giderim veriminin Cu(II) için pH 6.0'dan sonra düşmeye başladığı (%98'den %97'ye), Ni(II)'nin maksimum giderim veriminin pH 4.0 ve 5.0'da %90 olduğu görülmektedir. MB'nin ise pH değişiminden etkilenmediği açıkça görülmektedir (tüm pH değerlerinde MB giderim verimi %100'dür).

H⁺ iyonları metallerin kompleksleşmesini etkilemektedir. Çünkü H⁺ iyonları iyon değişim alanları ve pek çok kompleksleşme için büyük bir affiniteye sahiptir. Düşük pH, ortamdaki H⁺ iyonu derişiminin artışına yol açmaktadır ve H⁺ iyonlarının biyosorpsiyonuyla İAÇ'nin yüzeyi (+) yük kazanmaktadır. Bu nedenle İAÇ düşük pH değerlerinde (+) yüklüdür. Böylece İAÇ ile Cu(II) ve Ni(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim azalmaya başlar. Bu nedenle pH<3.0 değerlerinde metal iyonlarının dengedeki biyosorpsiyon kapasiteleri en düşük değerdedir (Cu(II) için 9.63 mg/g, Ni(II) için 3.51 mg/g'dır). Sistemin pH'ı arttıkça (-) yüklü alanların sayısı artmaya, (+) yüklü alanların sayısı ise azalmaya başlamaktadır. Böylece Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonu artmaya başlamaktadır. Biyosorbentin (-) yüklü alanları elektrostatik etkileşim nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda tercih edilmektedir (Acar ve Eren, 2006).

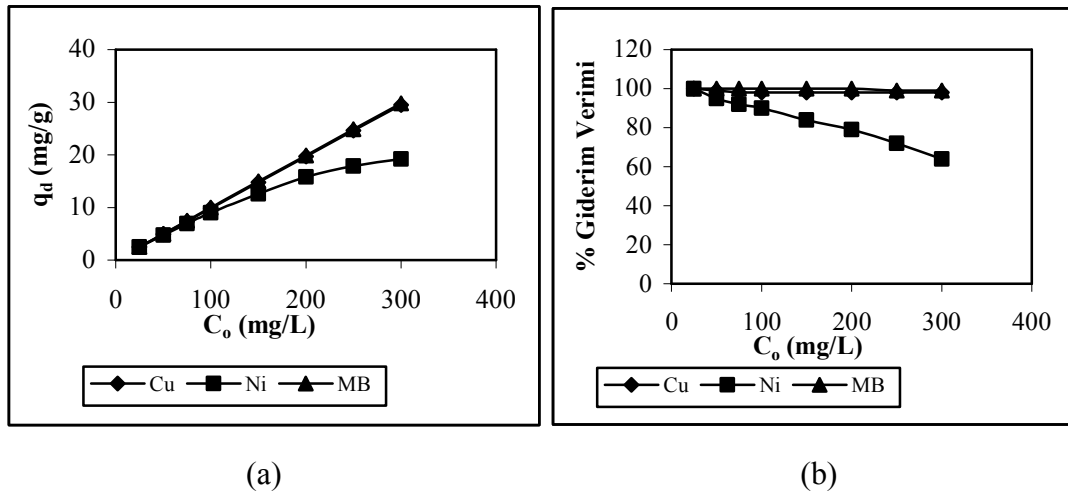
Ayrıca olaya İAÇ'nin izoelektrik noktası açısından bakılırsa; İAÇ için PZC noktası pH_{PZC} 5.19 olarak bulunmuştur. Bu durumda 5.19'un altındaki pH değerlerinde İAÇ biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu, 5.19'un üzerindeki pH değerlerinde ise İAÇ'nin (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbentin negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleksler oluşturduğu düşünülebilir. En iyi verim pH 4.0'da sağlandığına göre bu pH değerinde biyosorpsiyon prosesinde iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu düşünülebilir.

Acar ve Eren (2006) tarafından yapılan aktif çamur ile Cu(II) giderimi çalışmasında da maksimum Cu(II) giderimi, doğal aktif çamur kullanılarak pH 4.0'da %47, aktifleştirilmiş aktif çamur kullanılarak ise pH 5.0'da %92 olarak bulunmuştur.

Benzer sonuçlar, alg biyosorbenti kullanılarak pH 4.5’de, buğday tohumu adsorbent olarak kullanıldığında ise pH 5.0’da bulunmuştur (Nuhoğlu vd., 2002; Basci vd., 2004). Gülnaz ve arkadaşları (2005), A.Ç ile Cu(II) gideriminde en iyi giderim verimini pH 4.0 ve 5.0’da bulmuşlardır. Malkoç ve Nuhoğlu (2006) tarafından yapılan çay fabrikası atığı kullanılarak Ni(II) giderimi çalışmasında da pH 2.0-5.0 değerleri arasında çalışılmış ve pH 5.0 değerinde en iyi giderim verimi sağlanmıştır. pH<3.0 değerlerinde ise H⁺ iyonlarının Ni(II) iyonları ile rekabet ettiği öne sürülmüştür.

5.1.3.4 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin başlangıç derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-300 mg/L, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 4.0 olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.39’da verilmiştir.



Şekil 5.39 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, X_o: 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

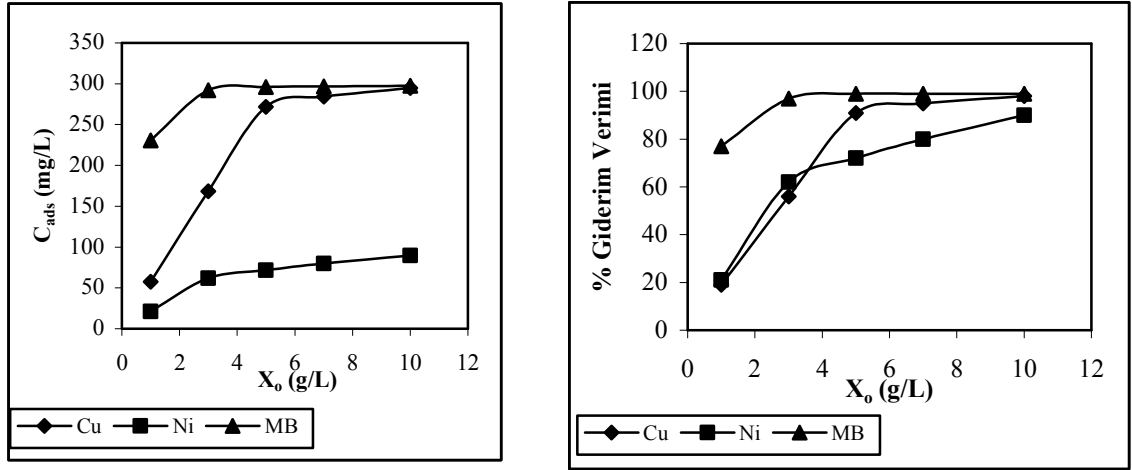
Şekillere bakıldığında, başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan kirletici miktarının da arttığı görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderim verimlerine bakıldığında ise 25 mg/L kirletici derişiminde %100 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi Cu(II) için %98’e, Ni(II) için %64’e ve MB için %99’a düşmüştür. Bu da İAÇ’nin iyi bir giderim verimine sahip olduğunu, biyosorbent olarak yüksek kirletici derişimlerinde dahi kolaylıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için başlangıç kirletici değerleri sırasıyla; 300, 100 ve

300 mg/L olarak alınacaktır. DAÇ ile İAÇ biyosorbentleri kıyaslandığında ise DAÇ kullanılarak yapılan çalışmalarda, 25 mg/L kirletici derişiminde Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderim verimlerine bakıldığında sırasıyla %99, 100, 100'lük bir verim elde edilirken, 300 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi %97, 54 ve 99'dur. İAÇ kullanılarak yapılan çalışmada Cu(II), Ni(II) ve MB için elde edilen q_d (mg/g) değerleri 25 mg/L kirletici derişiminde sırasıyla 2.5, 2.5, 2.5 mg/g iken 300 mg/L kirletici derişiminde ise 29.47, 19.21 ve 29.76 mg/g'dır. DAÇ kullanılarak yapılan çalışmada ise Cu(II), Ni(II) ve MB için elde edilen q_d (mg/g) değerleri 25 mg/L kirletici derişiminde sırasıyla 2.47, 2.5, 2.5 mg/g iken 300 mg/L kirletici derişiminde ise 29.13, 16.19, 29.57 mg/g'dır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında aktif çamurun doğal ya da ön işlemden geçirilmiş halinin biyosorbent kapasitesinde önemli bir farklılığının olmadığı görülmektedir. Aktif çamurun doğal haliyle de oldukça yüksek bir verime sahip olduğu söylenebilir.

Acar ve Eren (2006) tarafından yapılan şartlandırılmış (ŞAÇ) ve doğal aktif çamurla (A.Ç) Cu(II) giderimi çalışmasında, başlangıç Cu(II) derişiminin etkisini belirlemek için 30-150 mg/L aralığında kirletici derişiminde çalışılmıştır. Başlangıç Cu(II) derişimi 30 mg/L'den 150 mg/L'ye arttırıldığında giderim veriminin ŞAÇ biyosorbenti kullanıldığında %96.47'den %43.87'ye, A.Ç biyosorbenti kullanıldığında ise %68.3'den %17.40' düşüğü belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi değerleri ise; ŞAÇ biyosorbenti kullanıldığında 5.79'dan 13.16 mg/g'a, A.Ç biyosorbenti kullanıldığında ise 4.09'dan 5.22 mg/g'a ulaşmıştır. Bu duruma göre, ŞAÇ'nin biyosorpsiyon kapasitesinin A.Ç'ye göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

5.1.3.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorbent dozajının biyosorpsiyonun kapasitesini etkilediği yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir (Otero vd., 2003; Gülnaz vd., 2005; Wang ve Chen, 2006). Bu nedenle, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin ön işlemden geçirilmiş aktif çamura biyosorpsiyonunda, biyosorbent dozajının biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, biyosorbent dozajının (X_0 : 1-10 g/L aralığında) birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve MB miktarına etkisi; 300 mg/L başlangıç Cu(II) iyonu ve MB boyar maddesi ve 100 mg/L Ni(II) iyonu derişiminde optimum pH 4.0'da incelenmiştir (Şekil 5.40).



(a)

(b)

Şekil 5.40 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, C₀: 300, 100, 300 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

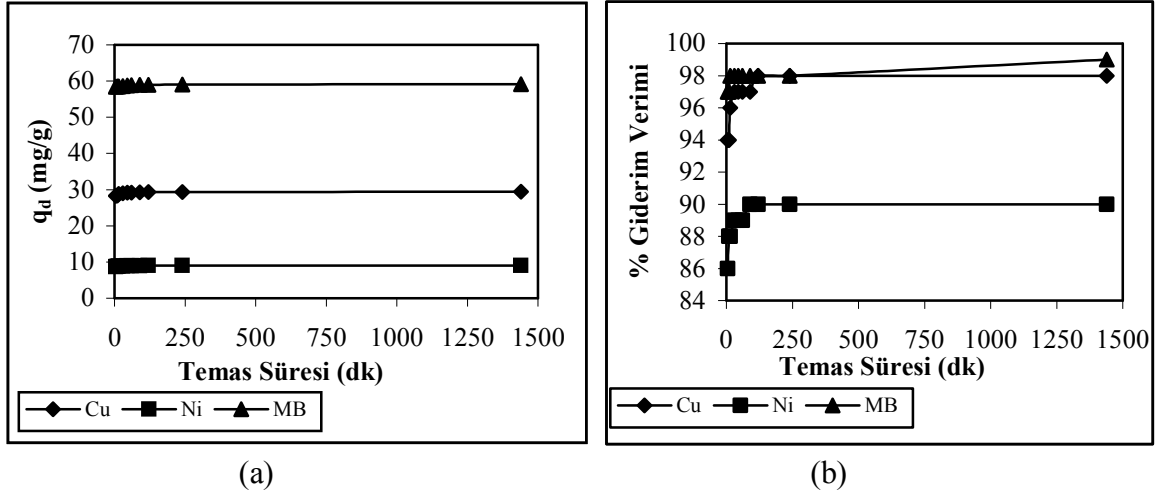
Şekil 5.40 b'den görüldüğü üzere, X₀: 1 g/L iken sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %19, 21 ve 77 iken, X₀: 10 g/L'de ise sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve MB'nin çözeltiden giderim verimi % 98, 90 ve 99'a ulaşmıştır. X₀: 5 g/L'den sonra biyosorbent dozajının artması ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi etkilenmemiştir (% 99). Bu nedenle optimum biyosorbent dozajı (X₀); Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; 10, 10, 5 g/L olarak seçilmiştir.

5.1.3.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

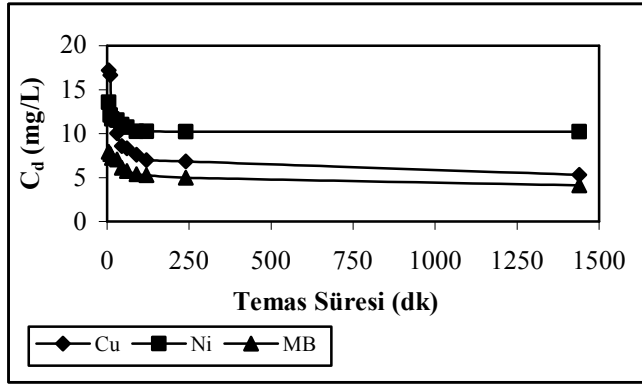
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.41'de temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir.

Şekil 5.41 a'ya bakıldığında biyosorpsiyonun ilk 15-30 dakikada tamamlandığı ve temas süresinin artması ile birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan miktar artışının çok önemli olmadığı görülmektedir. Şekil 5.42'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon derişimi verilmiştir.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ üzerine biyosorpsiyonu, birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Şekil 5.42'deki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır.



Şekil 5.41 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, X_0 : 10, 10, 5 g/L, C_0 : 300, 100, 300 mg/L, t: 20°C)



Şekil 5.42 İAÇ'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, X_0 : 10,10, 5 g/L, C_0 : 300, 100, 300 mg/L, t: 20°C)

Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir. İAÇ ile iyonlar temas ettikten sonra Cu(II) ve Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için ilk 5-10 dk'da sistemde denge kurulmuştur. Biyosorpsiyonun sırasıyla %94, 88 ve 97'lik kısmı ilk 5-10 dk içerisinde tamamlanmıştır. Bu denge basamağının ardından iyonlar biyosorplanmaya devam etmiş ve biyosorpsiyonun %97-98'lik kısmı Cu(II) için 30 dk, MB için 15 dk'da tamamlanmıştır. Biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde 30 ve 15 dk'dan sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayının kayda değer

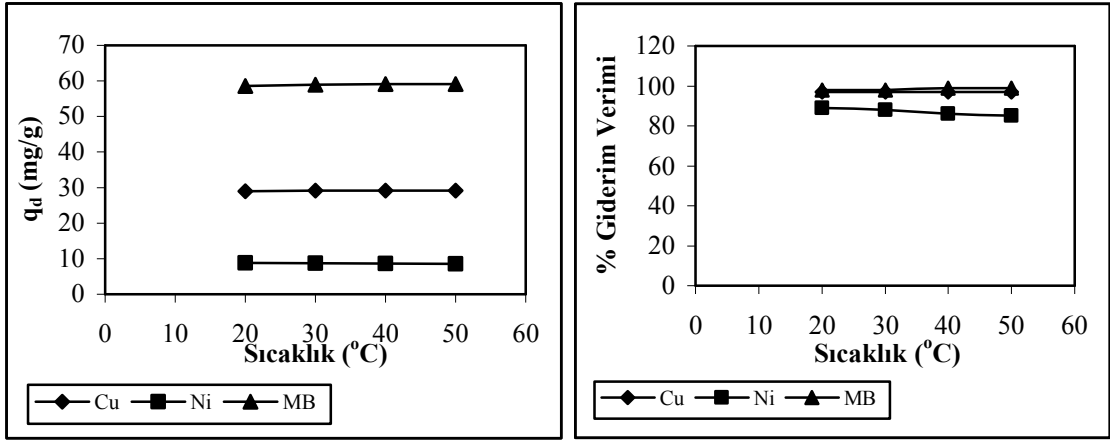
olmadığı görülmektedir. Ni(II) iyonları açısından değerlendirildiğinde ise 2. denge basamağı ilk 30 dk'da %89'luk kısmı tamamlanarak elde edilmiştir. 24 saat boyunca izlendiğinde ise 30 dk'dan sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayının kayda değer olmadığı görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) için 30 dakika sonra elde edilen q_d değerleri 29.00 ve 8.85 mg/g iken MB için 15 dakika sonunda elde edilen q_d değeri 58.55'tir. 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 29.47, 8.98, 59.17 mg/g'dır. Bundan sonraki çalışmalarda temas süresi olarak Cu(II) ve Ni(II) için 30 dk, MB için 15 dk kullanılacaktır.

Akar ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan Ni(II) giderimi çalışmasında temas süresinin etkisine bakıldığında çalışmada ilk 20 dakikadan sonra biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğin olmadığı belirtilmiştir. Bunun sebebi de biyomas üzerindeki başlangıç durumunda fazla sayıda boş alanların mevcut olmasına ve zaman ilerledikçe bu boş alanların doldurulması ile katı ve sıvı fazda bulunan Ni(II) iyonları arasındaki itici güce bağlanmışlardır (Vijayaraghavan, 2008). Örneğin 20 dk Ni(II)'in biyosorpsiyon kapasitesi 55.22 mg/g ise 120 dk'da 54.83 mg/g olarak bulunmuştur. Bu nedenle 20 dk temas süresi olarak seçilmiştir. Temas süresinin kısa olması gerçek atıksu arıtma tesislerine önerilen biyosorpsiyon yöntemlerinin uygulaması için ayrıca bir avantaj sağlayacaktır.

5.1.3.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesine etkisi, sırasıyla; optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0'da, C_0 300, 100, 300 mg/L derişiminde, temas süresi 30, 30 ve 15 dk ve X_0 : 10, 10, 5 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.43'de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında sıcaklık değişiminin biyosorbent kapasitesini ve giderim verimini fazla etkilemediği görülmektedir. Sıcaklık 20°C'den 50°C'ye arttıkça Ni(II) iyonlarının sulu çözüldüden giderim veriminde %4'lük bir azalma meydana gelmiştir. MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda ise sıcaklık arttıkça %1'lik bir değişim meydana gelmiş, biyosorpsiyon kapasitesi 58.55 mg/g'dan, 59.09 mg/g'a yükselmiştir. Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu ise sıcaklıktan etkilenmemiştir.



(a)

(b)

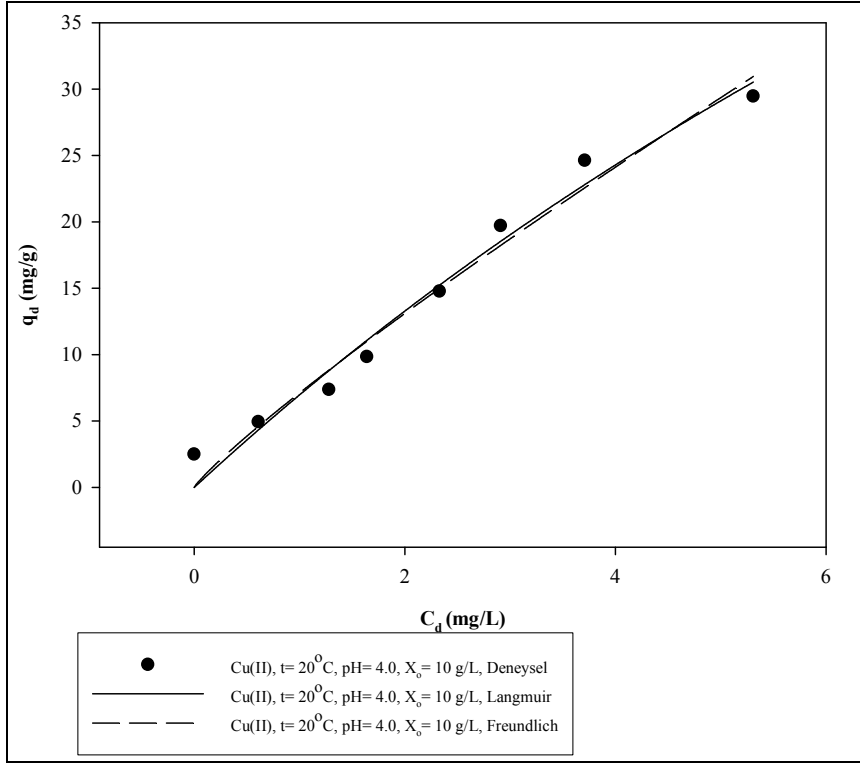
Şekil 5.43 Sıcaklığın etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 4.0, X_0 : 10, 10, 5 g/L, C_0 : 300, 100, 300 mg/L, temas süresi: 30, 30, 15 dk)

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentın biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermlikliği, sıcaklık arttıkça biyosorplama kapasitesindeki artış ise prosesin endotermlikliği ile açıklanabilir.

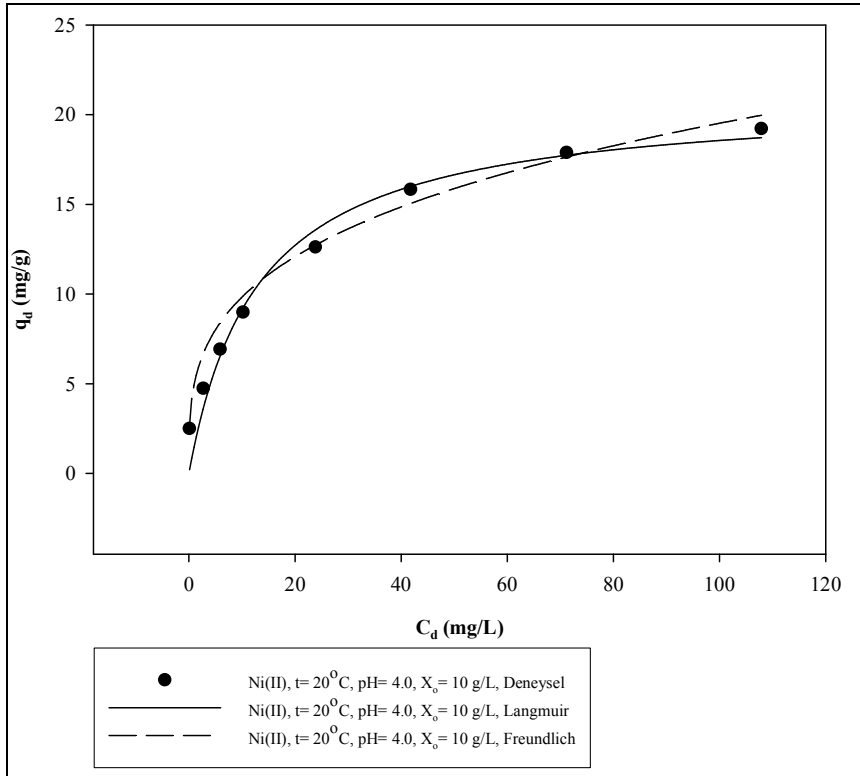
Literatür incelendiğinde bazı çalışmalarda sıcaklık artışıyla metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi artarken (Tsezos, 1984; Aksu, 2002), bazı çalışmalarda da metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasiteleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır (Cruz vd., 2004; Shen ve Duvnjak, 2004; Benguall ve Benissa, 2002).

5.1.3.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

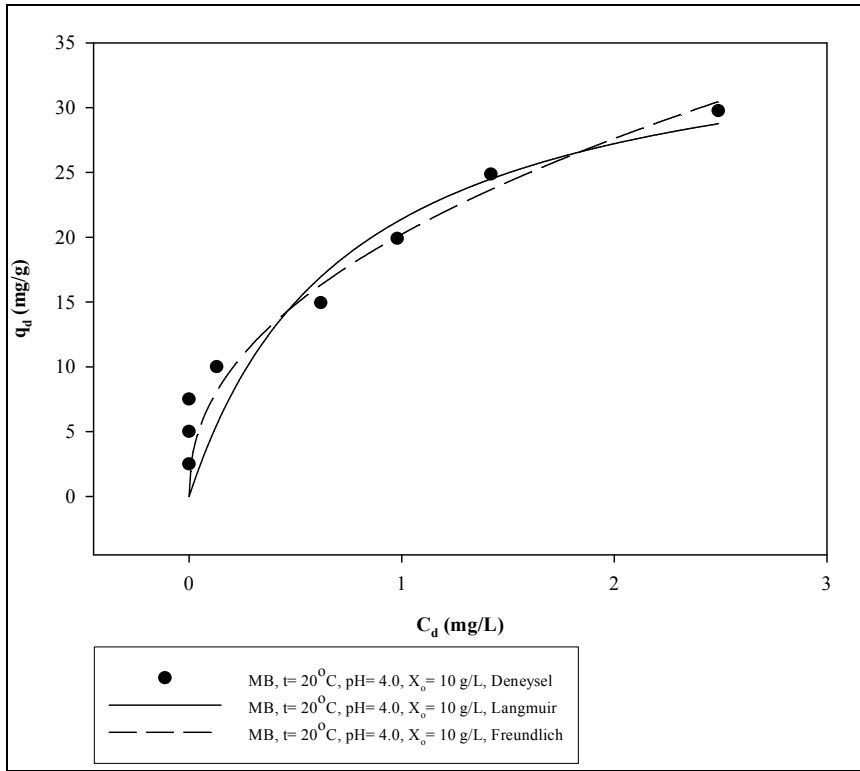
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 4.0'da, oda sıcaklığında (20°C) ve farklı başlangıç kirlenici derişiminde (25-300 mg/L) elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla Şekil 5.44, Şekil 5.45, Şekil 5.46, Şekil 5.47, Şekil 5.48 ve Şekil 5.49'da, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} ve b biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F ve n biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, Adsorpsiyon enerjisi (E) ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.11'de sunulmuştur.



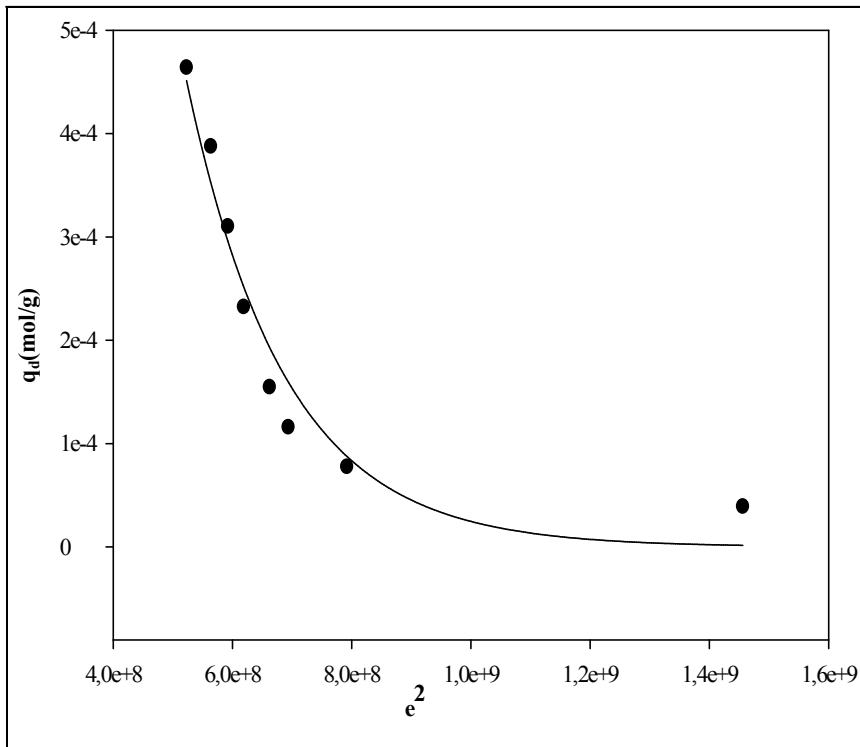
Şekil 5.44 Cu(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



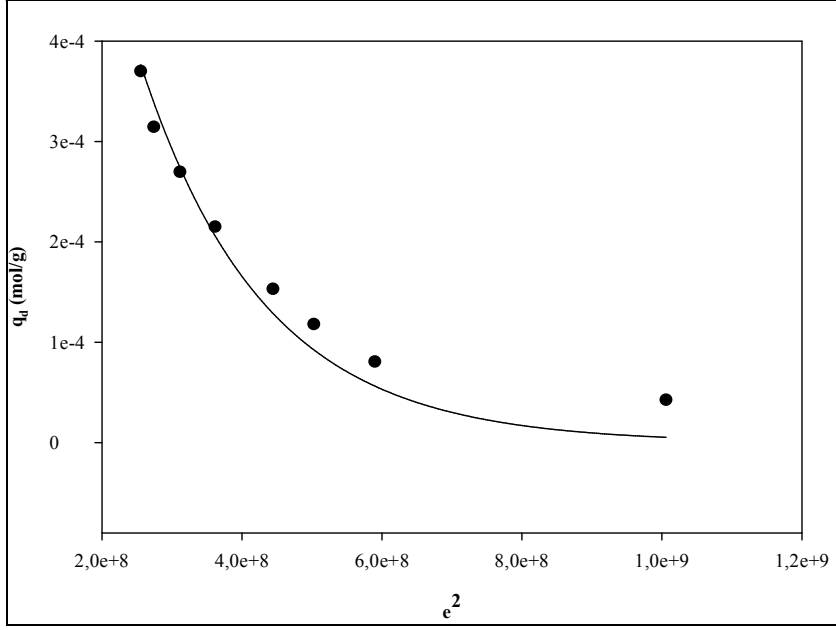
Şekil 5.45 Ni(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



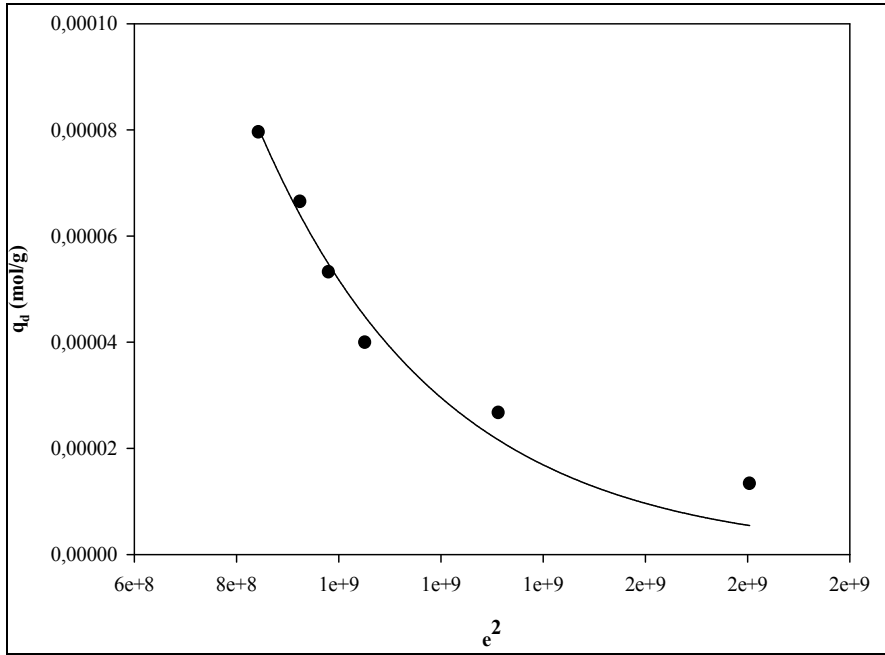
Şekil 5.46 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.47 Cu(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.48 Ni(II) iyonlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.49 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu

Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayılarına bakıldığında; R^2 değerleri her iki izoterm için de yüksektir ve Cu(II), Ni(II) ve MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonu her iki izoterm de uyum göstermektedir.

Çizelge 5.11 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	141.68	0.052	0.988	7.12	1.14	0.986	$1.095 \cdot 10^{-2}$	695.33	$6.096 \cdot 10^{-9}$	9.06	0.979
Ni(II)	20.97	0.077	0.986	4.95	3.35	0.967	$1.609 \cdot 10^{-3}$	94.43	$5.684 \cdot 10^{-9}$	9.38	0.980
MB	37.40	1.338	0.911	20.23	2.23	0.988	$8.506 \cdot 10^{-4}$	318.04	$2.799 \cdot 10^{-9}$	13.37	0.980

Amini ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan NaOH ile ön işlem görmüş *A. niger* ile Ni(II) biyosorpsiyonu çalışmasında da farklı pH değerlerinde (1.3-8.7) yapılan çalışmalar sonunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterminin her ikisine de uyum sağlamış, en iyi izoterm pH 5.0 değerinde bulunmuştur. pH 5.0'da elde edilen Q_{max} değeri 6.80 mg/g, b 0.35 L/mg, k_F 2.94 L/g ve n değeri 2.20 olarak bulunmuştur. Freundlich modelinin, çalışmada çok iyi uyum göstermesi (R^2 0.9798) biyomasın heterojen yüzeyli olmasına bağlanmıştır (Zhou vd., 1998). Bizim İAÇ ile Ni(II) gideriminden elde ettiğimiz Q_{max} değeri ise 20.98 mg/g olarak bulunmuştur. Wang ve arkadaşları (2006)'nın yaptıkları anaerobik çamurla Metilen Blue biyosorpsiyonunda ise pH 2.0'da, 25°C sıcaklıkta elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm verilerinden Q_{max} 21 mg/g olarak bulunmuştur.

Hammamni ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan aktif çamur kullanılarak ağır metal giderimi çalışmasında ise Langmuir izoterminden elde edilen katsayılar ise Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla Q_{max} 0.30 mmol/g, 0.15 mmol/g, b 7.63 L/mmol, 8.80 L/mmol olarak bulunmuştur.

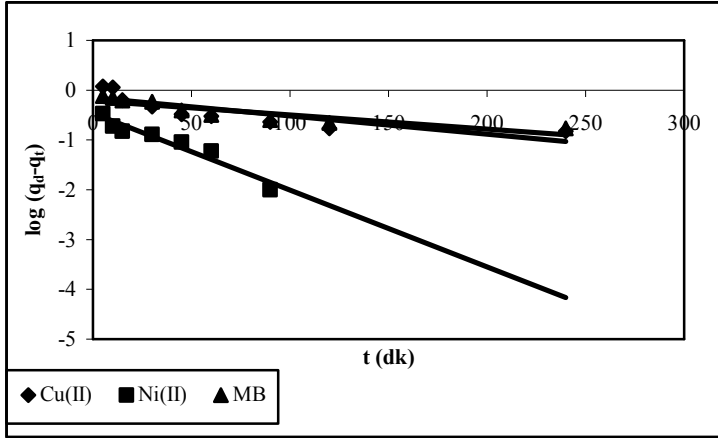
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

İAÇ'nin Cu(II), Ni(II) ve MB için farklı başlangıç konsntrasyonlarında bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri ise E 1.2'de sunulmuştur. Bu değerlere göre, Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür (Stephen vd., 2006).

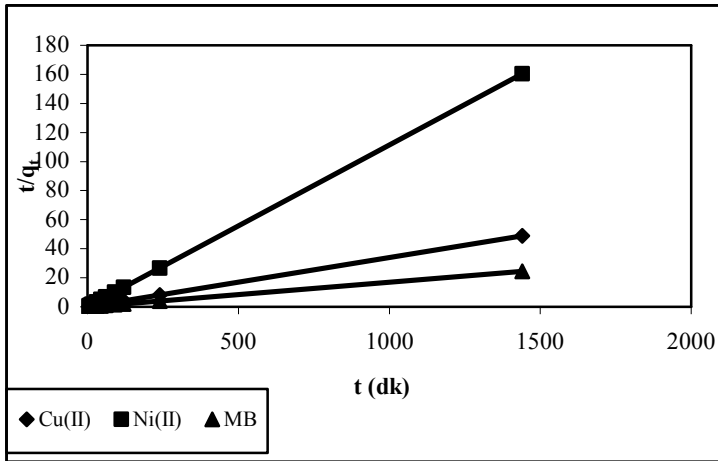
5.1.3.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; pH 4.0'da, X_0 : 10, 10, 5 g/L, C_0 : 300, 100, 300 mg/L ve oda sıcaklığında (20 °C) sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\log(q_a - qt)$ (Şekil 5.50) ve t 'ye karşı t/qt grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.51). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyon için hız sabiti değeri ise $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen qt (mg/g) grafiğinin lineer kısmının eğiminden bulunmuştur (Şekil 5.52). Bu grafiklerin

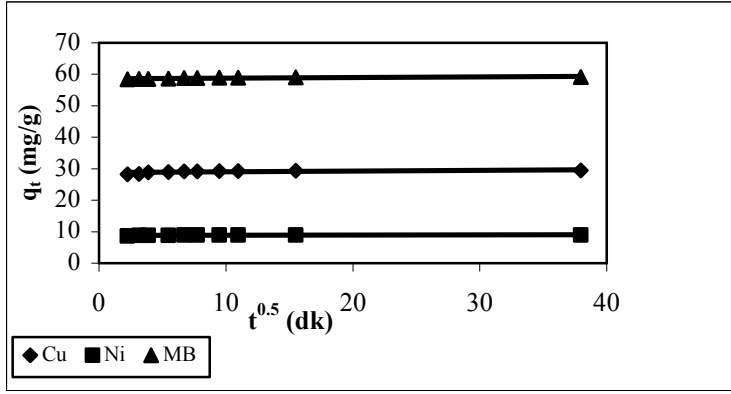
değerlendirilmesiyle elde edilen sözde birinci derece ve sözde ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2), dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları (q_d, teo), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk) ve tanecik içi difüzyon hız sabiti değerleri (k_i) (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.12’de sunulmuştur.



Şekil 5.50 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ’ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.51 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ’ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.52 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Şekil 5.52'ye bakıldığında ilk 10 dk içerisinde biyosorbentin yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), 10 dk'dan sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

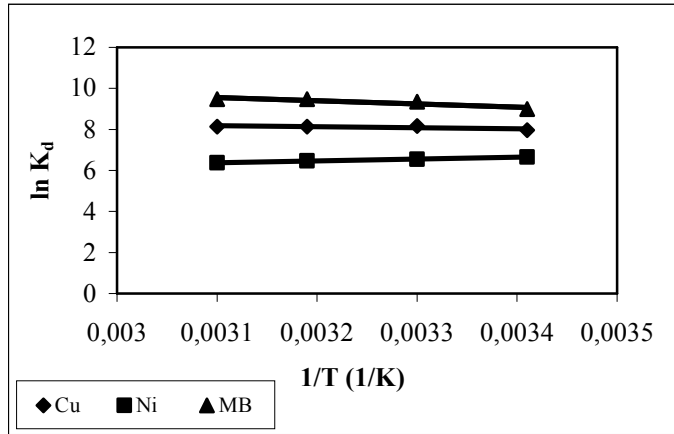
Çizelge 5.12'ye bakıldığında ise Cu(II), Ni(II) ve MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonlarının sözde ikinci derece kinetik modele uyum gösterdiği görülmektedir. En yüksek k_2 değeri Ni(II)'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilirken en düşük k_2 değeri ise MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda elde edilmiştir. Başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), MB boyar maddesi için 185.55mg/g.dk iken Cu(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla; 50.44 ve 36.20 mg/g.dk olarak bulunmuştur. 2. derece biyosorpsiyon kinetiğine göre hız kontrol basamağının iyon değişimi ya da kompleks oluşumu içeren kimyasal bir süreç olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğu öngörülmektedir. Bununla ilgili birçok literatür çalışması mevcuttur (Sun vd., 2008; Gülnaz vd., 2006; Ho ve McKay, 1999; Zafar vd., 2007; Otero vd., 2003; Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008).

Çizelge 5.12 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Tanecek İçi Difüzyon k_i (mg/g.dk ^{0.5})		
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)		h (mg/g.dk)	R^2
Cu(II)	0.0085	0.70	0.687	0.0580	29.49	50.44	1.00	0.0255
Ni(II)	0.0355	0.35	0.933	0.4490	8.98	36.20	1.00	0.0062
MB	0.0067	0.62	0.810	0.0530	59.17	185.55	1.00	0.0195

5.1.3.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.53'de sunulmuştur. Çizelge 5.13'de Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler sunulmuştur.



Şekil 5.53 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.13 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R ²
Cu(II)	3.90	0.08	-19.50	0.489
Ni(II)	-7.20	0.03	-16.00	0.999
MB	12.70	0.10	-22.09	0.817

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

Çizelge 5.13'den görüldüğü üzere Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) bulunmuştur. ΔG 'nin (-) olması biyosorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Zhang vd., 2010). Baig ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları buğday kabuğu ile Ni(II) ve Zn(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında yapılan termodinamik çalışma sonunda ΔG değerlerini (-) olarak bulmuş ve biyosorpsiyonun spontane olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

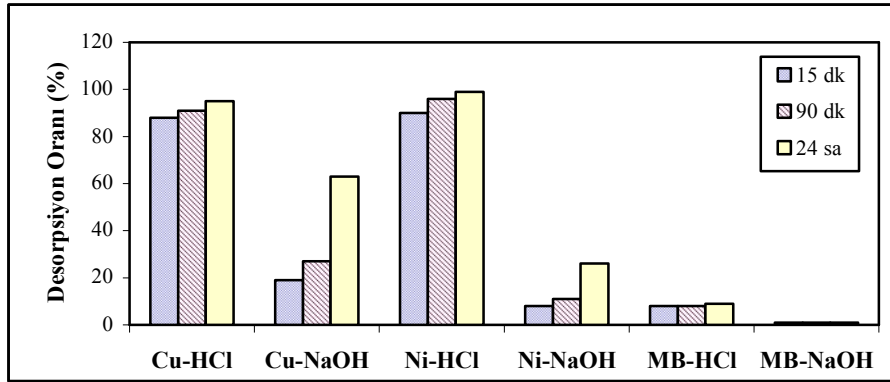
Biyosorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin de (+) olması biyosorpsiyonun endotermik, (-) olması ise ekzotermik olduğuna işaret eder (Şeker vd., 2008; Zhang vd., 2010). Çizelge 5.13'e bakıldığında Ni(II)'nin ΔH değerinin (-) yani biyosorpsiyonun ekzotermik olduğu, Cu(II)'nin ΔH değerinin ise (+) yani biyosorpsiyonun endotermik olduğu görülmektedir.

Entropi değişimi (ΔS) değerine bakıldığında ise bu değerin (+) değeri katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (şeker vd., 2008; Zhang vd., 2010). Çizelge 5.13'den de görüldüğü üzere Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB'nin İAÇ'ye biyosorpsiyonunun entropi artışlı olduğu söylenebilir.

Bouzid ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan atık aktif çamur ile Cu(II) giderimi çalışmasında da 10-40 °C aralığında yapılan termodinamik çalışmalar sonucunda ΔG (-), ΔH (+), ΔS (+) olarak bulunmuştur. Prosesin spontane ve endotermik olduğunu, artan sıcaklıkla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir (Petrucci, 1989). Literatürde pek çok buna benzer çalışmalar mevcuttur (Weng, 2002; Youssef vd., 2004).

5.1.3.11 Desorpsiyon Çalışması

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonu işleminde doğunluğa ulaşan İAÇ'ye 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH desorbent çözeltileri kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır (şekil 5.54).



şekil 5.54 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

Biyosorpsiyon prosesinin ekonomik olması beklendiği için biyosorbentin geri kazanımının sağlanması amacı ile desorpsiyon işlemleri yapılmaktadır (Arami vd., 2005). Bu nedenle literatürde pek çok farklı tipte desorbent çözeltileri ile yapılan çalışmalar mevcuttur (Kawabara ve Yazawa, 1993; Atdor vd., 1995; Ahuja vd., 1999; Zhou vd., 1998; Hammaini vd., 2007). Genelde seçilen desorbent çözeltileri inorganik asit çözeltileri ya da kompleks ajanlardır (Gong vd., 2005; Hashim vd., 2000).

Şekil 5.54’de, HCl ve NaOH desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin geri kazanımına bakıldığında HCl’in NaOH’e göre daha etkili olduğu görülmektedir. Hammainin ve arkadaşlarına (2007) göre bunun sebebi HCl asitinin protonları ile biyomasın aktif alanlarındaki metal katyonları arasındaki iyon değişimi olabilir. HCl’in iyi bir desorbent olduğu yapılan literatür çalışmalarında da görülmektedir (Padmavathy, 2008; Li vd., 2008; Kılıç vd., 2008).

5.1.3.12 Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamurun Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Bu çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 4.0’da, 30 dk temas süresinde, 10 g/L biyosorbent dozajında çalışmalar yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi (%) Çizelge 5.14’de verilmiştir.

Çizelge 5.14 İAÇ’nin Cu(II), Ni(II) ve MB Seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
İAÇ	88	73	98

İAÇ’nin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu açıkça görülmektedir. Aynı koşullarda, tek bileşenli yapılan çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi sırasıyla %95, 87 ve 100 olarak bulunmuştur. Genellikle iyonlar arasındaki rekabet, biyosorpsiyon verimini azaltıcı yöndedir. Bu azalmanın boyutu da iyonlara göre farklılık göstermektedir.

5.1.3.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisini belirlemek üzere, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C₀ 300 mg/L, X₀ 10 g/L, pH 4.0, temas süresi 30 dk, Ni(II) için; C₀ 100 mg/L, X₀ 10 g/L, pH 4.0,

temas süresi 30 dk, MB için; C_0 300 mg/L, X_0 5 g/L, pH 4.0, temas süresi 15 dk). Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözüldüğü ortamdan giderim verimleri Çizelge 5.15’de sunulmuştur.

Çizelge 5.15 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ’ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	97	89	98
0.01	86	84	90
0.05	84	81	89
0.10	81	68	88
0.50	72	65	94
1.00	63	58	95

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ’ye biyosorpsiyonunda ağır metallerin ortamda bulunan NaCl’den olumsuz yönde etkilendikleri ancak MB’nin ortamdaki NaCl derişimi 0.50-1.00 mol L⁻¹ olacak şekilde arttığında giderim veriminin de arttığı görülmektedir.

Doğan ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan fındık kabuğu ile Metilen Blue giderimi çalışmasında da benzer sonuçlar bulunmuştur. Eren ve Afşin (2008) bentonit ile Cu(II) adsorpsiyonu çalışmasında ise farklı pH değerlerinde KNO₃’ün etkisi çalışılmıştır. pH 5.0’in altındaki değerlerde iyonik şiddet arttıkça Cu(II) adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Bunu da; bağlanma yüzeylerindeki potasyum katyonu ile Cu(II) katyonlarının rekabeti olarak açıklanmışlardır (Heidmann vd., 2005).

5.1.3.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ’ye biyosorpsiyonunun her iki izoterme de uyum sağladığı MB boyar maddesinin izoterm çalışmalarında Freundlich izoterm modelinin R² (0.988) değerinin Langmuir izoterm modelinin R² (0.911) değerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ni(II) ağır metali için ise Langmuir izoterm modelinin R² (0.986) değeri Freundlich izoterm modelinin R² (0.967) değerine biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Cu(II) ağır metalinde ise her iki izotermin R² değerleri birbirine eşittir (Freundlich R² 0.986, Langmuir R² 0.988). Buna göre eşitliği, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{7.329C_d} = \frac{C_o - C_d}{7.16C_d^{0.88}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{1.615C_d}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{20.23C_d^{0.45}}$$

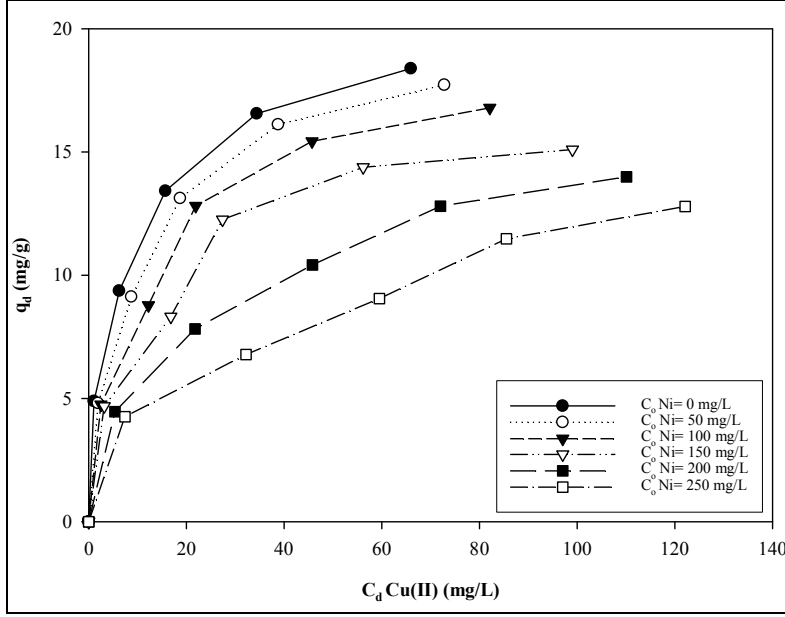
Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 4.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

5.1.4 Ön İşlemden Geçirilmiş Aktif Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

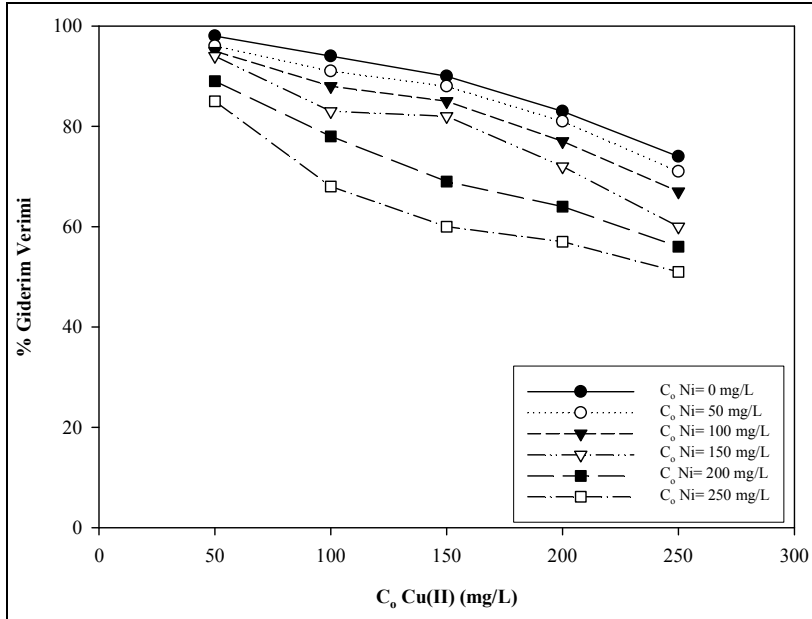
5.1.4.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 30 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.55 ve Şekil 5.56'da, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.55'den görüldüğü üzere ortamdaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.56'ya bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9.37$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 6.78 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.55 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermeleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

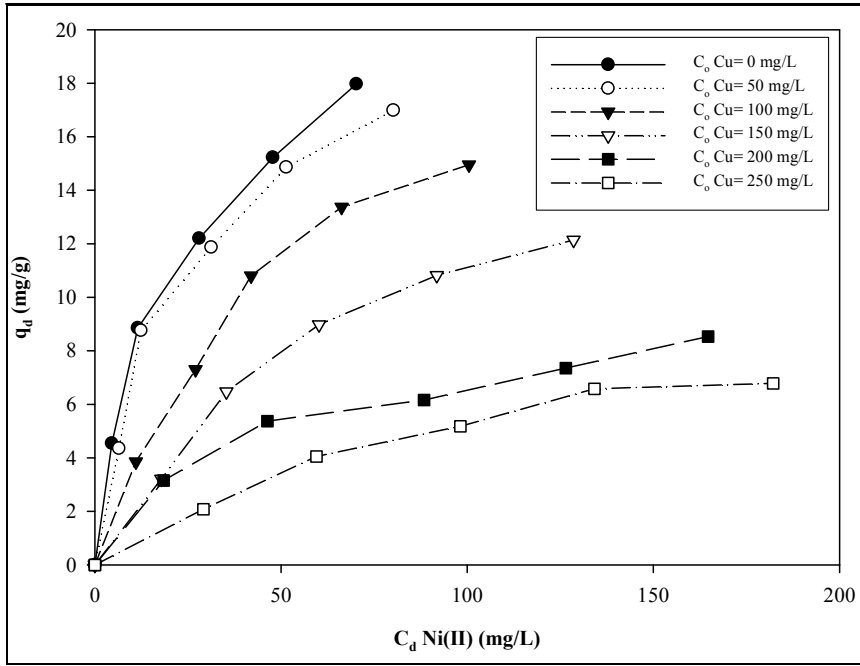


Şekil 5.56 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

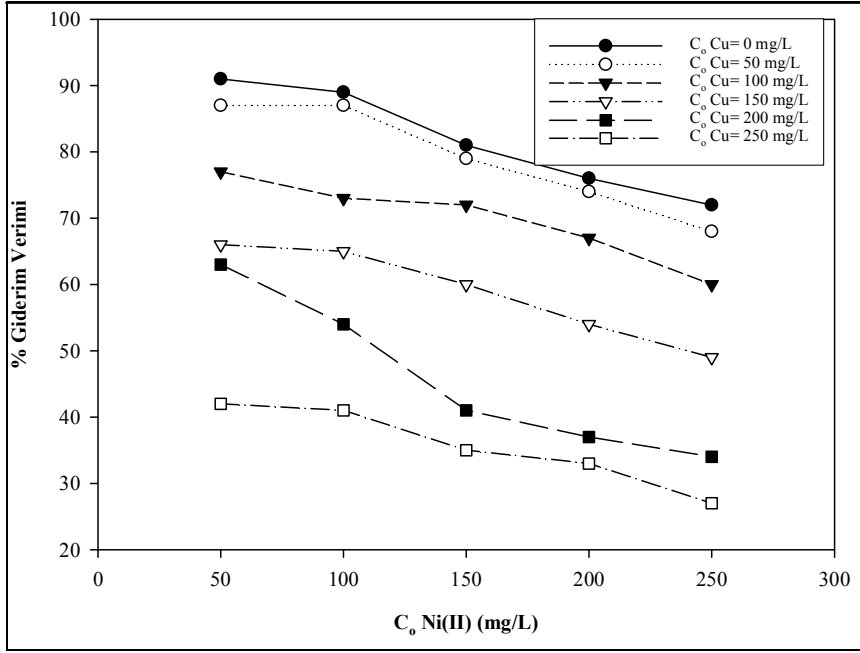
5.1.4.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 30 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç

Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. şekil 5.57 ve şekil 5.58'de pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



şekil 5.57 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İA'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)



Şekil 5.58 pH 4.0’da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının İAÇ’ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Şekil 5.57’den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.58’e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonunun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 8.85$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L’ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 4.05 mg/g’a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

Ayrıca Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarında, Cu(II) iyonları İAÇ tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Cu(II) iyonları tercih edilmiştir.

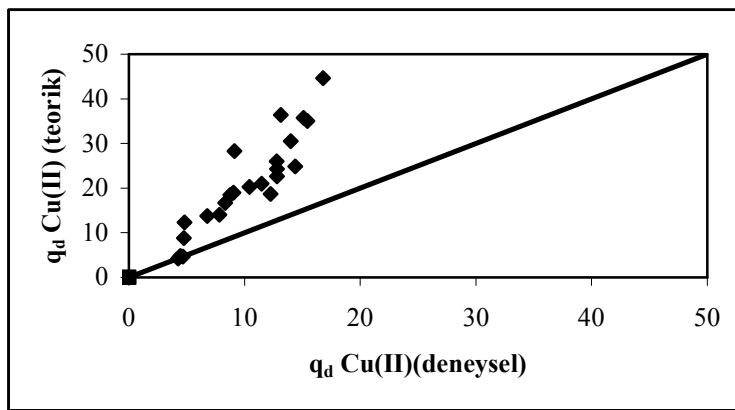
5.1.4.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

pH 4.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının İAÇ’ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun

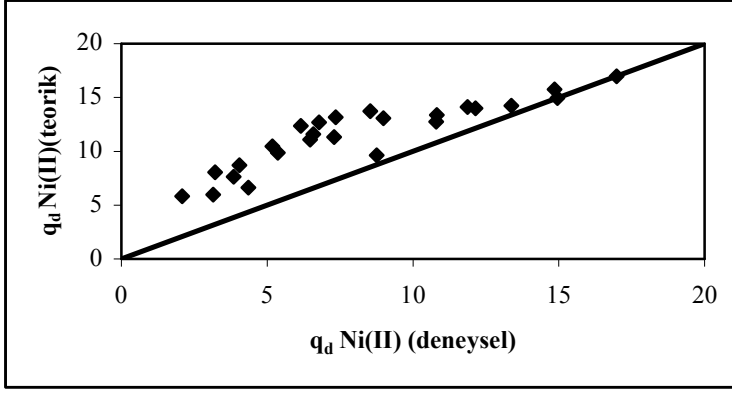
varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.16'da sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.59, 5.60, 5.61 ve 5.62'de sunulmuştur.

Çizelge 5.16 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonları karışımının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

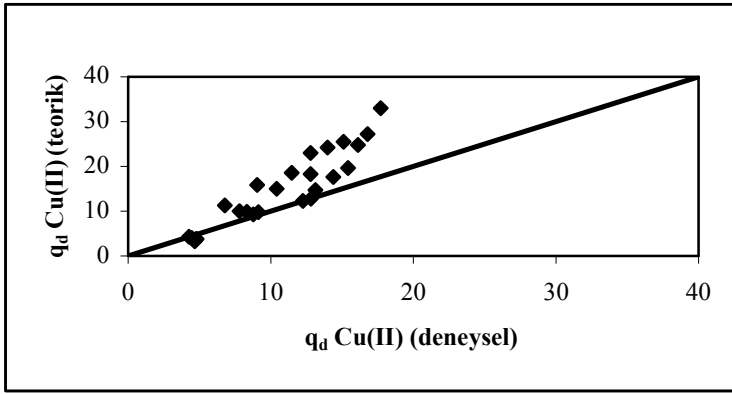
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni(II)
α	0.0392	0.9552
β	0.0196	0.7393
Freundlich Sabitleri		
x	-0.1696	0.9058
y	0.9380	0.8825
z	0.4320	1.0326



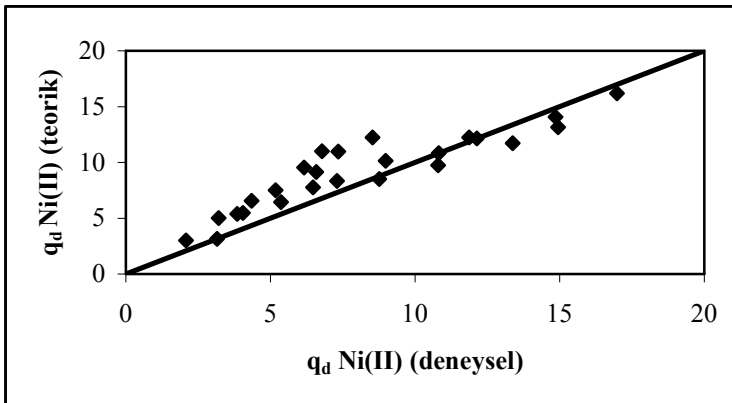
Şekil 5.59 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.60 Ni(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



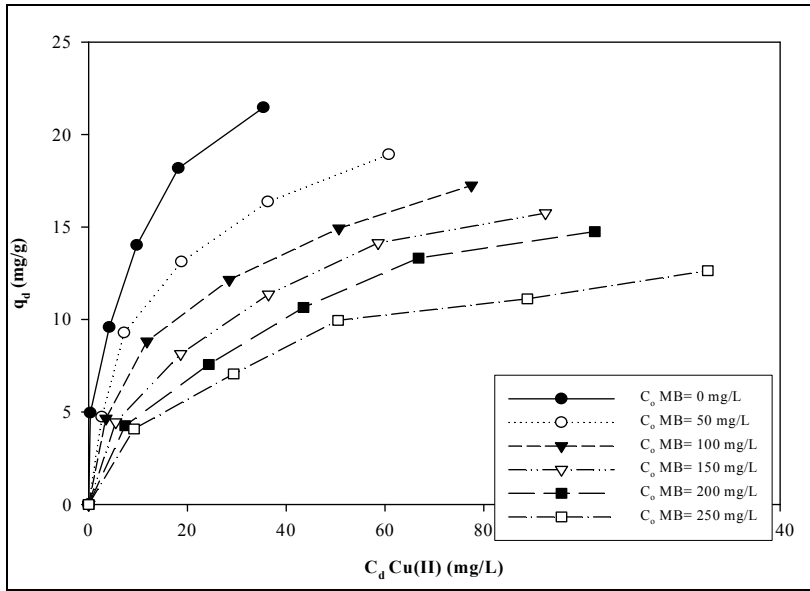
Şekil 5.61 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



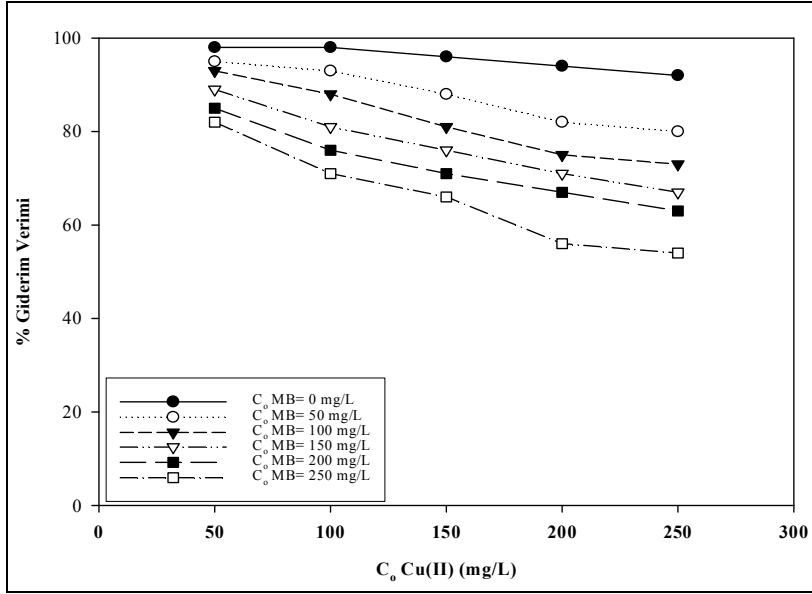
Şekil 5.62 Ni(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.4.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların İAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 30 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş, Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.63 ve Şekil 5.64'de, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB boyar maddesi varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.63 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_0 : 10 g/L)



Şekil 5.64 pH 4.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

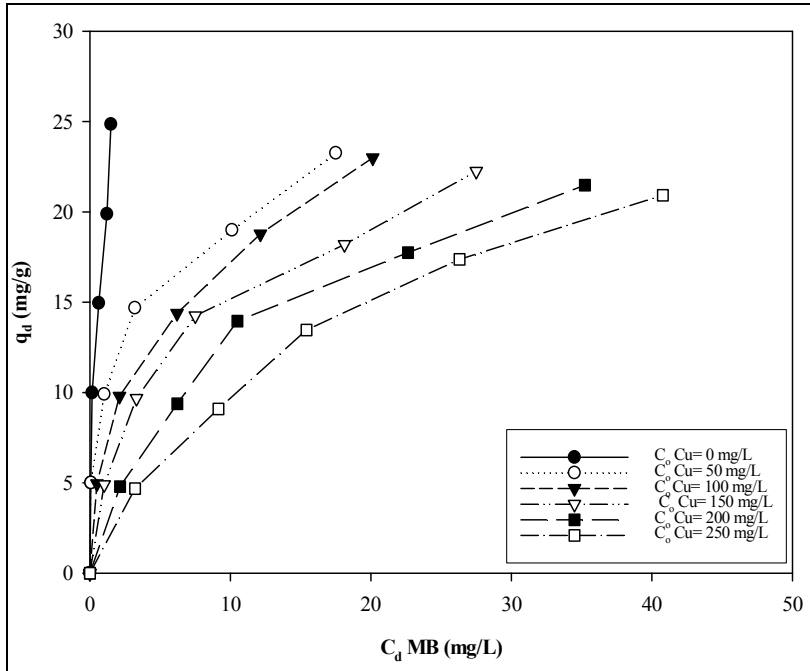
Şekil 5.63'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.64'e bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9.58$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 7.06 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak MB boyar maddesinin, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.4.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

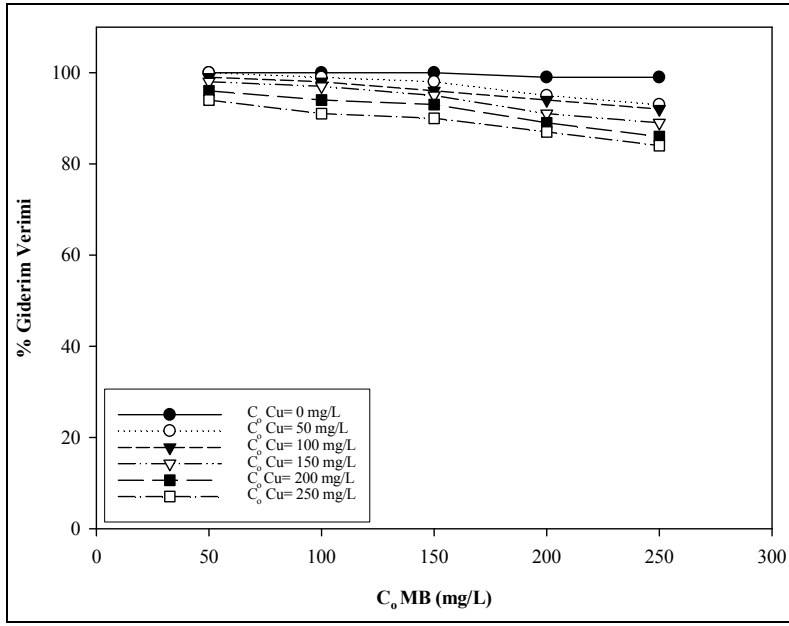
Cu(II)-MB ikili karışımların İAÇ'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 4.0'da, 30 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle

karşılaştırılmıştır. Şekil 5.65 ve Şekil 5.66'da, pH 4.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu derişimlerinde, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiğı sunulmuştur.

Şekil 5.65'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.66'ya bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğın; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 9.98$ mg/g iken, aynı başlangıç MB derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 9.09 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğı söylenebilir.



Şekil 5.65 pH 4.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_0 : 10 g/L)



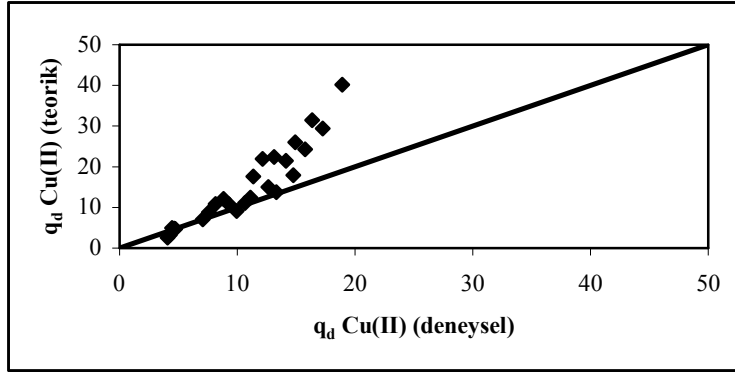
Şekil 5.66 pH 4.0’da Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ’ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

5.1.4.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

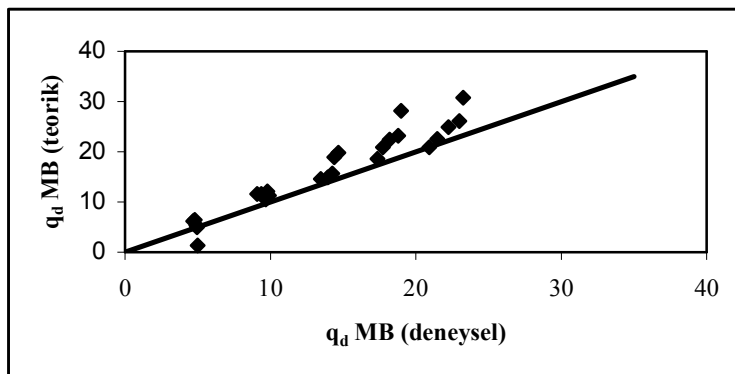
pH 4.0 değerinde, Cu(II)-MB ikili karışımlarının İAÇ’ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10’da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.17’de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının İAÇ’ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.67, 5.68, 5.69 ve 5.70’de sunulmuştur.

Çizelge 5.17 Cu(II)-MB karışımının İAÇ'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

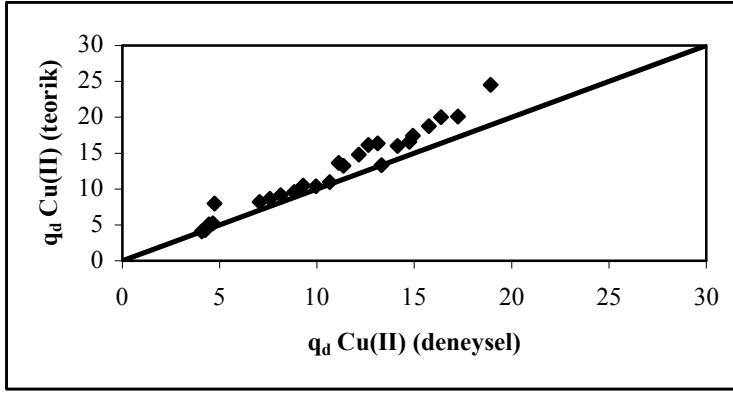
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	MB
α	3.9142	2.0303
β	4.2100	0.4785
Freundlich Sabitleri		
x	-0.2517	0.3564
y	2.2478	0.8665
z	0.3686	0.5846



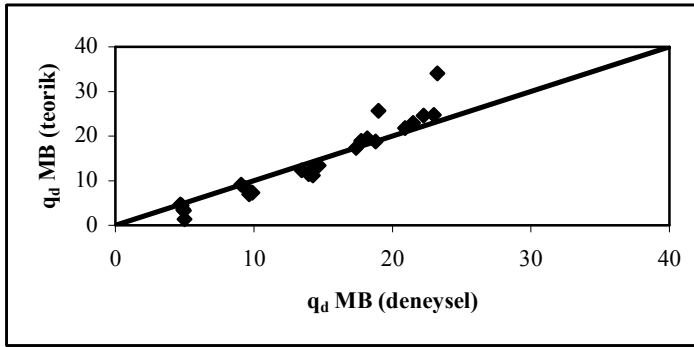
Şekil 5.67 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.68 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.69 Cu(II) iyonunun İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.70 MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.5 Kurutulmuş *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

5.1.5.1 *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya)'nın Biyosorbent Olarak Kullanılabilirliği

Biyosorpsiyon prosesinde kullanılacak olan materyalin ekonomik olması, kolay ve ucuz elde edilebilmesi ve atıkların tekrar kullanılarak değerlendirilebilmesi amacı gözönüne alınarak, İzmir Pakmaya fabrikasından alınan atık granül maya (*S. cerevisiae*)'nın biyosorbent olarak kullanılmasının çalışmanın amacına uygun olduğu düşünülmüştür.

Literatür araştırması yapıldığında, *S. cerevisiae*'nin diğer maya türlerine göre biyosorpsiyonda daha fazla tercih edilmesi şu şekilde açıklanmıştır (Wang ve Chen, 2006). Birincisi, *S. cerevisiae*'nin büyük ölçekte üretilmesinin kolay olmasıdır. Kültür ortamının basit ve ucuz olması, basit fermantasyon teknikleri kullanılarak kolaylıkla ve yüksek verimle üretilmesi *S. cerevisiae*'nin biyosorbent

olarak kullanımında bir avantajdır (Kapoor ve Viraraghavan, 1995). İkinci olarak, *S. cerevisiae*'nin yiyecek ya da içecek endüstrisinden kolaylıkla sağlanabilir olmasıdır. *S. cerevisiae*, diğer atık mikrobiyal biyomaslarla karşılaştırıldığında fermantasyon endüstrisinden kolaylıkla elde edilebilmektedir. Üçüncü olarak, *S. cerevisiae* patojenik değildir. Uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir. Son olarak da, *S. cerevisiae*, moleküler düzeyde, metal iyon gideriminde biyosorpsiyonun mekanizmasını tanımlamaya yardımcı ideal bir organizma modelidir (Wang ve Chen, 2006). Peregol ve Howell'a (1997) göre, *S. cerevisiae*'nin tüm genetik diziliminin elde edilebilmesi ve genetiğinin değiştirilmesi oldukça kolay olduğundan dolayı çalışmalarda tercih edilen bir mayadır. Çizelge 5.18'de ise literatürde, *S. cerevisiae* ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılmaları verilmiştir (Wang ve Chen, 2006).

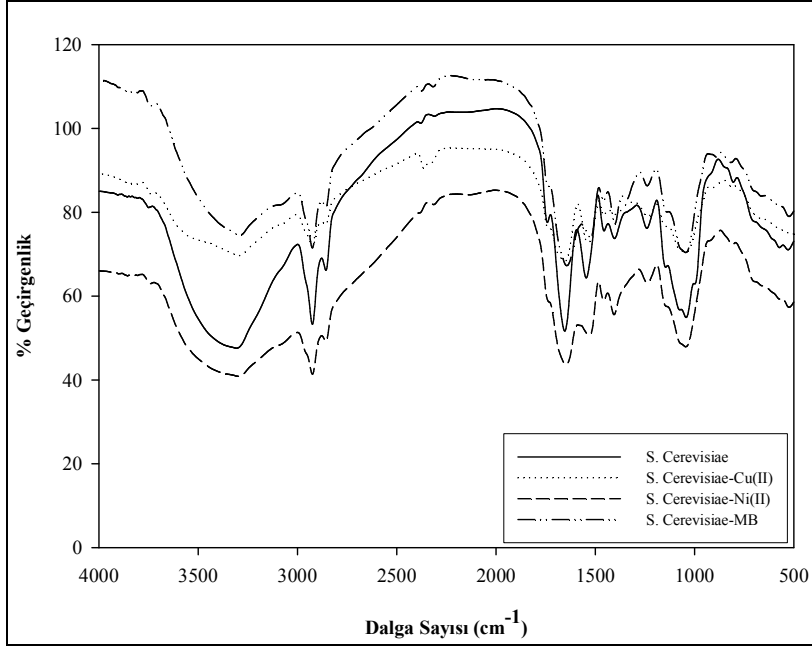
Çizelge 5.18 *S. cerevisiae* ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması (Wang ve Chen, 2006)

Metal	Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referanslar
Cu(II)	<i>S. cerevisiae</i> (7.11) > <i>K. marxianus</i> (6.44) > <i>Candida sp.</i> (4.80) > <i>S. pompe</i> (1.27)	Dönmez ve Aksu (1999)
Cu(II)	<i>S. rimosus</i> (9.07) > <i>P. chrysogenum</i> (8.62) > <i>F. Vesiculosus</i> (7.37) > Aktif çamur (5.54) > <i>S. cerevisiae</i> (4.93) > <i>A. nodosum</i> (4.89)	Bakkaloğlu vd. (1998)
Ni(II)	<i>F. vesiculosus</i> (2.85) > <i>S. rimosus</i> (1.63) > <i>S. cerevisiae</i> (1.47) > <i>A. nodosum</i> (1.11)	Bakkaloğlu vd. (1998)
Cd(II)	<i>Bacillus lentus</i> (30) > <i>A. oryzae</i> > <i>S. cerevisiae</i> (<5)	Vianna vd. (2000)
Cu(II)		
Zn(II)	<i>A. nodosum</i> (25.6) > <i>P. Chrysogenum</i> (19.2) > <i>F. Vesiculosus</i> (17.3) > Aktif çamur (9.7) > <i>S. rimosus</i> (6.63) > <i>S. cerevisiae</i> (3.45)	Bakkaloğlu vd. (1998)
Pb(II)	<i>P. chryso sporium</i> (419.4) > <i>R. Nigricans</i> (403.2) > <i>M. purpurea</i> (279.5) > <i>S. cerevisiae</i> (211.2) > <i>A. terreus</i> (201.1) > <i>M. inyoensis</i> (159.2) > <i>S. clavulgerus</i> (140.2)	Kogej ve Pavko (2001)

5.1.5.2. Kurutulmuş *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya)'nın Yapısal Karakterizasyonu

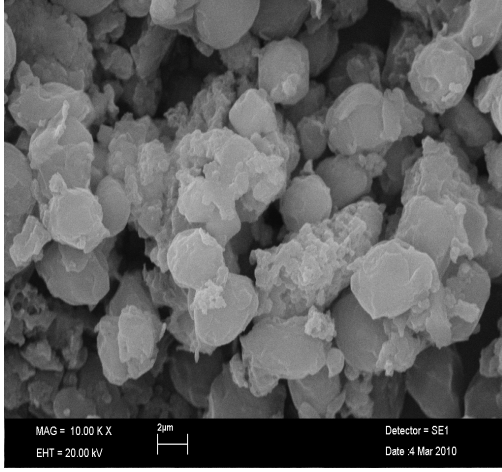
FT-IR, adsorbent/biyosorbentler ile ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon mekanizmaları ve organik fonksiyonel grupların titreşim karakteristiklerini ortaya koyan önemli bir analitik analizdir (Kiefer vd., 1997; Chauhan vd., 2009; Bansala vd., 2009; Fereidouni vd., 2009). Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile MB boyar maddesinin kurutulmuş *S. Cerevisia*'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek

amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.71 ve Şekil 5.72’de verilmiştir.

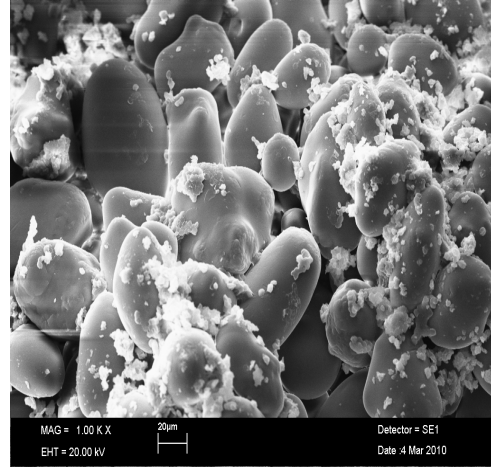


Şekil 5.71 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin . *S. Cerevisiae*'ya biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

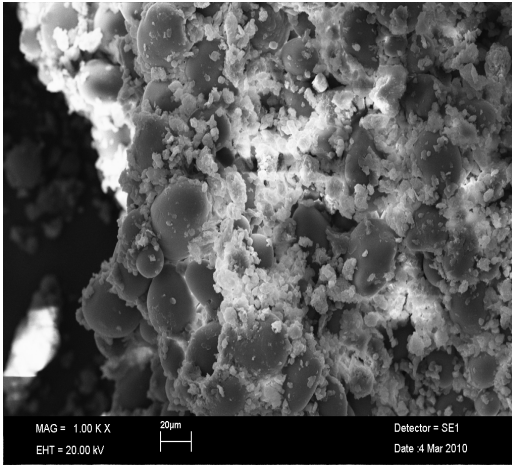
S. cerevisiae'nin biyosorpsiyondan önceki FT-IR spektrumuna bakıldığında; çok farklı fonksiyonel gruplar nedeniyle *S. cerevisiae*'nin spektrumunun oldukça karmaşık olduğu görülmektedir. 3220-3406 cm⁻¹, 2925 cm⁻¹, 1649 cm⁻¹, 1543 cm⁻¹, 1457 cm⁻¹, 1398 cm⁻¹, 1242 cm⁻¹ ve 1045 cm⁻¹'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. 3220-3406 cm⁻¹'daki geniş kuvvet, -NH/-OH gerilmesidir (Selatnia vd., 2004). 2925 cm⁻¹'de asimetrik CH₂ gerilmesi ve simetrik CH₂ gerilmesi vardır. 1649 cm⁻¹ bandında C=O ve proteinlerin peptid bağları C-N (amit I) gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1543 cm⁻¹ bandı, proteinin peptid bağı -O=C-NH- (amit II) kıvrımındır. 1457 cm⁻¹ bandında CH₃'ün asimetrik kıvrım titreşimi CH₂'nin kıvrım titreşimini kaplamaktadır. 1398 cm⁻¹'deki band -OH ve karboksilin (-COOH) simetrik gerilmesine aittir. 1242 cm⁻¹'deki zayıf pikler C-N'in gerilme bandının bağlanmasından ileri gelmektedir ve N-H bandı amit III'den 1045 cm⁻¹'de P-O-C'nin gerilme bandına ve gycitols (C-OH)'a bağlanmaktadır (Zhang vd., 2010; Fereidouni vd., 2009; Wang, 2006). Hücre duvarında bulunan temel organik fonksiyonel gruplar ise karboksil, amino/hidroksil, fosforil vb.dir (Yu vd., 2009).



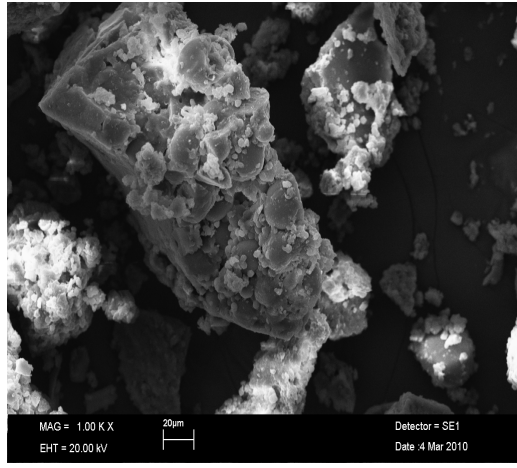
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.72 *S. cerevisiae*'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyonundan sonraki SEM görüntüleri

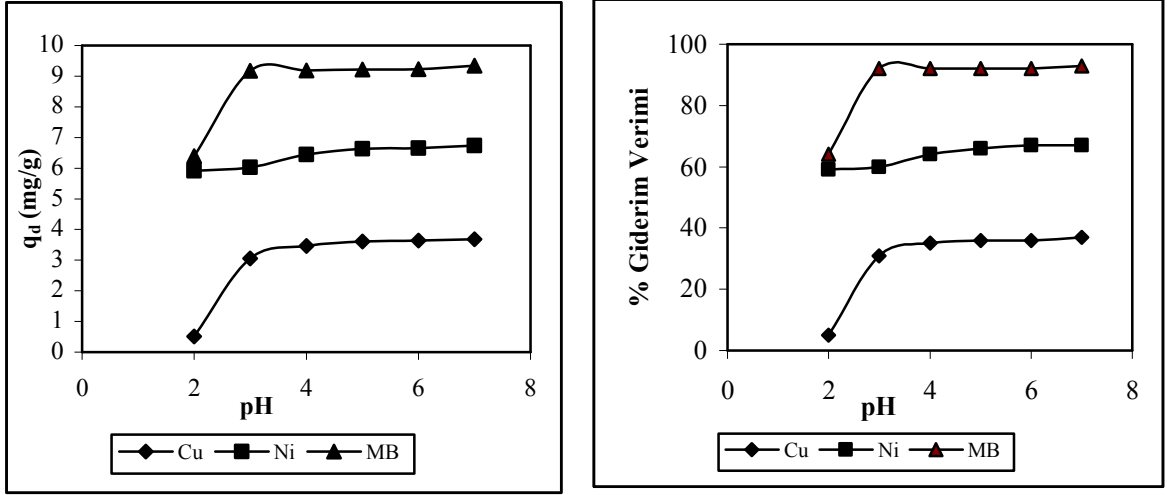
S. cerevisiae'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile biyosorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumlarına bakıldığında ise; FT-IR spektrumunda gözlenen pik deformasyonları biyosorpsiyon için kanıt olarak değerlendirilebilir. Cu(II) ile biyosorpsiyondan sonra, $3220-3406\text{ cm}^{-1}$ bandında azalma gözlenmiştir. Bunun anlamı, Cu(II)'nin biyosorpsiyon prosesinde -NH/-OH ile ortaklığı olduğudur (Aksu vd., 1992). Cu(II) ile biyosorpsiyon sonrası spektrumda gözlenen karakteristik absorpsiyon pikleri amit II, III ve karbonildeki bazı değişiklikleri göstermektedir. Bu değişikliklerin tümü, CONH-/COO-gruplarının bir kısmı ile Cu(II)'nin bağlandığını göstermektedir (Zhang vd., 2010). Ni(II) ile yüklenen *S. cerevisiae*'nin spektrumunda 1406 cm^{-1} bandı gözlenmektedir. 822 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 2879 cm^{-1} ve 2931 cm^{-1} bandında değişiklikler vardır. Ni(II) iyonlarının bağlandığı birkaç farklı grup mevcuttur. O-H gerilmesinin

fonksiyonel grupları (3600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1}), alken C-H gerilmesi (2850 cm^{-1} - 2956 cm^{-1}), -N=O gerilmesi (1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}), amin kıvrımı (1450 cm^{-1} - 1550 cm^{-1}), -N=O gerilmesi (1400 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}), -C=O gerilmesi (1625 cm^{-1} - 1730 cm^{-1}), C-O gerilmesi (1300 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}), karboksilik asit (1000 cm^{-1} - 1260 cm^{-1}) titreşimleri mevcuttur. Bu olaylarda, Ni(II)'nin biyosorpsiyon mekanizmasında, peptidoglikan tabakasındaki polisakkaritlerin hidroksil (-O-H), amin (-NH) ve karboksilat (-COO-) iyon gruplarını içerdiği ve aynı olayın, hücre yüzeyi ve metal iyonlarında, metal-biyomasın etkileşimi için geçerli olduğu söylenebilir (Fereidouni vd., 2009).

S. cerevisiae'nin SEM görüntülerine bakıldığında ise vejetatif olarak büyüyen maya hücrelerinin pürüzsüz, düzgün, kadifemsi ve küresel biçimde olduğu görülmektedir. Düzgün yüzey alanları oldukça büyük görünmekte ve bu da biyosorpsiyon prosesine avantaj sağlamaktadır. *S. cerevisiae*'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaştıktan sonraki SEM görüntülerinde ise hücre şekillerinin çok değişmediği, Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB'nin yüzeyde nokta nokta parçacıklar halinde dağılmış bir görüntü oluşturduğu görülmektedir. Bu da biyosorpsiyonda mayanın hücre duvarlarının önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Zhang vd., 2009; Zhang vd., 2010; Shu-juan vd., 2008).

5.1.5.3 pH'nin Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

Boya ve ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu için pH en önemli çevresel faktörlerden birisidir (Göksungur vd., 2003; Marques vd., 1999; Huang vd., 1999). Çözeltinin pH değerleri biyomas yüzeyinin alanlarının ayrılmasında ve hidroliz, organik ve/veya inorganik bağlarla kompleksleşme, redoks reaksiyonları, çökelme ve ağır metallerin biyosorpsiyonu gibi ağır metallerin çözelti kimyasında oldukça etkilidir (Esposito vd., 2002; Wang ve Chen, 2006). *S. cerevisiae*'ya Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici madde derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH=2.0-7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir. *S. cerevisiae* için elde edilen sonuçlar Şekil 5.73'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi pH değeri arttıkça birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarı da artış göstermektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 2.0'da 0.51 mg/g, 5.91 mg/g, 6.39 mg/g iken pH 7.0'da sırasıyla 3.68 mg/g, 6.74 mg/g ve 9.34 mg/g olarak bulunmuştur.



(a) (b)
Şekil 5.73 pH'nin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Ancak yüksek pH değerlerinde metal kompleksleri çökeltme gösterdiği için biyosorpsiyon çalışmalarını olumsuz etkilemektedir (Wu, 2007; Müjde ve Özer, 2003). Bu nedenle çalışmalar, pH 5.0'da yürütülecektir. *S. cerevisiae*'nin pH 5.0'daki biyosorpsiyon kapasiteleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 3.61 mg/g, 6.63 mg/g ve 9.22 mg/g'dır.

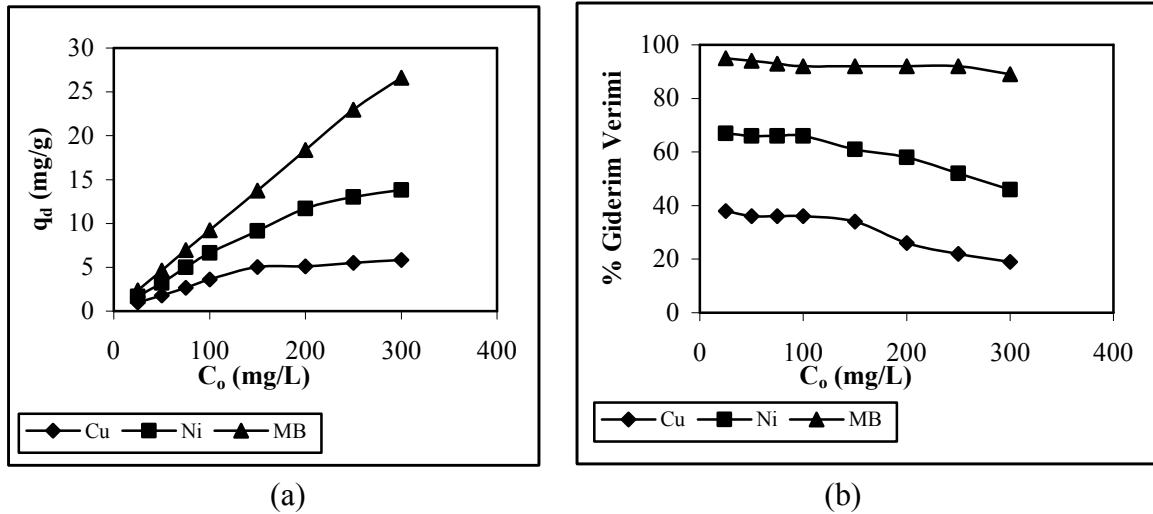
pH'nin etkisi izoelektrik nokta açısından değerlendirilecek olursa *S. cerevisiae* biyosorbenti için PZC noktası pH_{PZC} 5.07 olarak bulunmuştur. Bu durumda pH'nin 5.07'nin altındaki değerlerinde *S. cerevisiae* biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu, 5.07'nin üzerindeki pH değerlerinde ise biyosorbent (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbent negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. pH 5.0 en iyi giderim veriminin sağlandığı değer olarak belirlendiğinde, bu pH değerinde biyosorbent nötr yüke sahip olabileceği ve iyon değişimi ile birlikte kompleksleşmenin de meydana gelebileceği düşünülebilir.

Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalarda genelde pH değerinin artmasıyla metal katyonlarının biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Zhang vd., 2010). Fakat bu artış lineer değildir. Wang ve Chen (2006) tarafından yazılan rapora göre; Volesky (1990b), yaptığı çalışmada *S. cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu çalışmasında optimum pH değerlerini 5.0 ila 9.0 arasında bulmuştur. Mapolelo ve Torto (2004) ise Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin optimum pH değerlerini pH 5.0'dan büyük bulmuşlardır. Bunun sebebini de, düşük pH değerlerinde mayanın bağlanma

alanlarında protonlarla affinitenin metal iyonlarından daha büyük olduğu ($H^+ \gg M^{2+}$), yüksek pH'ta ise tam tersi durumun söz konusu olduğu ($M^{2+} \gg H^+$) şeklinde açıklamışlardır. Vianna ve arkadaşları da (2000), çalışmalarında pH 4.5, pH 2.5 ve 3.5'de elde edilen biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük bir biyosorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. (-) yüklü fonksiyonel gruplarla elektrostatik etkileşimin biyosorpsiyon mekanizmasında etkili olduğunu, pH 4.5'de en önemli grubun fosfat grubu olduğunu ve karboksil ile sülfatın da iki temel aktif moleküler grup olduğunu bildirmişlerdir.

5.1.5.4 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, pH 5.0, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) başlangıç kirletici derişimi 25-300 mg/L aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 5.74'de verilmiştir.



Şekil 5.74 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, X_o : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Şekil 5.74'e bakıldığında, başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan kirletici miktarının arttığı görülmektedir. Literatürde de başlangıç kirletici derişiminin artması ile metal iyonunun biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir (Wang ve Chen, 2006; Zeroual vd., 2006; Kaushik ve Malik, 2009; Ho ve McKay, 2000; Binupriya vd., 2007).

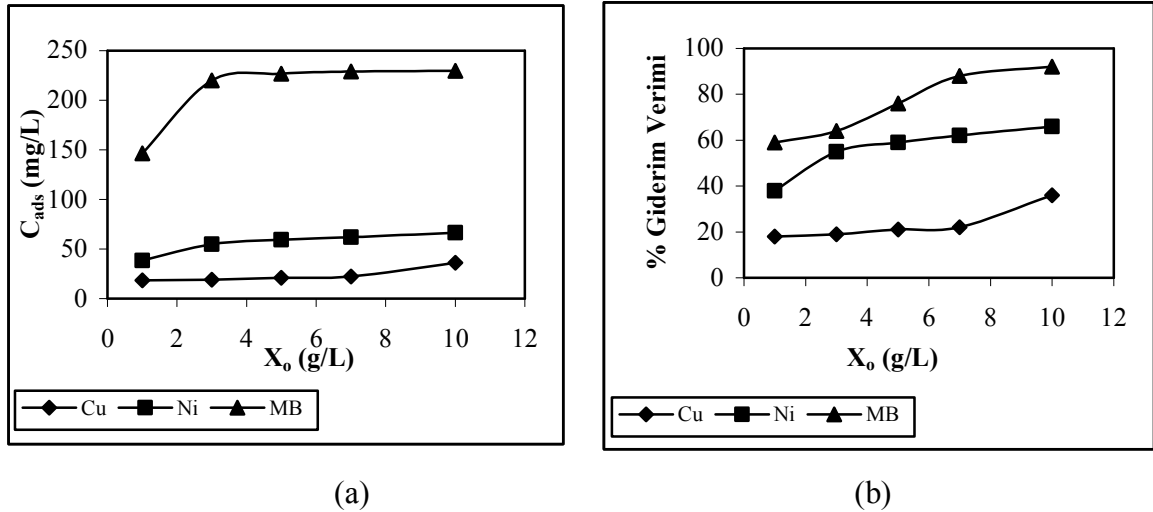
Cu(II), Ni(II) ve MB'nin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirletici derişiminde %38, 67 ve 95 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi Cu(II) için %19'a, Ni(II) için %46'ya ve MB için %89'a düşmüştür. 25 mg/L Cu(II), Ni(II) ve MB derişimlerinde biyosorpsiyon kapasitesi ise 0.99, 1.68 ve 2.38 iken 300 mg/L Cu(II), Ni(II) ve MB derişimlerinde biyosorpsiyon kapasitesi 5.82, 13.83 ve 26.62 mg/g'a ulaşmıştır. Bu da *S. cerevisiae*'nın özellikle MB için iyi giderim verimine sahip olduğunu, biyosorbent olarak yüksek kirletici derişimlerinde dahi kolaylıkla kullanılabilceğini göstermektedir. Çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için başlangıç kirletici değerleri sırasıyla 100, 100 ve 250 mg/L alınacaktır.

Kumari ve Abraham (2007) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ve *R. nigricans* ile Reactive Green 19 boyar maddesinin biyosorpsiyonu çalışmasında da başlangıç boya derişimi 200 mg/L'den 500 mg/L'ye çıkarıldığında boyanın giderim verimi *S. cerevisiae* ve *R. nigricans* biyosorbenti için sırasıyla %90'dan %30'a ve %85'den %30'a düşmüştür. Bu düşüşün sebebini de, biyosorbentteki bağlanma alanlarının doyunluğa ulaşması ile açıklamışlardır.

Aksu ve Dönmez (2003) tarafından yapılan Remazol Blue Reactive boyar maddesinin farklı mayalarla biyosorpsiyonu çalışmasında da pH 2.0'da, başlangıç boya derişimi 100 mg/L'den 300 mg/L'ye çıkarıldığında *S. cerevisiae* için biyosorpsiyon kapasitesi 89 mg/g'dan 162 mg/g'a yükselirken giderim verimi %98'den %53'e düşmüştür. Farklı mayalarla farklı biyosorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Bunu da mayanın yapısına, fonksiyonel gruplarına, yüzey alanına ve maya türüne bağlı olarak morfolojik farklılığına bağlamışlardır. Ayrıca giderim verimindeki düşüşü de bağlanma alanlarının doyunluğa ulaşmasıyla açıklamışlardır. Mayaların hücre duvarlarında iyon değişiminde önemli rol oynayan polisakkaritler, proteinler, yağlar ve fonksiyonel grupların bulunduğunu, bu fonksiyonel gruplarda bulunan amino, karboksilik, sülfidril ve fosfat gruplarının da farklı afinite ve özelliklerinin boya moleküllerinin bağlanması için biyosorpsiyonda önemli rol oynadıklarını belirtmişlerdir.

5.1.5.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda, biyosorbent dozajının biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, biyosorbent dozajının (X_0 : 1-10 g/L aralığında) birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve MB miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II) ve Ni(II) iyonu ve 250 mg/L MB boyar maddesi derişiminde optimum pH 5.0'da incelenmiştir (Şekil 5.75).



Şekil 5.75 Biyosorbent dozajı etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, C₀: 100, 100, 250 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

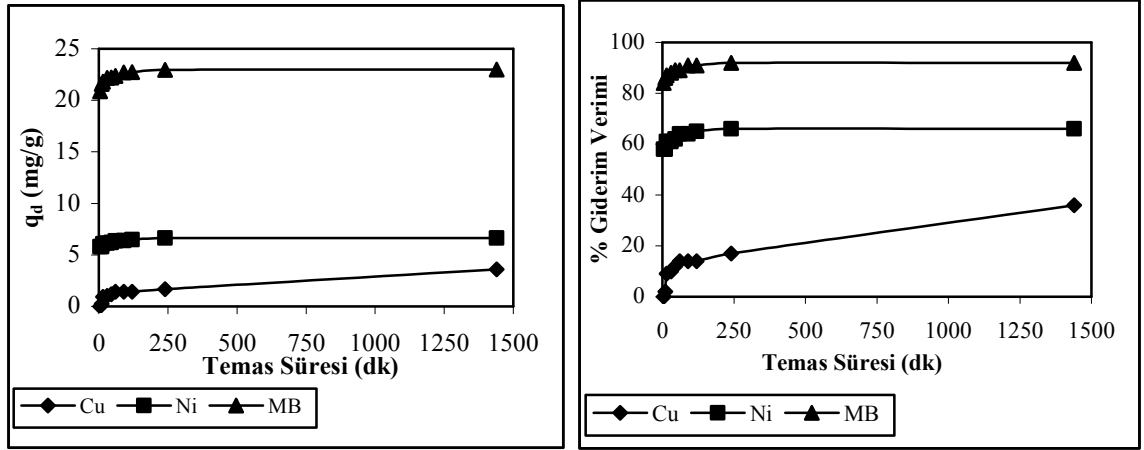
Şekil 5.75 b'den görüldüğü üzere, X₀: 1 g/L iken Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi sırasıyla %18, 38 ve 59 iken, X₀: 10 g/L'de ise %36, 66 ve 92'ye ulaşmıştır. Bu nedenle optimum biyosorbent dozajı (X₀); Cu(II), Ni(II) ve MB için 10 g/L olarak seçilmiştir. Ayrıca biyosorbent dozajı arttıkça tutulan kirletici miktarı (C_{ads}) da artarken, birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan kirletici miktarı (q_d) azalmaktadır. Biyosorbent dozajı ile birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan miktarın ters orantılı olduğu literatür çalışmalarından da görülmektedir (Wang ve Chen, 2006; Vasudevan vd., 2003). Bunun nedeni; biyosorbentin derişimi arttıkça kirletici ile temas eden sorpsiyon alanlarının artması şeklinde açıklanabilir (Wang ve Chen, 2006; Vasudevan vd., 2002; Vasudevan vd., 2003; Ghorbani vd., 2008; Esposito vd., 2001; Çabuk vd., 2007).

5.1.5.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.76'da temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.77'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon derişimi verilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonu, birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır.

Şekil 5.76 a'ya bakıldığında temas süresinin artması ile birim biyosorbent kütlesi tarafından biyosorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Bustard ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları *K.marxianus* IMB3 ile Remazol Golden Yellow'un biyosorpsiyonu ile ilgili çalışmada bu artışın nedeni kirletici madde ile biyosorbent arasındaki işbirliği olarak açıklanmıştır.

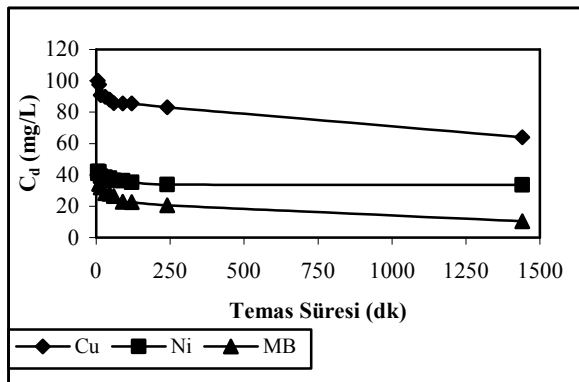
Ayrıca, Şekil 5.76 a'daki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir.



(a)

(b)

Şekil 5.76 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, X_0 : 10, 10, 10 g/L, C_0 : 100, 100, 250 mg/L, t: 20°C)



Şekil 5.77 *S. cerevisiae*'ya biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi

S. cerevisiae ile iyonlar temas ettikten sonra Cu(II) için biyosorpsiyonun %14'lük kısmı 60 dk içerisinde tamamlanırken 24 saat sonunda %36'lık kısmı tamamlanmıştır. Ni(II) iyonlarına bakıldığında ise ilk 10 dk'da biyosorpsiyonun %58'lik kısmı tamamlanırken 60 dk sonunda sistem dengeye ulaşmıştır (%64). Ni(II) iyonları 24 saat boyunca izlendiğinde 60 dk'dan sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayının kayda değer olmadığı görülmektedir (%66). MB boyar maddesi için ise ilk 10 dk'da biyosorpsiyonun %86'sı tamamlanırken, 90 dk içerisinde %91'i tamamlanmıştır. MB boyar maddesinin biyosorpsiyonu 24 saat boyunca izlendiğinde 90 dk'dan sonra gerçekleşen biyosorpsiyon olayının kayda değer olmadığı görülmektedir (%92). Cu(II) ve Ni(II) için 24 saat ve 60 dakika sonra elde edilen q_d değerleri 3.61 mg/g ve 6.36 mg/g iken MB için 90 dakika sonunda elde edilen q_d değeri 22.71 mg/g'dır. 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 3.61, 6.64 ve 22.97 mg/g'dır. Bundan sonraki çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 24 saat, 60 ve 90 dk göz önünde tutulacaktır.

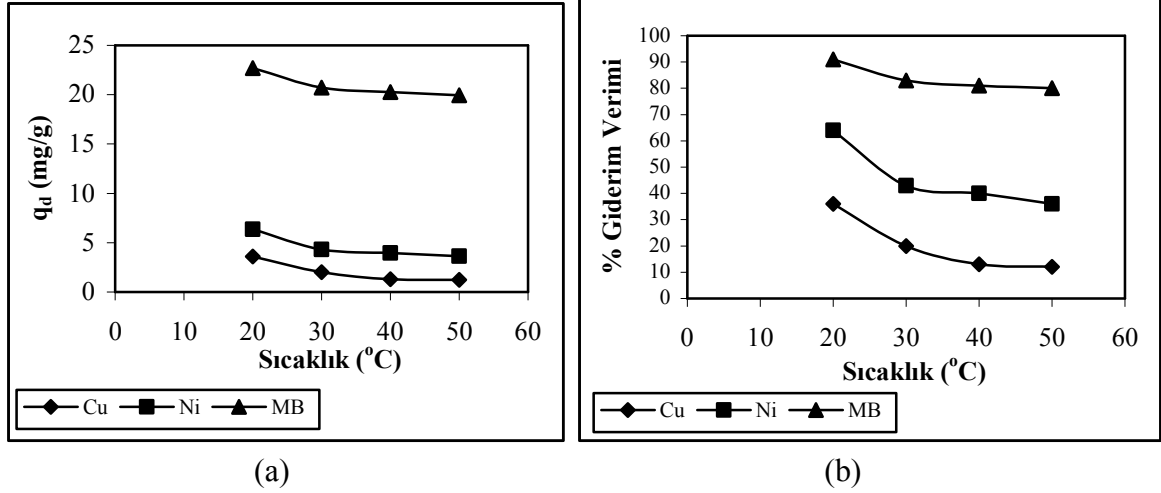
Shu-juan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile elektrokaplama atıksularından Cd(II) giderimi çalışmasında da 3 dk sonra biyosorpsiyon hızı %83'ün üzerine çıkmış ve 30 dk sonra %89.85'e yaklaşmıştır. Hızlı biyosorpsiyonun pratik uygulamalarda işletme zamanını azaltmaya yardımcı olduğu ifade edilmiştir. Kapoor ve Viraraghavan (1997b) ise Cu(II), Zn(II) ve Pb(II)'nin *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu çalışmasında sistemin dengeye ilk birkaç saat içerisinde ulaştığını belirtmişlerdir.

5.1.5.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, biyosorpsiyon prosesinde önemli bir faktördür (Panda vd., 2006). Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesine etkisi, optimum pH değeri olarak saptanan pH 5.0'da, başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB iyonları için sırasıyla 100, 100 ve 250 mg/L derişimde, temas süresi 24 saat, 60, 90 dk ve X_0 : 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.78'de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir.

Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında sıcaklık arttıkça biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık 20°C'den 50°C'ye arttıkça, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için biyosorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla; 3.61mg/g'dan 1.24 mg/g'a, 6.36 mg/g'dan

3.63 mg/g'a ve 22.71 mg/g'dan 19.95 mg/g'a düştüğü, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sulu çözeltiden giderim verimlerinde ise sırasıyla %36'dan %12'ye, %64'den %36'ya ve %91'den %80'e bir azalma meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5.78 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X₀: 10, 10, 10 g/L, C₀: 100, 100, 250 mg/L, temas süresi: 1440, 60, 90 dk)

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentin biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermikliği ile açıklanmaktadır (Chu ve Chen, 2002; Kapoor ve Viraraghavan, 1997a).

Padmavathy (2008), tarafından yapılan ön işlemden geçirilmiş *S. cerevisiae* ile Ni(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında farklı başlangıç derişimlerinde (10-400 mg/L) Ni(II) ile farklı sıcaklıklarda (27°C-60°C) biyosorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Sıcaklık arttıkça, 100 mg/L başlangıç Ni(II) derişiminde biyosorpsiyon kapasitesi 8.2 mg/g'dan 4.9 mg/g'a düşmüştür. 400 mg/L başlangıç Ni(II) derişiminde ise biyosorpsiyon kapasitesi 9.8 mg/g'dan 9.3 mg/g'a düşmüştür. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 27 °C'de meydana gelmiştir. Bu veriler, çalışmanın ekzotermik proses tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Yüksek Ni(II) başlangıç derişimlerinde ise sıcaklıkla biyosorpsiyon kapasitesinin çok değişmediği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin azalması, yüksek sıcaklığın, biyomasın aktif bağlanma alanlarına zarar vermiş olabileceğini düşündürmektedir.

Özer ve Özer (2003) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) biyosorpsiyonu çalışmasında da 15°C-40°C aralığında çalışmalar yürütülmüş ve 15°C-25°C aralığında sıcaklık arttıkça üç iyon için de *S. cerevisiae*'nin biyosorpsiyon kapasitesi artmış, 25°C-40°C aralığında ise sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi

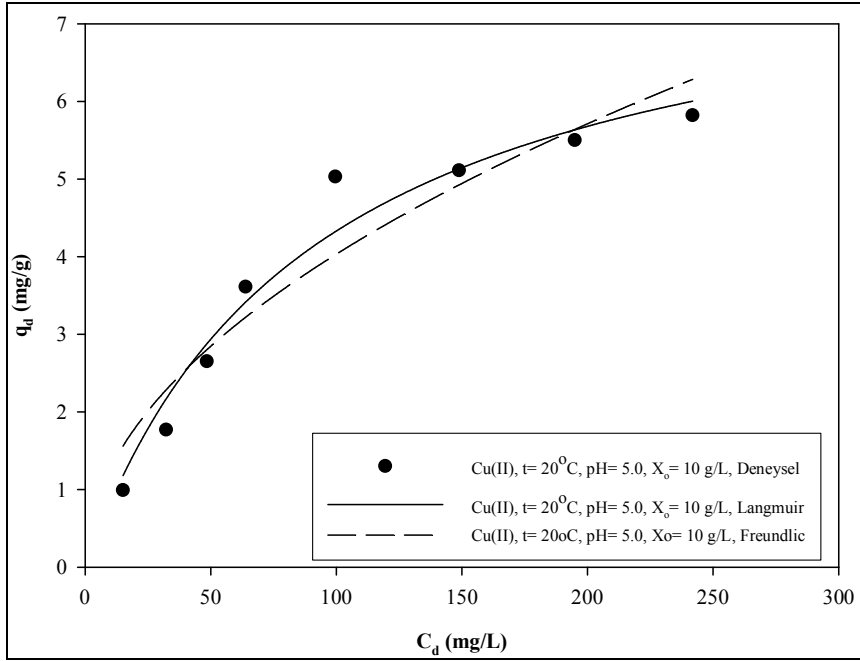
azalmıştır. Bunun sebebini de, yüksek sıcaklığın biyosorbentin bağlanma alanlarına zarar vermiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Brady ve Duncan (1994) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Cu(II), Co(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonu çalışmasında da, çalışmalar 5-40°C aralığında yürütülmüş ve sıcaklık artışının biyosorpsiyon kapasitesini çok fazla etkilemediği belirtilmiştir. Kapoor ve Viraraghavan (1997a) ise genellikle biyosorpsiyon reaksiyonlarının ekzotermik olduğunu sıcaklık artışı ile biyosorpsiyon kapasitelerinin azaldığını belirtmişlerdir.

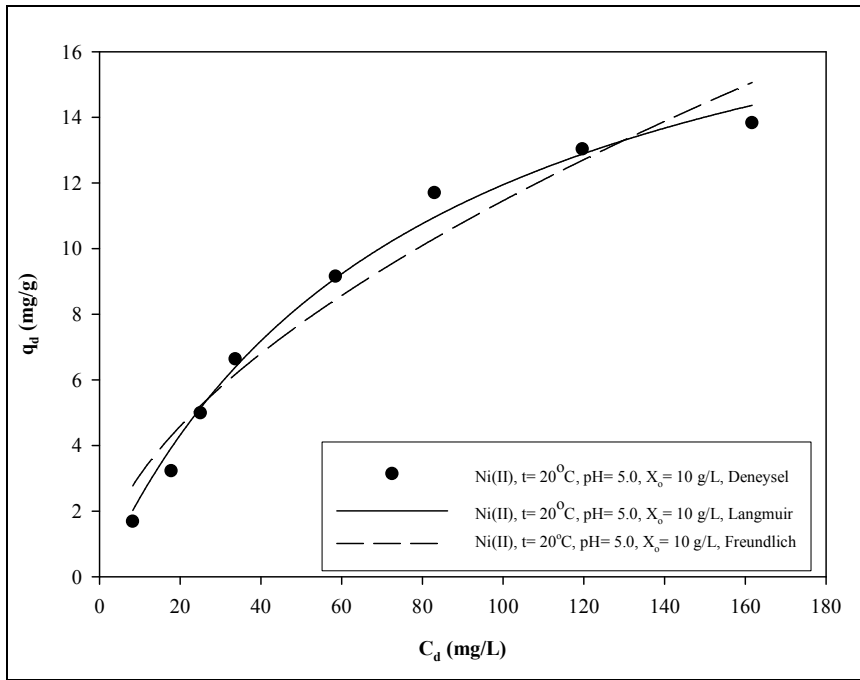
5.1.5.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 5.0'da, oda sıcaklığında (20°C) ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (25-300 mg/L) elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla Şekil 5.79, Şekil 5.80, Şekil 5.81, Şekil 5.82, Şekil 5.83 ve Şekil 5.84'de, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F (L/g) ve n biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.19'da sunulmuştur.

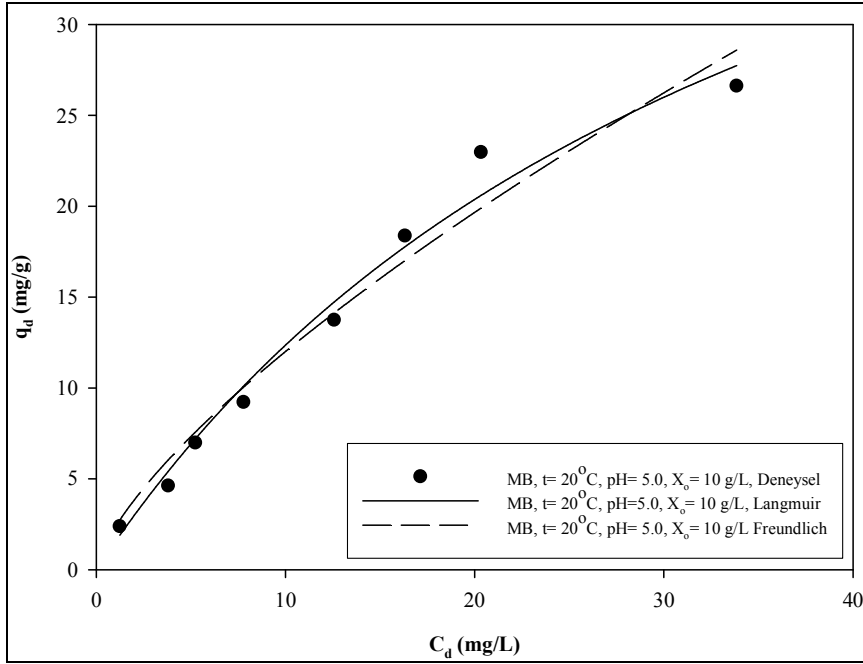
Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon sabitlerine bakıldığında; R^2 değerleri her iki izoterm için de yüksektir ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonu her iki izotermde de uyum göstermektedir. Wang ve Chen'nin (2006) yayınladıkları rapora göre, *S. cerevisiae* mayasının biyometaryal olarak kullanıldığı tek bileşenli metal biyosorpsiyonunda çoğunlukla elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich modelinin her ikisine de mükemmel uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. Ting ve Sun (2000), *S. cerevisiae* mayası ile Cu(II) biyosorpsiyonunda verilerin her iki modele de çok iyi uyum gösterdiğini bildirmişlerdir



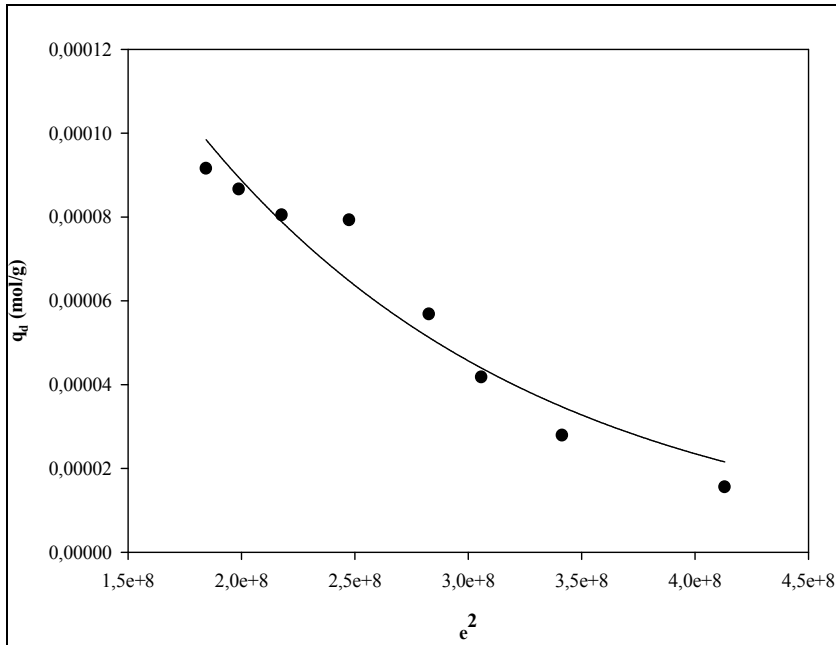
Şekil 5.79 Cu(II) iyonlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



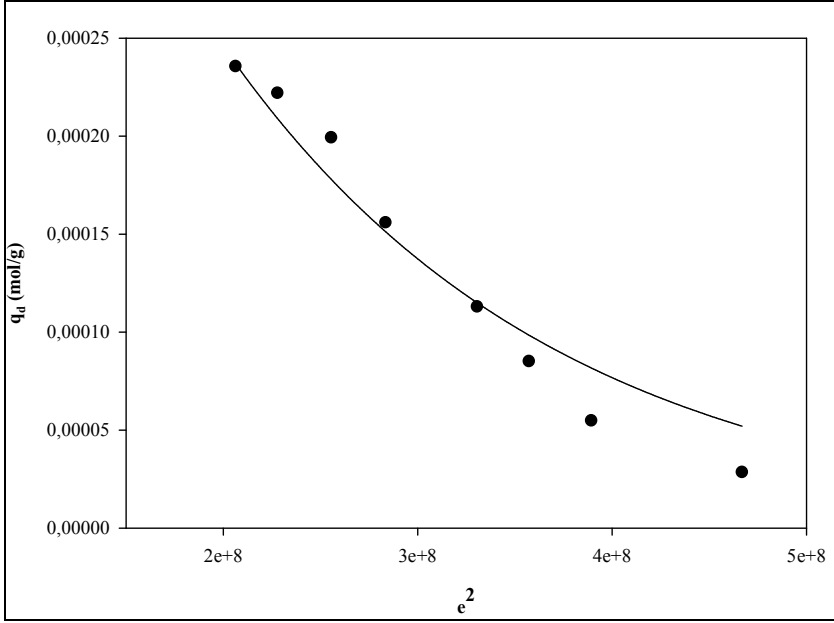
Şekil 5.80 Ni(II) iyonlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



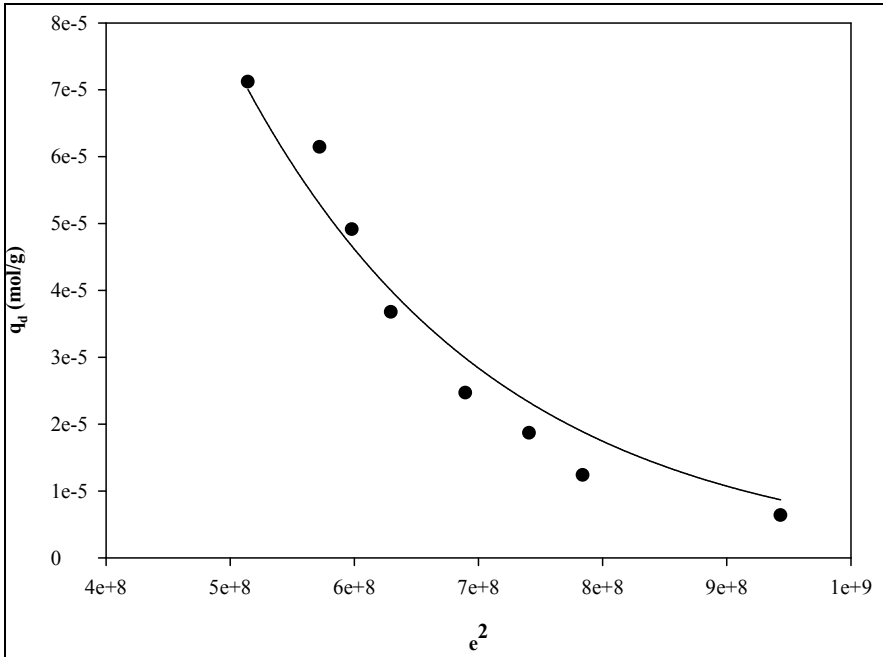
Şekil 5.81 MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.82 Cu(II) iyonlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonununun D-R modeline uyumu



Şekil 5.83 Ni(II) iyonlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.84 MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu

Çizelge 5.19 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli Biyosorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	8.25	0.011	0.982	0.40	1.99	0.956	$3.35 \cdot 10^{-4}$	21.27	$6.64 \cdot 10^{-9}$	8.68	0.967
Ni(II)	21.39	0.013	0.995	0.84	1.76	0.977	$7.87 \cdot 10^{-4}$	46.19	$5.82 \cdot 10^{-9}$	9.27	0.975
MB	58.02	0.027	0.991	2.33	1.41	0.983	$8.56 \cdot 10^{-4}$	320.06	$4.87 \cdot 10^{-9}$	10.13	0.976

Padmavathy (2008) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Ni(II) biyosorpsiyonu çalışmasında, elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları sırasıyla Q_{max} 9.01 mg/g, b 0.212 L/mg, R^2 0.954, k_F 3.37 L/g, n 5.88 ve R^2 0.980 olarak bulunmuştur. Bag ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Ni(II) biyosorpsiyonu çalışmasında da maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 3.2 mg/g, Özer ve Özer (2003) tarafından yapılan çalışmada 46.3 mg/g bulunurken, Volesky (1990a) tarafından yapılan çeşitli ağır metallerin biyosorpsiyonla giderimi çalışmasında da Ni(II) için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 65 mg/g olarak bulunmuştur. Zhang ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Cu(II) giderimi çalışmasında da elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları sırasıyla Q_{max} 10.27 mg/g, b 0.015 L/mg, R^2 0.997, k_F 0.401 mg/g, n 1.762 ve R^2 0.964 olarak bulunmuştur. Özer ve Özer (2003), her bir metalin biyosorplanma kapasitesinin farklı olmasını, mikroorganizmaların farklı yapılarının, fonksiyonel gruplarının ve yüzey alanları ile her metalin farklı kimyasal yapıları nedeniyle olduğunu bildirmişlerdir.

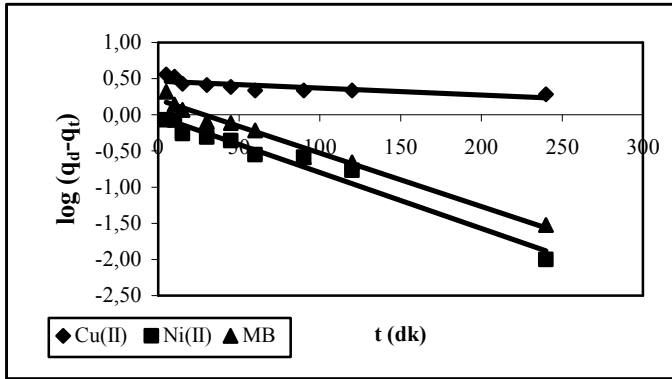
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Çabuk ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Pb(II) biyosorpsiyonu çalışmasında da D-R izoterminden q_m değeri $3.52 \cdot 10^{-4}$ mol/g ve ortalama adsorpsiyon enerjisi E değeri ise 10.89 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durumun kimyasal iyon değişim mekanizmasına uygun olduğunu belirtmişlerdir.

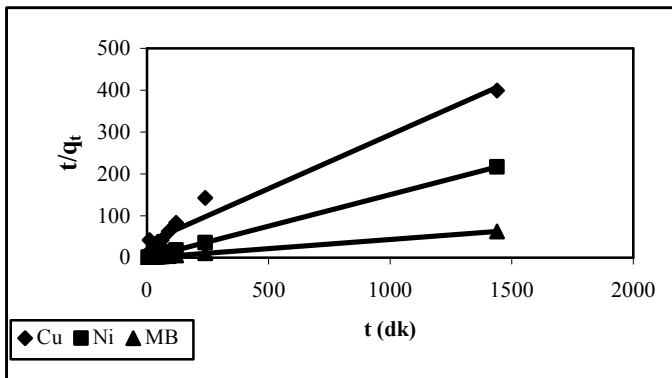
S. cerevisiae'nin Cu(II), Ni(II) ve MB için farklı başlangıç derişimlerinde bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri ise Çizelge E 1.3'de sunulmuştur. Bu değerlere göre, Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae* tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür (Stephen vd., 2006).

5.1.5.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

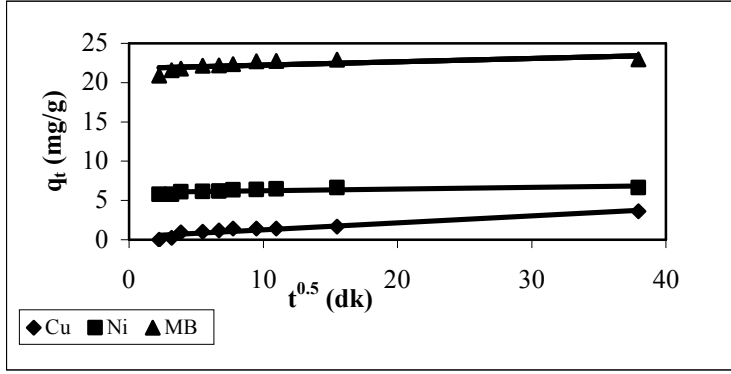
Kinetik modeller, metal giderimi için biyosorbentlerin işleyişini değerlendirme ve metal biyosorpsiyonunun mekanizmasını daha iyi anlamak amacı ile kullanılmaktadır (Wang ve Chen, 2006). Bu amaçla, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 5.0'da, X_0 : 10 g/L, C_0 : 100, 100, 250 mg/L ve 20 °C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci derece (Şekil 5.85) ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ ve t'ye karşı t/q_t grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.86). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 5.87). Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen sözde birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) ve dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları (q_d,teo), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.20'de sunulmuştur.



Şekil 5.85 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.86 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.87 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Şekil 5.87'ye bakıldığında ilk 10-15 dk içerisinde biyosorbentın yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), daha sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008).

Çizelge 5.20'ye bakıldığında özellikle Ni(II) ve MB'nin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonundan elde edilen veriler sözde birinci derece kinetik modele uygulandığında korelasyon sabitlerinin yüksek çıktığı görülmektedir. Ancak deneysel $q_{d,den}$ değerlerinin, bu modelden elde edilen $q_{d,teo}$ değerlerinden farklı olduğu, sözde ikinci derece kinetik modelden elde edilen $q_{d,teo}$ değerlerine daha iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Literatürde de buna benzer olay, Sun ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları anaerobik çamur ile Malachite Green'in biyosorpsiyonu çalışmasında da gözlenmiştir. Yaptıkları çalışmada, 1. ve 2. kinetik çalışmaları yapılmış ve 1. dereceden kinetik çalışmasının R^2 değerleri yüksek çıkmasına rağmen deneysel q_d değerleri ile teorik q_d değerleri farklı çıkmıştır. Aynı durum, Sun ve Yang (2003) modifiye turba ile katyonik boya adsorpsiyonu çalışmasında da gözlenmiştir.

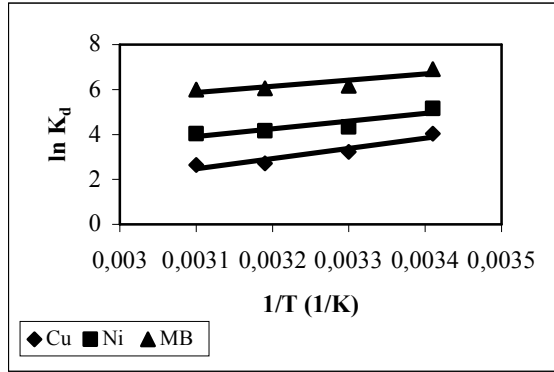
Padmavathy ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan *S. cerevisiae*'nin ölü hücreleri ile Ni(II) giderim çalışmasında da deneysel veriler birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanmıştır. Her iki modelin hız sabitleri ve teorik q_d değerleri karşılaştırıldığında deneysel verilere ikinci derece kinetiğin uyum gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, korelasyon sabitinin en yüksek değeri de yine ikinci derece kinetik modellerinde bulunmuştur (>%97).

Çizelge 5.20 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model				Tanecek İç Difüzyon k_i (mg/g.dk ^{0.5})	
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)	h (mg/g.dk)		R^2
Cu(II)	2.30.10 ⁻³	2.93	0.609	1.82.10 ⁻³	3.89	0.027	0.971	0.0884
Ni(II)	0.018	0.95	0.968	0.068	6.65	3.007	1.000	0.0213
MB	0.017	1.62	0.980	0.043	22.99	22.720	1.000	0.0428

5.1.5.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.88'de sunulmuştur. Çizelge 5.21'de Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler sunulmuştur.



Şekil 5.88 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.21 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R ²
Cu(II)	-37.90	-0.09	-11.53	0.914
Ni(II)	-28.70	-0.06	-11.20	0.841
MB	-23.10	-0.02	-17.24	0.789

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

Çizelge 5.21'den görüldüğü üzere Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri pozitif (-), ΔH değerleri (-) bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonu ekzotermik, spontane ve entropi azalımı olarak değerlendirilebilir. Yüksek sıcaklıklarda metal sorpsiyonunun azalması, biyosorpsiyon için kullanılan hücre yüzeylerindeki bazı alanların bozulması ile açıklanabilir (Wang ve Chen, 2006).

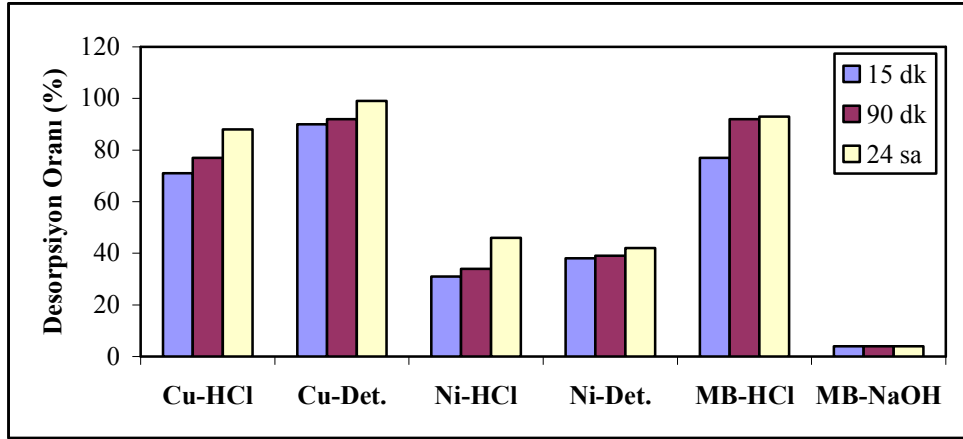
Özer ve Özer (2003) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) giderim çalışmasında da yapılan termodinamik çalışmalar sonunda prosesin ekzotermik ve fiziksel olduğu belirlenmiştir.

5.1.5.11 Desorpsiyon Çalışması

Biyosorbentin hazırlanması/üretimi maliyetli olduğu durumlarda desorpsiyon oldukça gerekli bir işlemdir. Desorpsiyon prosesinin başarılı olması, biyosorpsiyon mekanizmasına, biyosorbentin tipine ve seçilen desorbentlere bağlıdır. Seçilen desorbentler, biyosorbente zarar vermemelidir, maliyeti düşük ve verimi yüksek olmalıdır. Pek çok araştırmacı farklı desorbentler kullanarak metallerin geri kazanımını sağlamışlardır (Das, 2010).

Cu(II) ve Ni(II) ile biyosorpsiyon işleminde doygunluğa ulaşan *S. cerevisiae* için hiçbir metalde çökelmeye sebep olmayan 0.1 M HCl ve deterjan, MB ile doygunluğa ulaşan *S. cerevisiae* için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH desorbent çözeltisi olarak kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 5.89).

Şekil 5.89'da, HCl ve deterjan desorbent çözeltileri ile Cu(II)'ın geri kazanımına bakıldığında deterjanın HCl'e göre daha iyi bir desorbent olduğu, Ni(II)'in geri kazanımına bakıldığında ise HCl ile deterjan arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.89 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

Bu durum, biyosorbentlerin ön işlem çalışmalarında elde edilen sonuçlara dayandırılabilir. Yazıcı ve arkadaşları (2008) da, alkali çözeltilerle (deterjan, NaOH) yaptıkları ön işlem çalışmalarında Cu(II) için iyi bir giderim verimi sağlamışlardır. Alkali ortamda, H^+ ile Na^+ ya da Ca^{+2} , nin aktif bağlanma alanlarının geçici bir süre yer değiştirdiğini ve bu yer değiştirmenin iyonlarının büyüklüğü nedeniyle, Cu(II) için olumlu sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Çünkü Na^+ ya da Ca^{+2} için Cu(II) ile yer

değiştirme H^+ ile $Cu(II)$ 'in yer değiştirmesinden daha kolaydır. Desorpsiyon olayı da bir yer değiştirme olduğu için aynı durum burada da gerçekleşmiş olabilir.

MB'nin geri kazanımına bakıldığında ise, HCl'in NaOH'e göre çok daha iyi bir desorbent olduğu görülmektedir. Bu da, HCl asitinin protonları ile biyomasın aktif alanlarındaki metal katyonları arasındaki iyon değişimine dayanmaktadır.

5.1.5.12 *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya)'nın Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Bu çalışmada, $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 5.0'da, 24 saat temas süresinde, 10 g/L biyosorbent dozajında çalışma yürütülmüştür. $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltilerden giderim verimi (%) Çizelge 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.22 *S. cerevisiae*'nin $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve MB Seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
<i>S. cerevisiae</i>	21	41	76

S. cerevisiae'nin ilgisinin sırasıyla $MB > Ni(II) > Cu(II)$ olduğu açıkça görülmektedir. Aynı koşullarda, tek bileşenli yapılan çalışmalarda $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve MB için giderim verimi sırasıyla %36, 66 ve 92 olarak bulunmuştur.

Genellikle iyonlar arasındaki rekabet, biyosorpsiyon verimini azaltıcı yöndedir. Bu azalmanın boyutu da iyonlara göre farklılık göstermektedir. Zhang (2010) tarafından yapılan doğal ve ön işlemden geçirilmiş *S. cerevisiae* ile $Cu(II)$ biyosorpsiyonu çalışmasında, $Cu(II)$ içeren çözeltilere $Ni(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$, $Mg(II)$, Na^+ ve K^+ ilave edilmiştir. $Cu(II)$ 'nin biyosorpsiyonunun $Ni(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ varlığında $Ca(II)$, $Mg(II)$, Na^+ ve K^+ 'a oranla daha çok azaldığı belirlenmiştir. Çünkü biyomastaki sınırlı bağlanma alanları nedeniyle $Cu(II)$ ile çözeltideki diğer iyonlar rekabete başlamıştır (Vasudevan vd., 2002). Bu nedenle çözeltiden $Cu(II)$ biyosorpsiyonu azalmıştır. Buna benzer sonuçlar Vasudevan ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile tek

değerlikli ve çift değerlikli iyonların biyosorpsiyonu çalışmasında da elde edilmiştir. Vasudevan ve arkadaşlarına (2002) göre, alkali ve toprak alkali katyonlar ile organik fonksiyonel grupların bağlanması oldukça zordur (Marques, 1999). Ancak ağır metaller için tam tersi durum söz konusudur. Ayrıca, biyomastaki fonksiyonel grupların özelliği, iyonların yarıçapı, yükü ve derişimi bu durumu etkilemektedir (Zhang, 2010).

5.1.5.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa, Ni(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 1 sa, MB için; C_0 250 mg/L, X_0 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 90 dk). Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimleri Çizelge 5.23’de sunulmuştur.

Çizelge 5.23 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*’ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	36	64	91
0.01	24	88	42
0.05	10	88	45
0.10	7	80	49
0.50	0	72	96
1.00	0	69	97

Cu(II)’nin *S. cerevisiae*’ye biyosorpsiyonunda ortamda bulunan NaCl’den olumsuz yönde etkilendiği, Ni(II)’nin 0.01-0.1 mol L⁻¹ NaCl derişimlerinde, MB’nin ise 0.50-1.00 mol L⁻¹ NaCl derişimlerinde giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında da buna benzer sonuçlar bulunmuştur (Doğan vd., 2009; Tekin vd., 2005; Blockhous vd., 1997; Vermöhlen vd., 2000; Özdemir vd., 2006; German-Heins ve Flury, 2000; Guo vd., 2003).

5.1.5.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*’ye biyosorpsiyonunun her iki izoterme de uyum sağladığı ancak

Langmuir izoterm modelinin R^2 (0.982, 0.995, 0.991) değerinin Freundlich izoterm modelinin R^2 (0.956 0.977, 0.983) değerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre eşitliği, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

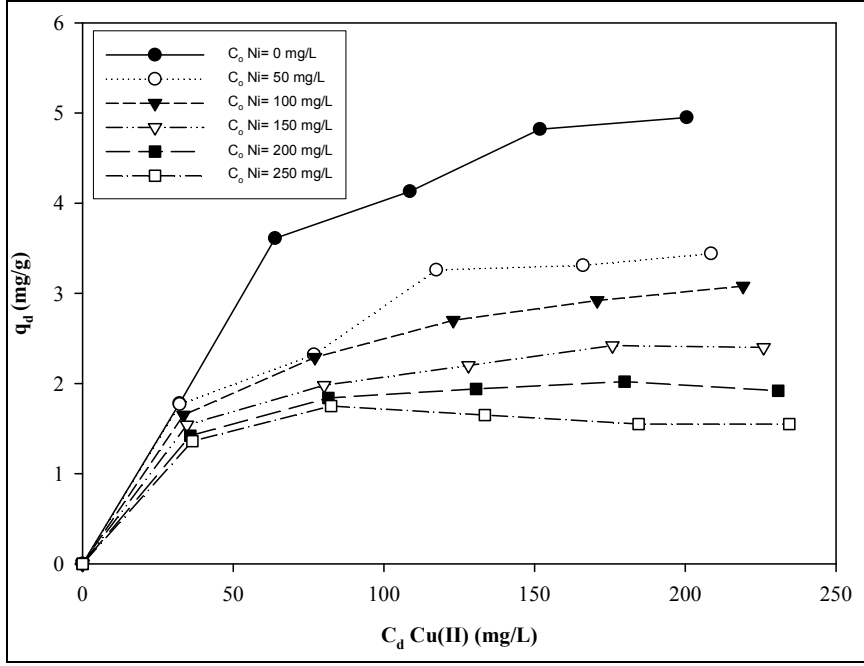
$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{0,091C_d} \cdot \frac{1}{1 + 0,011C_d}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{0,279C_d} \cdot \frac{1}{1 + 0,013C_d}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{1,569C_d} \cdot \frac{1}{1 + 0,027C_d}$$

Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 5.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

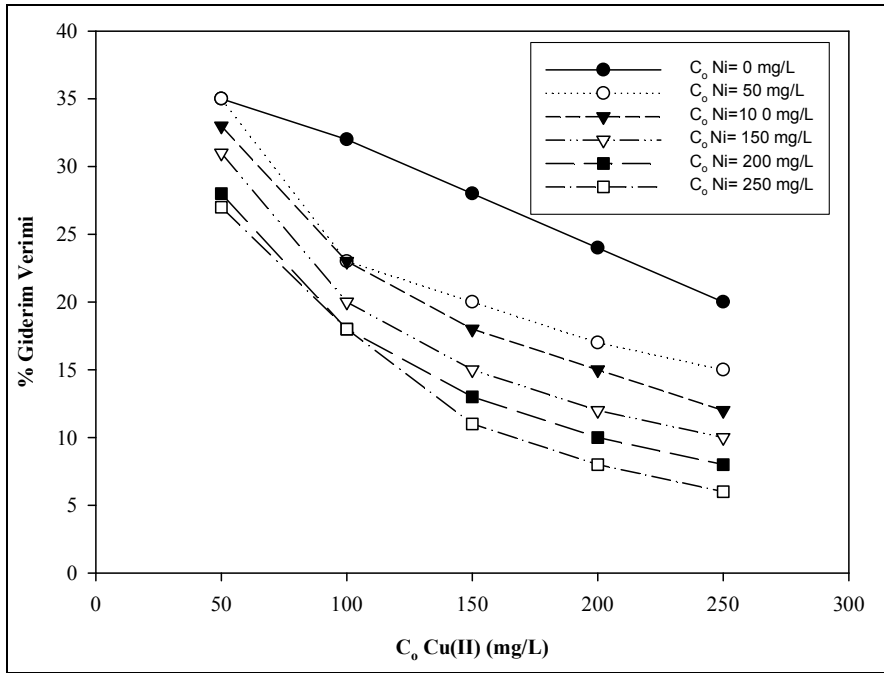
5.1.6 *Saccharomyce cerevisiae* (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

5.1.6.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 saat (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözülden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.90 ve Şekil 5.91'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözülden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.90 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 10 g/L)



Şekil 5.91 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

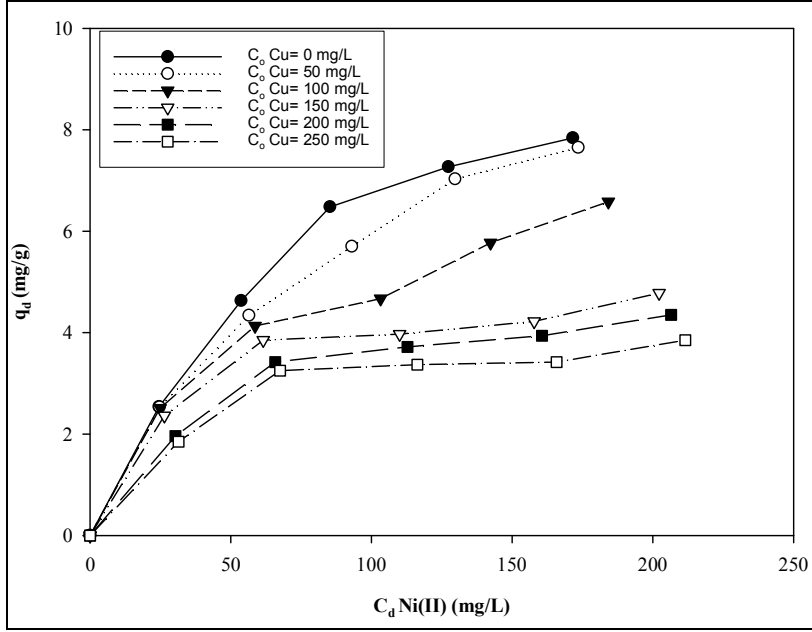
Şekil 5.90'dan görüldüğü üzere ortamdaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.91'e bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin ile artması çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 3.61$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 1.75 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.6.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

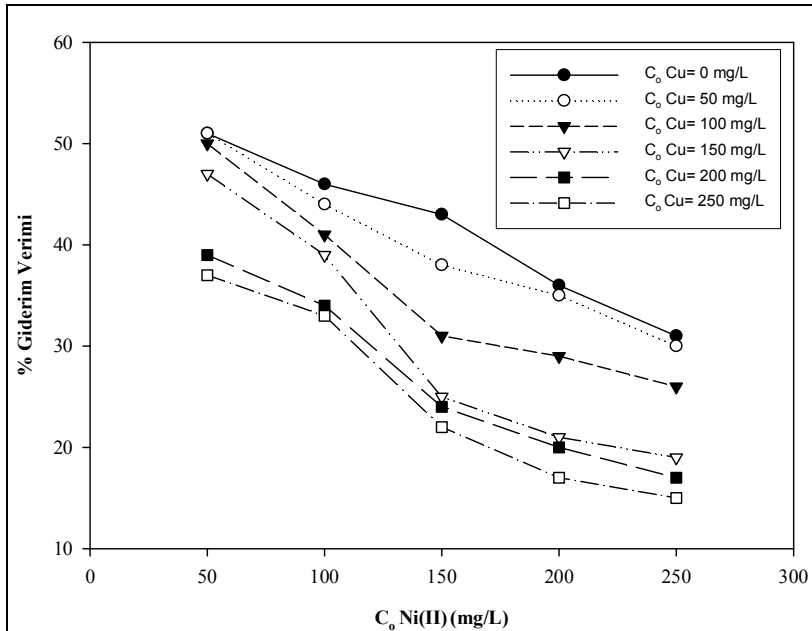
Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 saat (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.92 ve Şekil 5.93'de pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.92'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.93'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 4.63$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 3.25 mg/g'a düştüğü

gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.92 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)



Şekil 5.93 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_o : 10 g/L)

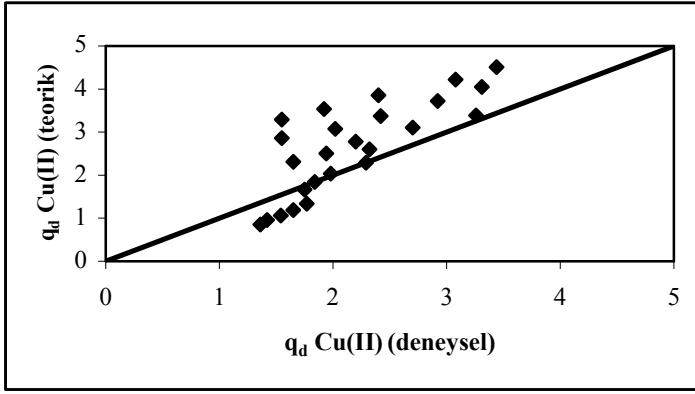
Ayrıca, Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarında, Ni(II) iyonları *S. cerevisiae* tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple, MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Ni(II) iyonları tercih edilmiştir.

5.1.6.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

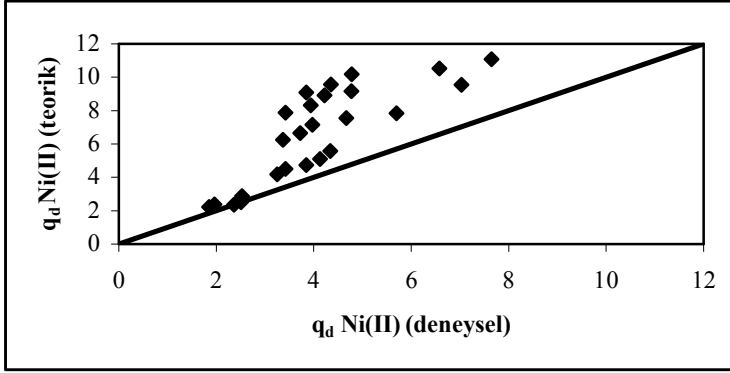
pH 5.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.24'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.94, 5.95, 5.96 ve 5.97'de sunulmuştur.

Çizelge 5.24 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

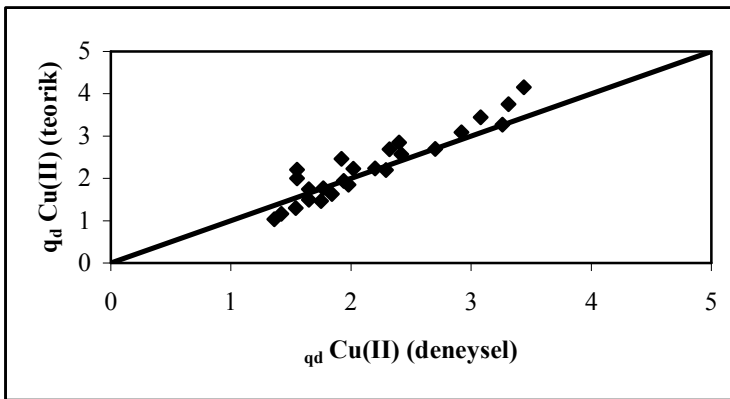
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni
α	1.5699	1.8142
β	1.8554	2.4138
Freundlich Sabitleri		
x	-0.0743	0.3045
y	0.01881	0.2822
z	0.7780	0.6849



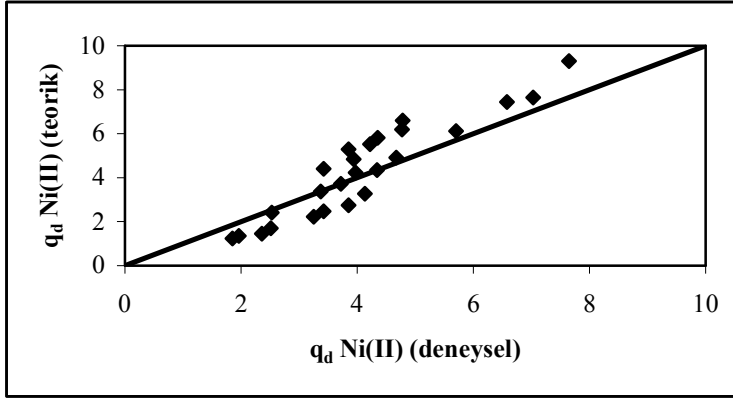
Şekil 5.94 Cu(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.95 Ni(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ya Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.96 Cu(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



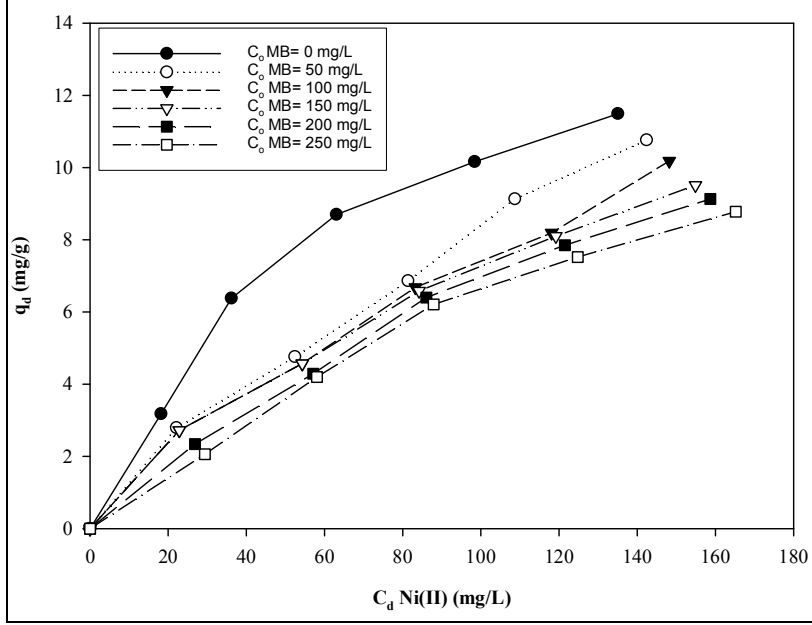
Şekil 5.97 Ni(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.6.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

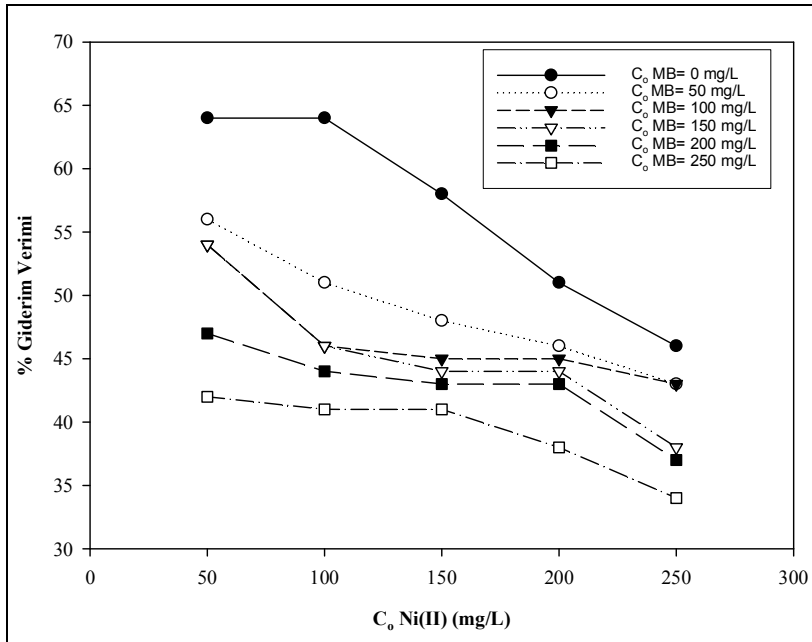
Cu(II)-MB ikili karışımların *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 90 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C 'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş, Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ve çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.98 ve Şekil 5.99'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB derişimlerinde, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.98'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.99'a bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{d\text{Ni(II)}} = 6.38$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 4.20 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak

MB'nin, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



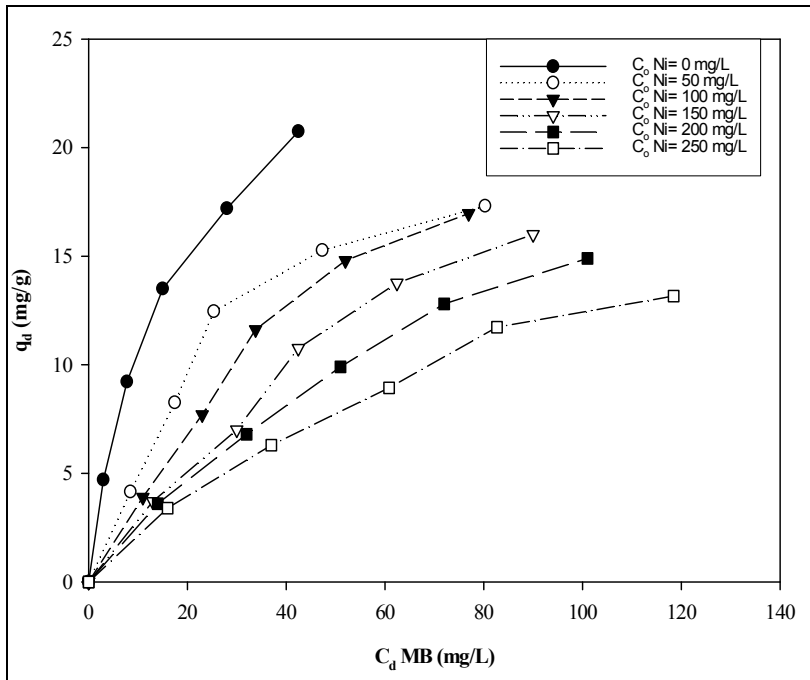
Şekil 5.98 pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)



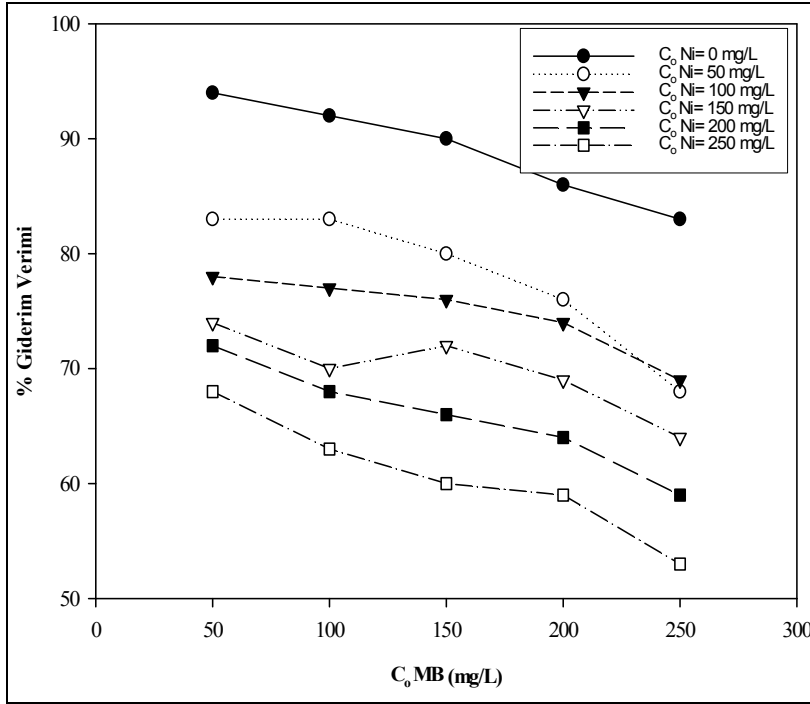
Şekil 5.99 pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözülden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_o : 10 g/L)

5.1.6.5 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Ni(II)-MB ikili karışımların *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 90 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.100 ve Şekil 5.101'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu derişimlerinde, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyon derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.100 pH 5.0'da MB-Ni(II) ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_0 : 10 g/L)



Şekil 5.101 pH 5.0'da Ni(II)-MB ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Şekil 5.100'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.101'e bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 9.22$ mg/g iken, aynı başlangıç MB derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 6.30 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

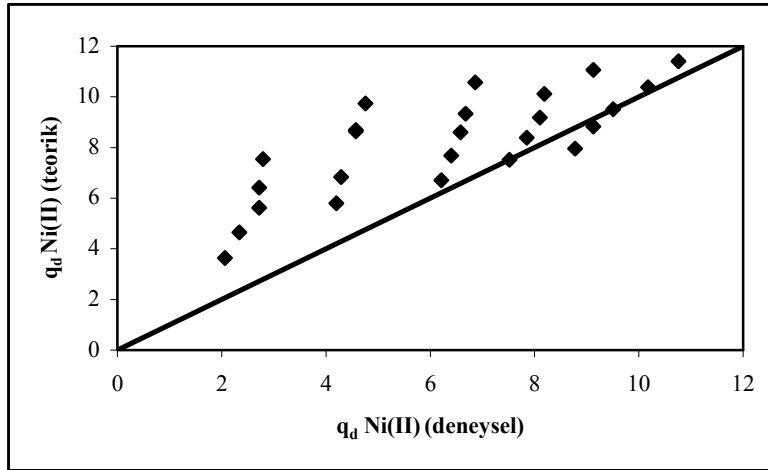
5.1.6.6 Nikel(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

pH 5.0 değerinde, Ni(II)-MB ikili karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Ni(II) iyonunun

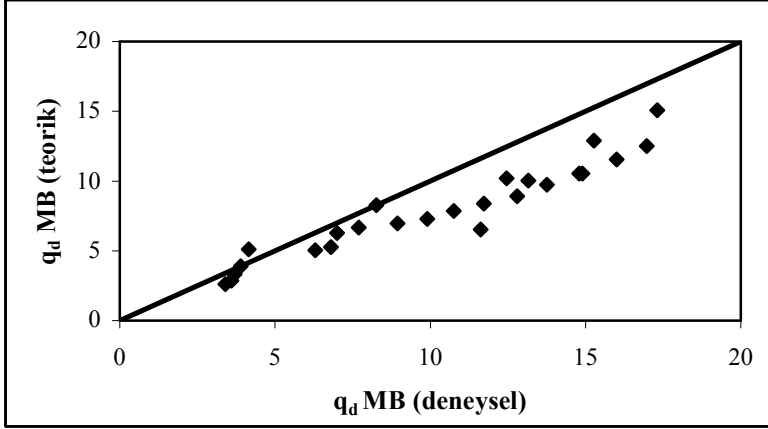
varlığının MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.25'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.102, 5.103, 5.104 ve 5.105'de sunulmuştur.

Çizelge 5.25 Ni(II)-MB karışımının *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

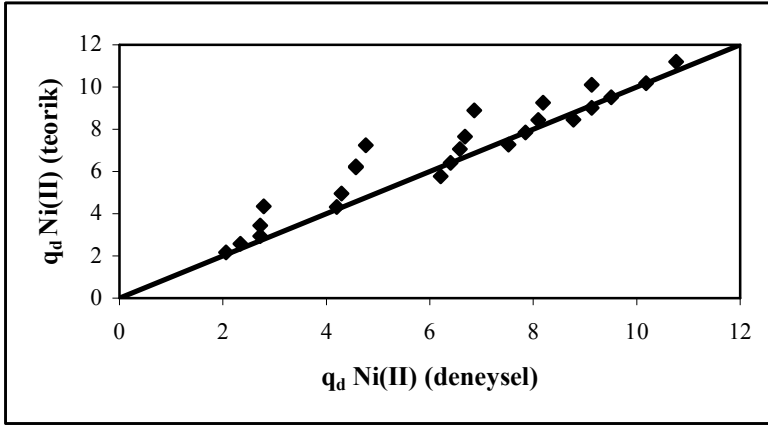
Langmuir Sabitleri	Ni(II)	MB
α	1.2794	1.2275
β	1.3189	19495
Freundlich Sabitleri		
x	1.0700	0.6200
y	5.6151	0.7342
z	0.6886	0.5765



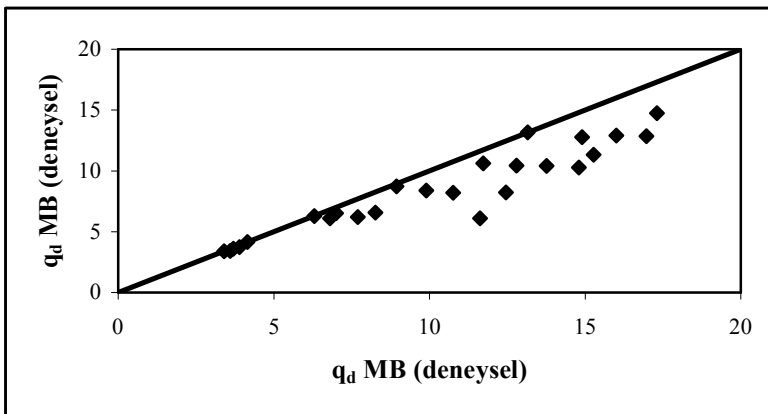
Şekil 5.102 Ni(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.103 MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.104 Ni(II) iyonunun *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.105 MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.7 Ön İşlemden Geçirilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

5.1.7.1 Kurutulmuş *Saccharomyces Cerevisiae*'nin Ön İşlemden Geçirilme Çalışması

S. cerevisiae maya hücrelerinin farklı ön işlemlerden geçirilme yöntemleri bulunmaktadır. Genellikle kullanılan fiziksel yöntemler, vakumlama, dondurma-kurutma, kaynatma ya da ısıtma ve otoklavdır. Kimyasal yöntemler içerisinde de asit ve alkaliler, metanol ve formaldehit gibi farklı organik ve inorganik kimyasallar yer almaktadır (Wang ve Chen, 2006). Deneysel çalışmada, biyosorbent olarak kullanılacak olan *S. cerevisiae* Çizelge 4.4'de belirtilen ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemlerden geçirilen *S. cerevisiae*, belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmıştır. Ön işlem görmüş *S. cerevisiae* bağlı olarak Cu(II), Ni(II) ve MB'nin q_d (mg/g), Δq_d (mg/g) değerleri Çizelge 5.26'da verilmiştir. Buna göre doğal *S. cerevisiae* giderim verimi de göz önünde tutularak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda en yüksek q_d (mg/g) (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 4.66, 7.57 ve 9.37 mg/g) ve Δq_d (mg/g) değerini (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla %29, 14 ve 2) ve giderim verimini (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla %47, 76, 94) sağlayan ticari deterjan ile işlem görmüş *S. cerevisiae* (atık maya) (DİM), kesikli sistemlerdeki deneylerde kullanılmasına karar verilmiştir. Δq_d (mg/g) Bkz. Eşitlik 5.3 ile hesaplanmıştır. *S. cerevisiae* biyosorbenti kullanılarak yapılan kesikli deney sisteminin aynı koşullarında DİM biyosorbenti kullanılarak çalışılmıştır.

Böylece Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesinin *S. cerevisiae* ve DİM biyosorbentlerine biyosorpsiyonu ile *S. cerevisiae* ve DİM'in birbiriyle kıyaslanması mümkün olacaktır.

Ölü hücreler ile metal biyosorpsiyonunda hücre duvarlarının rolü oldukça önemlidir. Bu nedenle, ısıtma, kimyasal işlemler ya da öğütme gibi işlemler metal biyosorpsiyonunu arttırabilir. Bu tür işlemler sonunda, hücrenin yüzey alanının artması ya da hücre membranlarının tahribi sonucunda bağlanma alanları artabilir (Errasquín ve Vázquez, 2003).

Brierly'e (1990) göre; NaOH, deterjan ve diğer alkali çözeltiler ile ön işlemler, biyomasın yüzey duvarlarında ve metal bağlama alanlarındaki fonksiyonel grupların biçimlerinin bozulmasına sebep olabilirler. Ayrıca artan alkalinite de çeşitli metallerin hidrolizine sebep olmaktadır. Bu nedenle ön işlem görmüş biyomasın biyosorpsiyon kapasitesinde iyileşme görülmektedir.

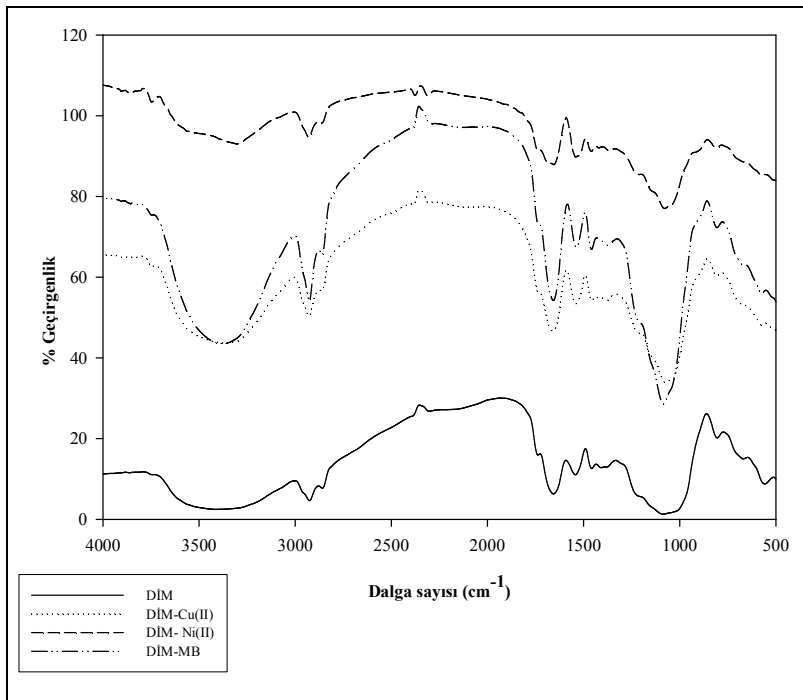
Çizelge 5.26 Ön işlem görmüş *S. cerevisiae*'nin Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasiteleri (Şartlar: Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için sırasıyla; C_0 : 100 mg/L, pH:5.0, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, 60 dk, 90 dk, t: 20°C)

		Ön İşlem Yöntemleri							Fiziksel Yöntemler	
S. Cerevisiae	Asidik Çözeltiler	Asitlik Çözeltiler		Alkali Çözeltiler		Tuz Çözeltileri		NaCl	Otoklav	
		Asetik Asit (%10)	Formaldehit (%10)	Etanol (%10)	NaOH	Ticari Deterjan	CaCl ₂			
Cu(II) q _d (mg/g) Δq _d (%)	3.61	0.90	3.00	0.19	2.87	4.66	1.75	1.36	3.48	
		-75.00	-17.00	-95.00	-21.00	29.00	-52.00	-62.00	-4.00	
Ni(II) q _d (mg/g) Δq _d (%)	6.63	3.76	4.14	4.11	4.72	7.57	4.42	4.41	1.45	
		-43.00	-38.00	-38.00	-29.00	14.00	-33.00	-34.00	-78	
MB q _d (mg/g) Δq _d (%)	9.22	9.35	9.33	9.34	9.26	9.37	9.23	9.32	9.36	
		1.00	1.00	1.00	0.00	2.00	0.00	1.00	2.00	

5.1.7.2 Ön İşlemden Geçirilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (DİM)'in Yapısal Karakterizasyonu

Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin deterjan ile ön işlemden geçirilmiş *S. cerevisiae* (DİM)'e biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.106 ve Şekil 5.107'de verilmiştir.

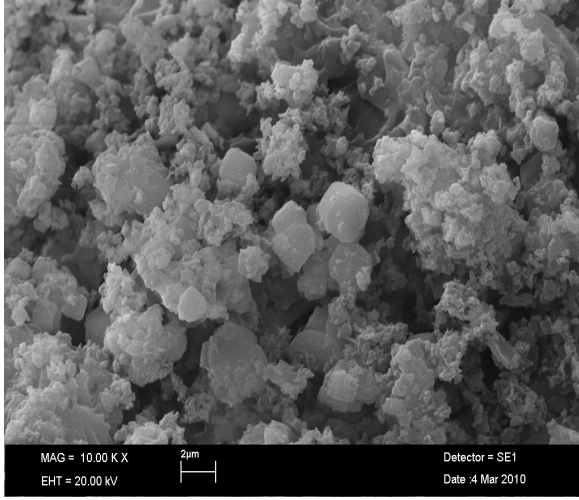
Çizelge 5.27'de ise deterjan ile ön işlemden geçirilen *S. cerevisiae* (DİM)'in FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar verilmiştir (Fereidouni vd., 2009; Selatnia vd., 2004; Nadeem vd., 2008).



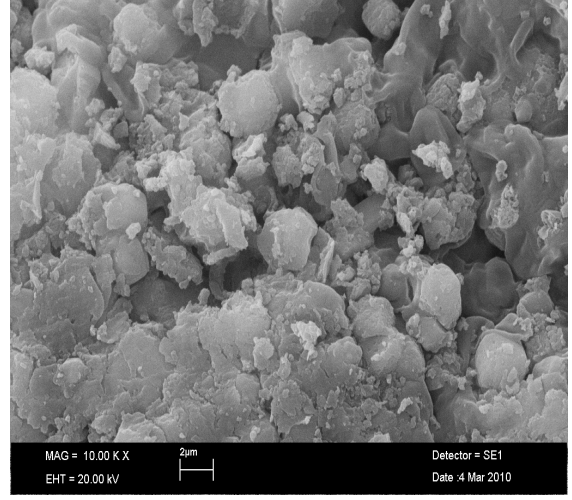
Şekil 5.106 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

Çizelge 5.27 DİM'in FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar (Fereidouni vd., 2009; Selatnia vd., 2004; Nadeem vd., 2008).

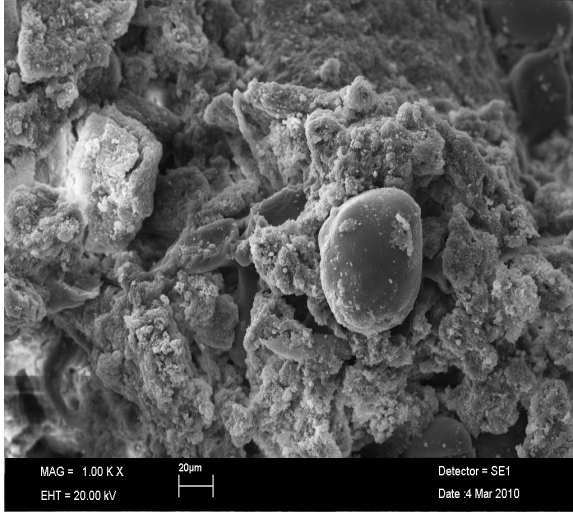
Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplara göre gözlenen pik davranışları
3600-3200	OH'ın gerilme titreşimi
2850-2956	Alkanlar C-H gerilme titreşimi
2850-2956	Alkanlar C-H gerilme titreşimi
1730-1625	-C=O gerilme titreşimi
1600-1500	N=O gerilme titreşimi
1550-1450	N-H kıvrılma titreşimi
1400-1300	-N=O gerilme titreşimi
1260-1000	-CO gerilme titreşimi, karboksilik asit
1300-1000	-C-O gerilme titreşimi



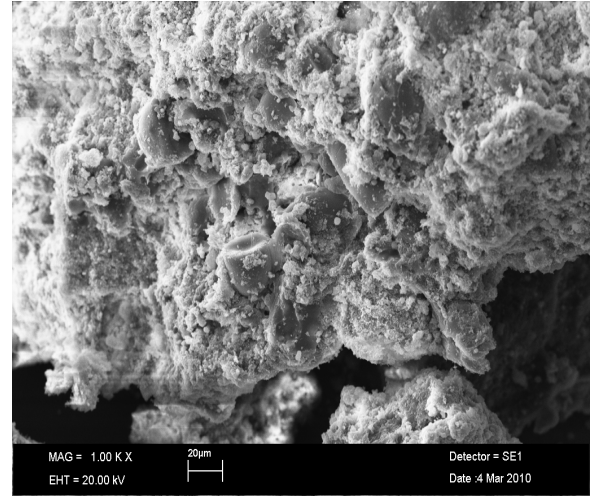
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.107 DİM'in biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri

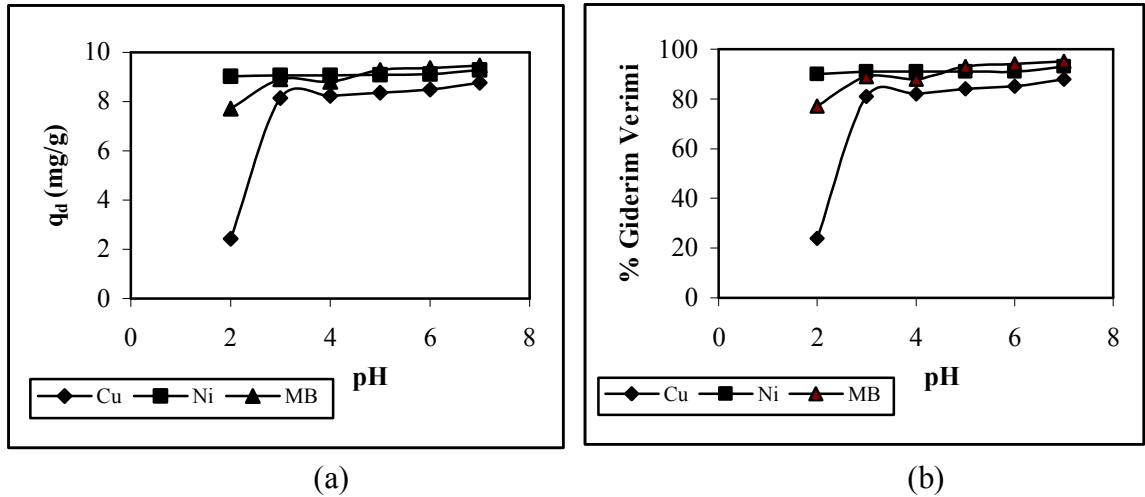
Buna benzer sonuçlar, Yazıcı ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmalarda da elde edilmiştir. Yazıcı ve arkadaşlarına (2008) göre, ham *S. cerevisiae*'ye göre spektrumdaki bazı piklerin değişmesi ön işlem sonucunda *S. cerevisiae*'nin fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişiklikler nedeniyledir. Şekil 5.71 ile Şekil 5.106 kıyaslandığında, işlem görmüş (DİM) ya da işlem görmemiş *S. cerevisiae*'nin her ikisinin FT-IR spektrumundan da görüldüğü üzere ön işlem sonucunda *S. cerevisiae*'nin yapısındaki kimyasal gruplarda önemli kimyasal değişikliğe uğramamıştır. 3600-3200 cm^{-1} , 1600-1500 cm^{-1} ve 1550-1450 cm^{-1} bantlarının piklerinde azalma gözlenirken, 1260-1000 cm^{-1} bandının piklerinde Ni(II) ile yüklü biyomas için azalma gözlenirken, Cu(II) ve MB ile yüklü biyomasın spektrumunda artış gözlenmiştir. DİM'in Cu(II), Ni(II) ve MB ile biyosorpsiyondan sonraki FT-IR spektrumlarına

bakıldığında ise; FT-IR spektrumunda gözlenen pik deformasyonları biyosorpsiyon için kanıt olarak değerlendirilebilir. Cu(II) ve MB ile biyosorpsiyondan sonra, $3600-3220\text{ cm}^{-1}$, $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ ve $1260-1000\text{ cm}^{-1}$ bandında artış gözlenmiştir.

Düzgün, pürüzsüz, kadifemsi ve küresel biçimde olan *S. cerevisiae*'nın (Bkz. Şekil 5.72), deterjan ile işlem görmüş halde bulunan SEM görüntülerine bakıldığında maya yüzeyinin deterjan ile kaplandığı görülmektedir (Şekil 5.107 a). DİM'in Cu(II), Ni(II) ve MB ile doyumluğa ulaştıktan sonraki SEM görüntülerinde ise hücre şekillerinin çok değişmediği, Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB'nin yüzeyde parçacıklar halinde dağılmış bir görüntü oluşturduğu görülmektedir. Bu da biyosorpsiyonda mayanın hüce duvarlarının önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Zhang vd., 2009; Zhang vd., 2010; Shu-juan vd., 2008).

5.1.7.3 pH'nin Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici madde derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir. DİM için elde edilen sonuçlar Şekil 5.108'de verilmiştir.



Şekil 5.108 pH'nin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Şekilden görüldüğü gibi pH değeri arttıkça birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarı da artış göstermektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 2.0'da 2.43 mg/g, 9.03 mg/g, 7.72 mg/g iken pH pH 7.0'da

sırasıyla 8.76 mg/g, 9.29 mg/g ve 9.47 mg/g olarak bulunmuştur. Ancak yüksek pH değerlerinde metal kompleksleri çökelme gösterdiği için biyosorpsiyon çalışmalarını olumsuz etkilemektedir (Wu, 2007; Müjde ve Özer, 2003). Bu nedenle çalışmalar, pH 5.0'da yürütülecektir. pH 5.0'daki biyosorpsiyon kapasiteleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 8.36, 9.09 ve 9.29 mg/g'dır.

Doğal maya ile yapılan çalışmaya bakıldığında ise Cu(II), Ni(II) ve MB için biyosorpsiyon kapasiteleri pH 5.0 değerinde 3.61, 6.63 ve 9.22 mg/g bulunmuştur. Ön işlemin özellikle Cu(II) ve Ni(II)'in biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmektedir.

İzoelektrik açısından değerlendirildiğinde ise DİM biyosorbenti için PZC noktası; pH_{PZC} 7.50 olarak bulunmuştur. Bu durumda pH'nin 7.50'nin altındaki değerlerinde DİM biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu, 7.50'nin üzerindeki değerlerinde ise DİM'in (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbentini negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. Bu durumda; pH 5.0 değerinde en iyi giderim verimi sağlandığına göre, bu pH değerinde Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda etkin biyosorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi olduğu düşünülebilir.

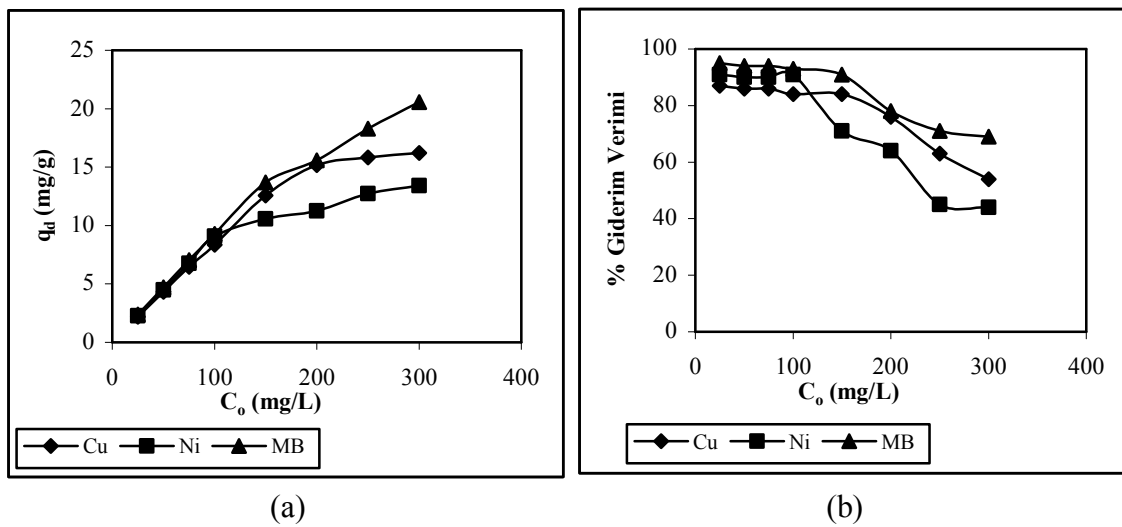
Literatür incelendiğinde, yapılan çalışmalarda da pH değerinin artmasıyla metal katyonlarının biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Özer ve Özer, 2003). Özer ve Özer (2003) tarafından yapılan çalışmada da, Pb(II) ve Ni(II) için optimum pH değerleri 5.0 olarak bulunmuştur. Düşük pH'da, hücre duvar bağları tamamen Hidronyum (H_3O^+) iyonlarıyla işbirliği yapmakta ve itici gücün sonucu olarak metal katyonlarının yaklaşımını sınırlamaktadır. pH 5.0 gibi yüksek pH değerlerinde ise divalent pozitif iyonların, biyomastaki negatif yüklü gruplarla etkileşimi mümkün olmaktadır. Diğer yandan da, *S. cerevisiae*'nin hücre duvarlarının dış katmanı bir protein tabakasını içermektedir. Burada bulunan karboksil, fosfat, imidazol ve amino gruplar gibi bağlar da pozitif yüklü metal iyonlarıyla reaksiyonu desteklemektedirler.

Maurya ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan *Fomes fomentarius* ve *Phellinus ignirius* biyosorbentleri ile Metilen Blue giderimi çalışmasında da 100 mg/L Metilen Blue derişiminde pH 3.0-11 aralığında çalışmalar yürütülmüştür. pH değerleri arttıkça *Fomes fomentarius* ve *Phellinus ignirius* biyosorbentleri için sırasıyla Metilen Blue giderimi %18'den %75'e ve %16'dan %79'a ulaşmıştır (Kaushik and Malik, 2009). Maurya ve arkadaşları (2006) bu olayı, (+) yüklü Metilen

Blue ve (-) yüklü biyosorbent arasındaki elektrostatik kuvvetlerin artmasına bağlamışlardır.

5.1.7.4 Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, pH 5.0, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) başlangıç kirlenici derişimi 25-300 mg/L aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.109’da verilmiştir.



Şekil 5.109 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, X₀: 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

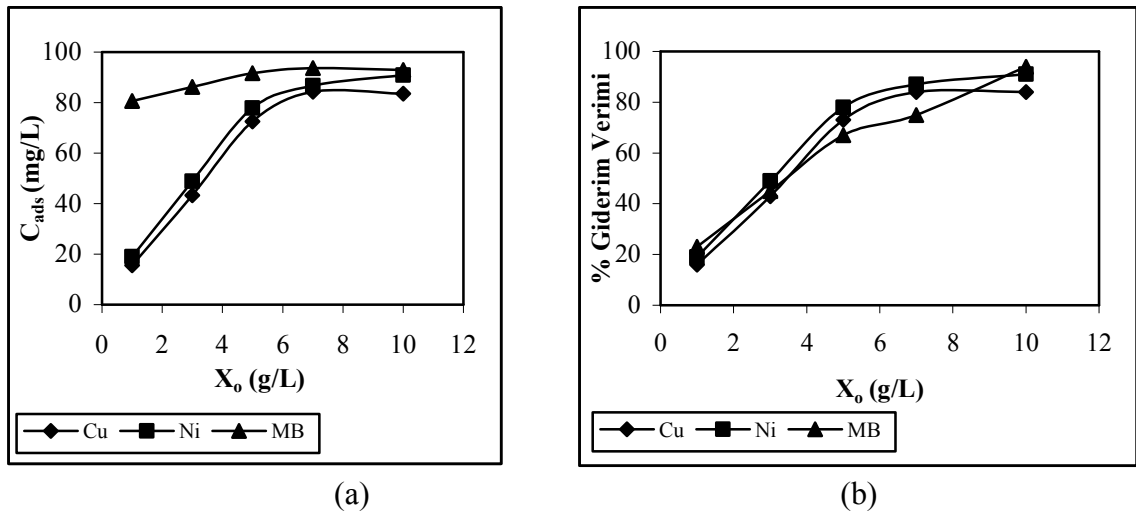
Şekil 5.109’a bakıldığında, başlangıç kirlenici derişimi arttıkça, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan kirlenici miktarının arttığı görülmektedir (Wang ve Chen, 2006). Bustard vd. (1998) Remazol Golden Yellow boyar maddesinin *K. marxianus* IMB3 ile biyosorpsiyonunda da düşük boya derişiminde biyosorpsiyon kapasitesini düşük bulmuşlardır. Başlangıç boya derişimi arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi de önemli derecede artış göstermiştir. Bu ve buna benzer sonuçlar, boya ve biyomas arasındaki etkileşimle ilgili olarak işbirliği biçimini doğrulamaktadır (Aksu, 2005).

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirlenici derişiminde %87, 91 ve 95 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirlenici derişiminde giderim verimi Cu(II) için %54’e, Ni(II) için %45’e ve MB için %69’a düşmüştür. Bu da DİM’in ağır metal ve boya gideriminde

kullanılabileceğini göstermektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için elde edilen q_d (mg/g) değerleri ise 25 mg/L kirletici derişiminde sırasıyla; 2.18, 2.28 ve 2.37 mg/g iken 300 mg/L kirletici derişiminde ise 16.22 13.42 ve 20.56 mg/g'dır. Çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için başlangıç kirletici derişimi değerleri sırasıyla 100, 100 ve 100 mg/L olarak alınacaktır.

5.1.7.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda, biyosorbent dozajının biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, biyosorbent dozajının (X_o : 1-10 g/L aralığında) birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesi derişiminde, pH 5.0'da incelenmiştir (Şekil 5.110).

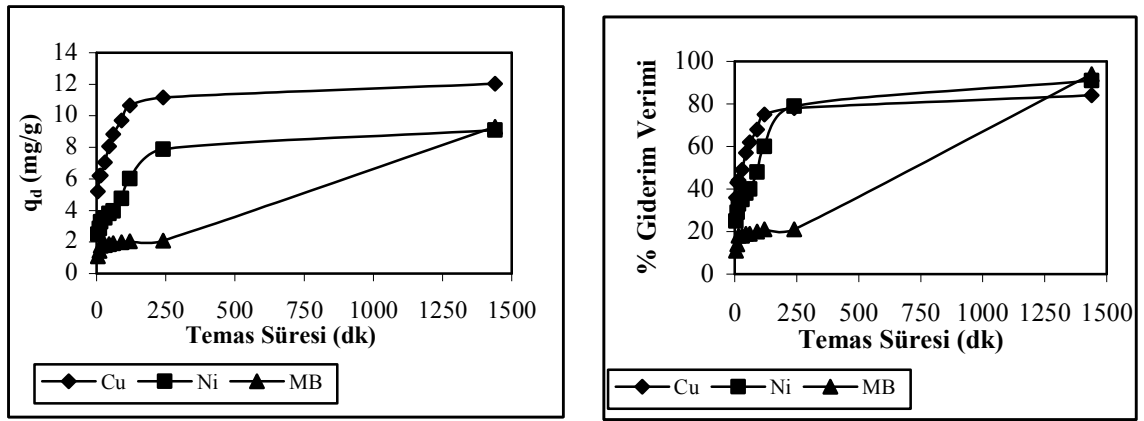


Şekil 5.110 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, C_o : 100 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Şekil 5.110 b'den görüldüğü üzere, X_o : 1 g/L iken sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %16, 19 ve 23 iken, X_o : 10 g/L'de ise sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %84, 91 ve 94'e ulaşmıştır. X_o : 7 g/L'de ise Cu(II) giderim verimi yine %84'dür. Bu nedenle, optimum biyosorbent dozajı (X_o); Cu(II) için 7 g/L, Ni(II) ve MB için 10 g/L olarak seçilmiştir.

5.1.7.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

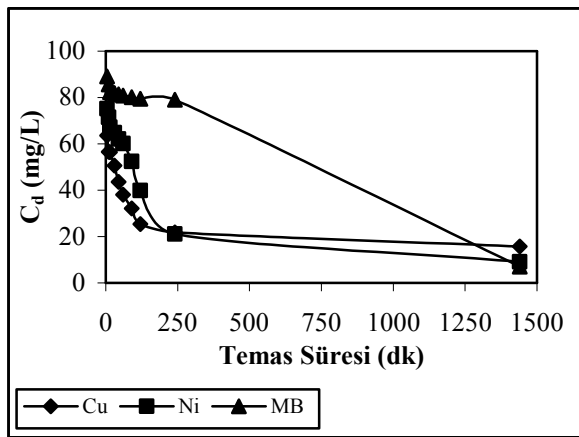
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.111'de temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.112'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon derişimi verilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM üzerine biyosorpsiyonu, birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır.



(a)

(b)

Şekil 5.111 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X₀: 7, 10, 10 g/L, C₀: 100 mg/L, t: 20°C)



Şekil 5.112 DİM'e biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi

Şekil 5.111 a'daki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır.

Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir.

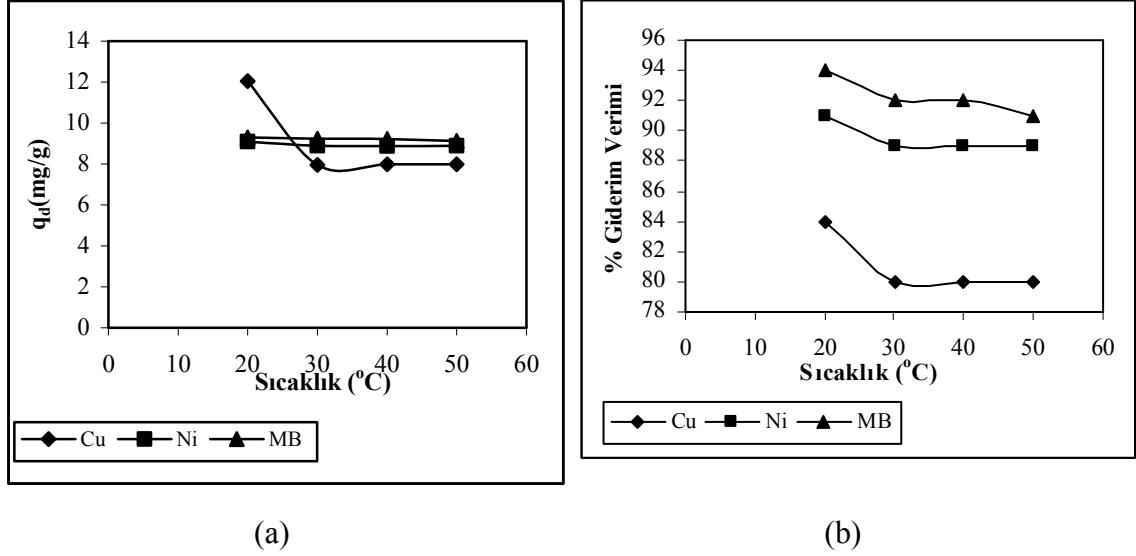
DİM ile iyonlar temas ettikten sonra Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri için ilk 240 dk'da sistemde denge kurulmuştur (%78 ve %79). Bu denge basamağının ardından iyonlar, biyosorplanmaya devam etmiş ve 24 saatte (1440 dk) Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının %84 ve %91'lik kısmı tamamlanmıştır. MB boyar maddesi için ise ilk 240 dk'da %21'lik giderim verimi sağlanırken 24 saatte sistemde denge kurulmuştur (%94). Cu(II), Ni(II) ve MB için 24 saat elde edilen q_d değerleri 12.04, 9.09 ve 9.29 mg/g'dır. Bundan sonraki çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için 24 saat göz önünde tutulacaktır.

Literatüre bakıldığında ise; Çabuk ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *S. cerevisiae* ile Pb(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında ilk 30 dk'da sistem dengeye ulaşmış ve 120 dk sonunda *S. cerevisiae*'nin biyosorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bu da biyosorpsiyonun kısa zamanda gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.7.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, biyosorpsiyon prosesinde önemli bir faktördür (Panda vd., 2006). Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB iyonlarına etkisi, optimum pH değeri olarak saptanan pH 5.0'da, başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB iyonları için 100 mg/L derişiminde, temas süresi 24 saat ve X_0 : 7, 10 ve 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.113'de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine bakıldığında sıcaklık arttıkça biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminde çok önemli bir azalma görülmemektedir. Sıcaklık arttıkça (20°C'den 50°C'ye), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için biyosorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 12.04 mg/g'dan 7.98 mg/g'a, 9.09 mg/g'dan 8.89 mg/g'a ve 9.29 mg/g'dan 9.13 mg/g'a düştüğü, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sulu çözeltiden giderim verimlerinde ise sırasıyla %84'den %80'e, %91'den %89'a ve %94'den %91'e bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça,

biyosorbentin biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermikliği ile açıklanmaktadır (Cruz vd., 2004; Shen ve Duvnjak, 2004; Kapoor ve Viraraghavan, 1997a).



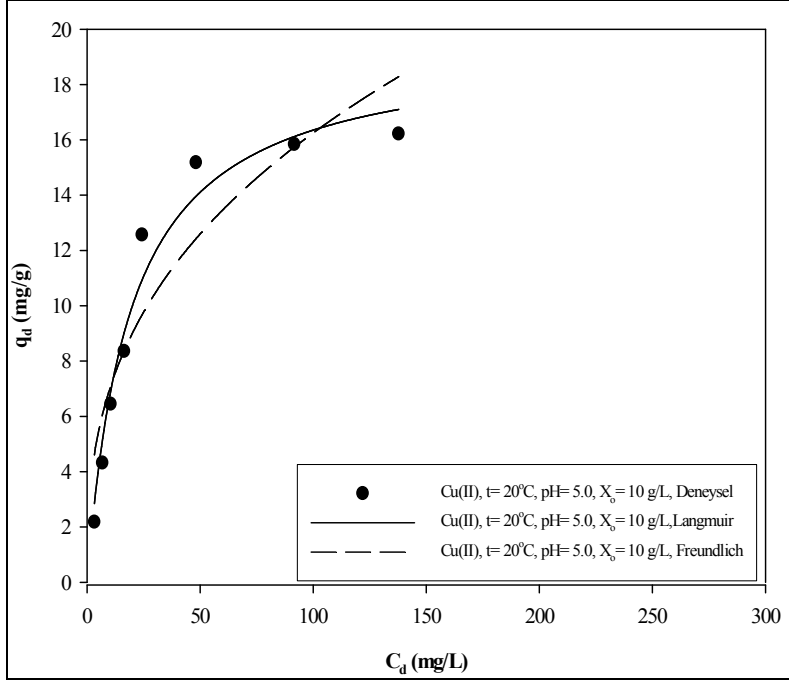
Şekil 5.113 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X_0 : 7, 10, 10 g/L, C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 1440 dk)

Yu ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan Metilen Blue (MB), Rodamin B (RB) ve Bazik Magenta (BM) boya larının maya ile biyosorpsiyonu çalışmasında da pH 6.5'de 35°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda MB'nin biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı, biyosorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu, BM ve RB'nin ise biyosorpsiyon kapasitelerinin arttığı tesbit edilmiştir. Artan sıcaklıkla iyon difüzyonu artmakta ve eğer hız kontrol basamağı difüzyon ise biyosorpsiyon hızı da artmaktadır. Bu durumda, BM ve RB'deki sorpsiyonun difüzyon ile kontrol edildiği söylenebilir (Özer vd., 2006b).

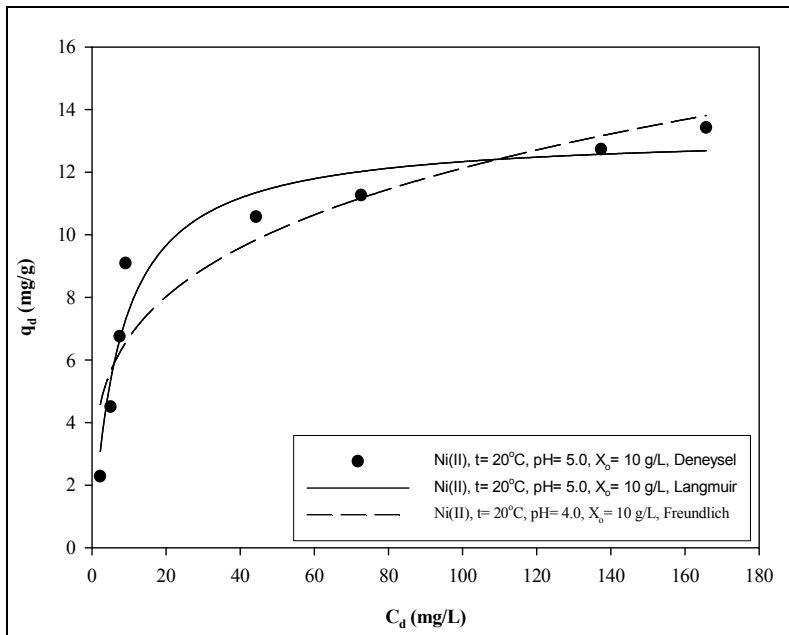
5.1.7.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 5.0'da, oda sıcaklığında (20°C) ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (25-300 mg/L) elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla Şekil 5.114, Şekil 5.115, Şekil 5.116, Şekil 5.117, Şekil 5.118 ve Şekil 5.119'da, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F (L/g) ve n biyosorpsiyon sabitleri ve

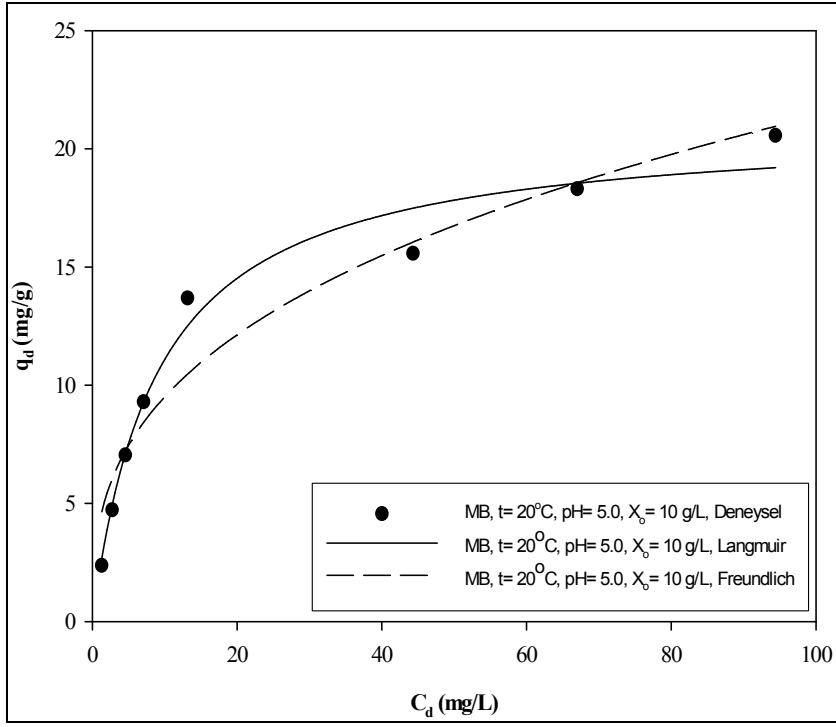
korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.28'de sunulmuştur.



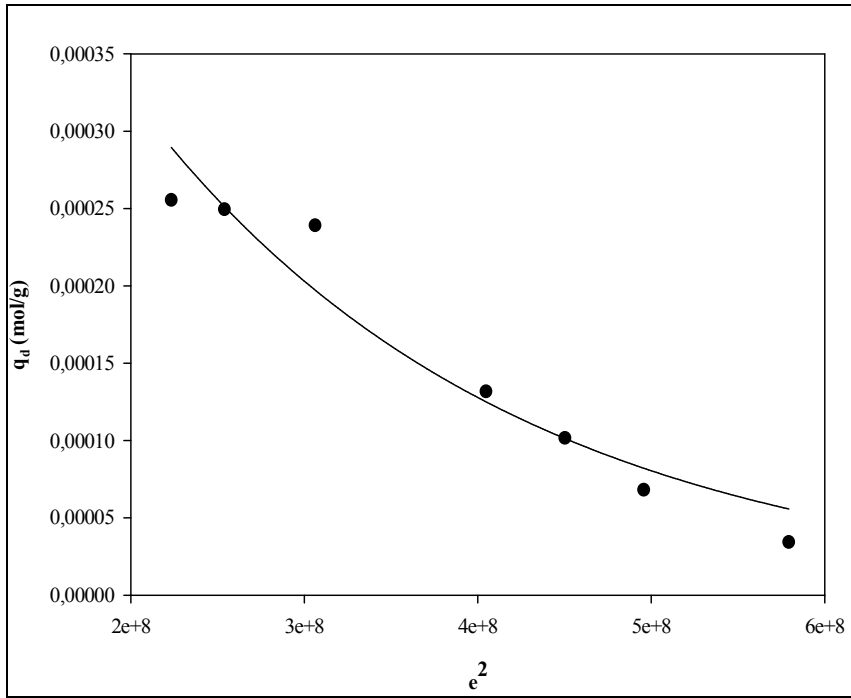
Şekil 5.114 Cu(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonu izotermine Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



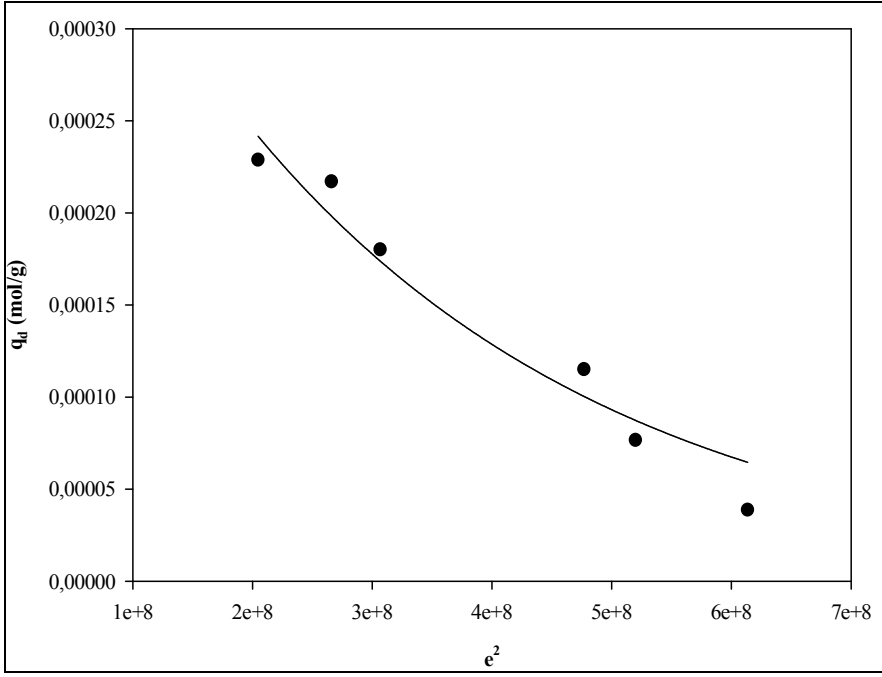
Şekil 5.115 Ni(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonu izotermine Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



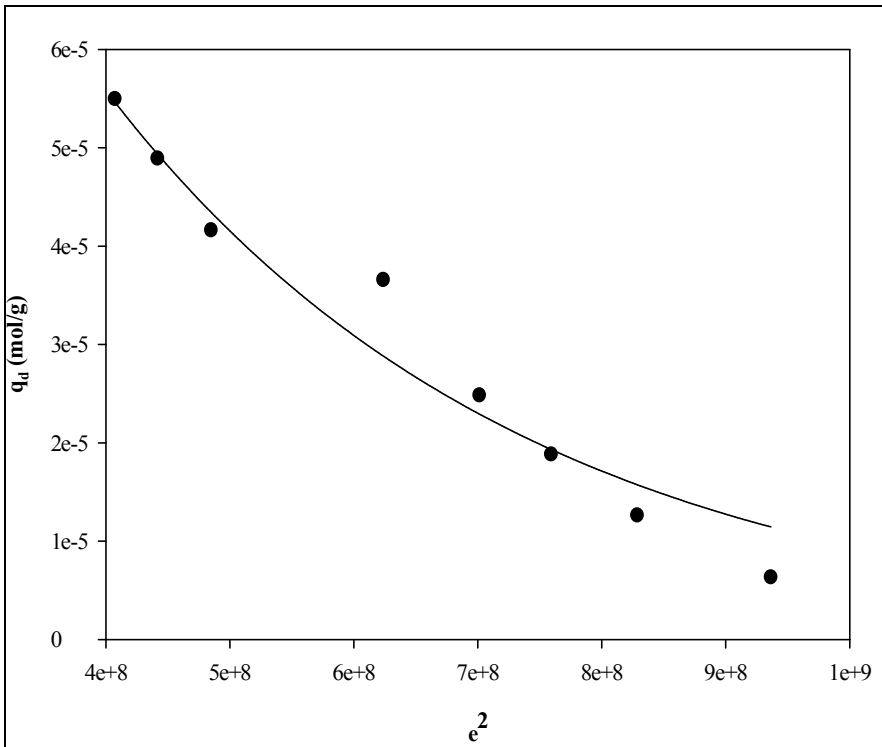
Şekil 5.116 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.117 Cu(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.118 Ni(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.119 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu

Çizelge 5.28 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DIM'e biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	19.45	0.053	0.984	2.99	2.72	0.929	$8.14 \cdot 10^{-4}$	51.88	$4.63 \cdot 10^{-9}$	10.40	0.964
Ni(II)	13.26	0.134	0.971	3.72	3.89	0.934	$4.68 \cdot 10^{-4}$	27.43	$3.23 \cdot 10^{-9}$	12.45	0.974
MB	21.02	0.117	0.988	4.22	2.84	0.969	$1.44 \cdot 10^{-4}$	53.84	$2.51 \cdot 10^{-9}$	14.12	0.966

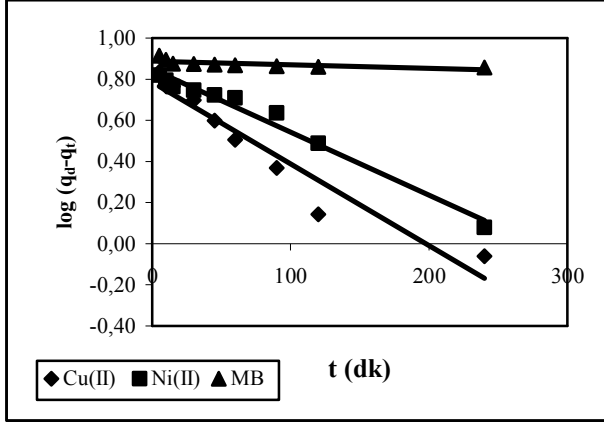
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon sabitlerine bakıldığında; R^2 değerleri her iki izoterm için de yüksektir ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonu her iki izoterme de uyum göstermektedir.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

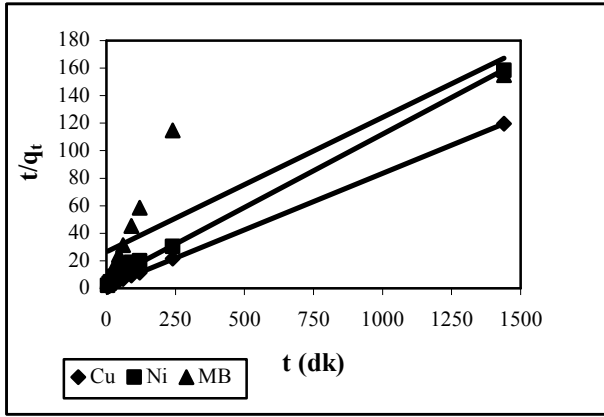
DİM'in Cu(II), Ni(II) ve MB için farklı başlangıç derişimlerinde bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri ise Çizelge E 1.4'de sunulmuştur. Bu değerlere göre, Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür (Stephen vd., 2006).

5.1.7.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

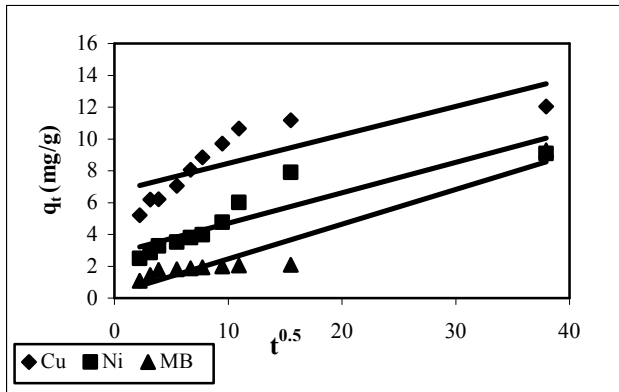
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 5.0'da, X_0 : 7, 10, 10 g/L, C_0 : 100 mg/L ve oda sıcaklığında (20 °C) elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t' 'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ (Şekil 5.120) ve t' 'ye karşı t/q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 5.121). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 5.122). Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen sözde birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) ve dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları ($q_{d,teo}$), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk) ve tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.29'da sunulmuştur.



Şekil 5.120 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.121 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.122 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Çizelge 5.29 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin DIM'e biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

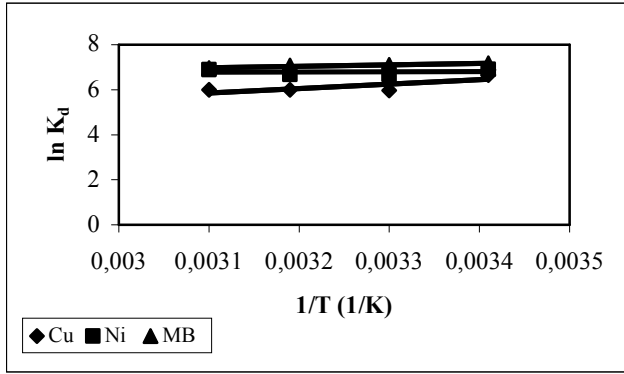
$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model				Tanecek İçi Difüzyon k_i (mg/g.dk ^{0.5})	
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)	h (mg/g.dk)		R^2
Cu(II)	$9.21.10^{-3}$	6.09	0.931	$4.65.10^{-3}$	12.18	0.69	0.999	0.179
Ni(II)	$7.14.10^{-3}$	7.07	0.978	$2.09.10^{-3}$	9.39	0.18	0.997	0.191
MB	$4.61.10^{-4}$	7.71	0.478	$3.61.10^{-4}$	10.23	0.04	0.999	0.218

Şekil 5.122'ye bakıldığında ilk 10-15 dk içerisinde biyosorbentin yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), daha sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

Çizelge 5.29'a bakıldığında sözde birinci derece kinetik modelden bulunan teorik q_d değerleriyle deneysel q_d değerlerinin özellikle Ni(II) ve MB için birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Genellikle sözde birinci derece biyosorpsiyon kinetiği çalışmalarında bulunan $q_{d,teo}$ değerleri $q_{d,den}$ değerlerden çok farklı çıkmaktadır. Ancak bu çalışmada özellikle Ni(II) iyonları ve MB için çok büyük fark görülmemektedir. Ancak sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetiği verilerinin R^2 değerlerinin daha yüksek olması sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetiği verilerinin güvenilirliğini arttırmaktadır. Buna benzer sonuçlar, Padmavathy ve arkadaşlarının (2008) *S. cerevisiae* ile Ni(II) giderimi çalışmasında da bulunmuştur. Deneysel veriler birinci ve sözde ikinci dereceden biyosorpsiyon kinetiğinin her ikisine de uyum göstermiştir. Ancak, sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetiğinin R^2 değerleri daha yüksek olduğundan bu sonuçlar daha güvenilir bulunmuştur. Yine Çizelge 5.29'dan görüldüğü üzere sözde ikinci derece kinetik model için, teorik q_d değerlerinin deneysel q_d değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. Bu durum, biyosorbent ile çözünen arasındaki iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999, Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008). En yüksek k_2 değeri Cu(II)'nin DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilirken en düşük k_2 değeri ise Ni(II) iyonlarının DİM'e biyosorpsiyonunda elde edilmiştir.

5.1.7.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.123'de, bu grafikten elde edilen termodinamik parametreler ise Çizelge 5.30'da sunulmuştur.



Şekil 5.123 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.30 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

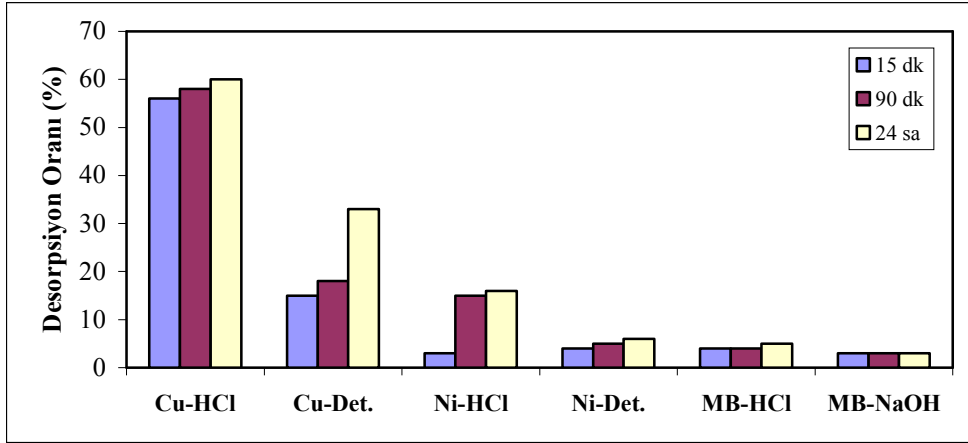
	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R^2
Cu(II)	-16.10	-0.001	-16.39	0.605
Ni(II)	-0.80	0.05	-15.45	0.011
MB	-5.46	0.04	-17.18	0.940

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

Çizelge 5.30'dan da görüldüğü üzere Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin de (-) olması biyosorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret eder (Kapoor ve Viraraghavan, 1997b). ΔS 'in (+) değeri ise biyosorpsiyonun entropi artışı, (-) değeri ise entropi azalımı olduğunu ifade etmektedir.

5.1.7.11 Desorpsiyon Çalışması

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile biyosorpsiyon işleminde doygunluğa ulaşan DİM için hiçbir metalde çökelmeye sebep olmayan 0.1 M HCl ve deterjan, MB ile doygunluğa ulaşan DİM için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH desorbent çözeltisi olarak kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 124).



Şekil 5.124 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

Şekil 5.124’de, HCl ve deterjan desorbent çözeltileri ile Cu(II) ve Ni(II)’nin desorpsiyonuna bakıldığında HCl’in deterjana göre daha iyi bir desorbent olduğu, Ni(II)’in desorpsiyonuna bakıldığında, HCl’in deterjana göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. MB’nin desorpsiyonunda ise her iki desorbent çözeltisinde de (HCl ve NaOH) iyi bir verim sağlamadığı görülmektedir. Literatürde de benzer çalışmalar yapılmıştır. Padmavathy (2008), *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminde HCl ile yaptığı desorpsiyon çalışmasında desorpsiyon oranını %95’in üzerinde bulmuştur.

5.1.7.12 Ön İşlemden Geçirilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya)’nın Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Bu çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 5.0’da, 24 saat temas süresinde, 10 g/L biyosorbent dozajında çalışma yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi (%) Çizelge 5.31’de verilmiştir.

Çizelge 5.31 DİM’in Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
DİM	58	64	85

DİM'in ilgisinin sırasıyla MB>Ni(II)>Cu(II) olduğu görülmektedir. Aynı koşullarda, tek bileşenli yapılan çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi sırasıyla %84, 91 ve 94 olarak bulunmuştur. Genellikle iyonlar arasındaki rekabet, biyosorpsiyon verimini azaltıcı yöndedir. Bu azalmanın boyutu da iyonlara göre farklılık göstermektedir (Zhang 2010, Vasudevan vd., 2002).

5.1.7.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisi, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 7 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa, Ni(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa, MB için; C_0 100 mg/L, X_0 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa). Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözüldüğü giderim verimleri Çizelge 5.32'de sunulmuştur.

Çizelge 5.32 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	84	91	94
0.01	78	90	38
0.05	56	89	42
0.10	31	82	51
0.50	11	78	93
1.00	2	76	97

Cu(II)'nin DİM'e biyosorpsiyonunda ortamda bulunan NaCl'den olumsuz yönde etkilendiği, Ni(II)'nin ise 0.01-0.05 mol L⁻¹ NaCl derişimlerinde giderim veriminde önemli bir değişimin olmadığı NaCl derişimi arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir (%91'den %76'ya). MB'nin ise 0.01-0.1 mol L⁻¹ NaCl derişimlerinde giderim verimlerinin azaldığı, 0.50-1.00 mol L⁻¹ NaCl derişimlerinde ise giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

5.1.7.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunun her iki izoterme de uyum sağladığı ancak Langmuir izoterm modelinin R² (0.984, 0.971, 0.988) değerinin Freundlich izoterm modelinin R² (0.929

0.934, 0.969) değerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre eşitliği, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\frac{1,031C_d}{1 + 0,053C_d}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\frac{1,776C_d}{1 + 0,134C_d}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\frac{2,46C_d}{1 + 0,117C_d}}$$

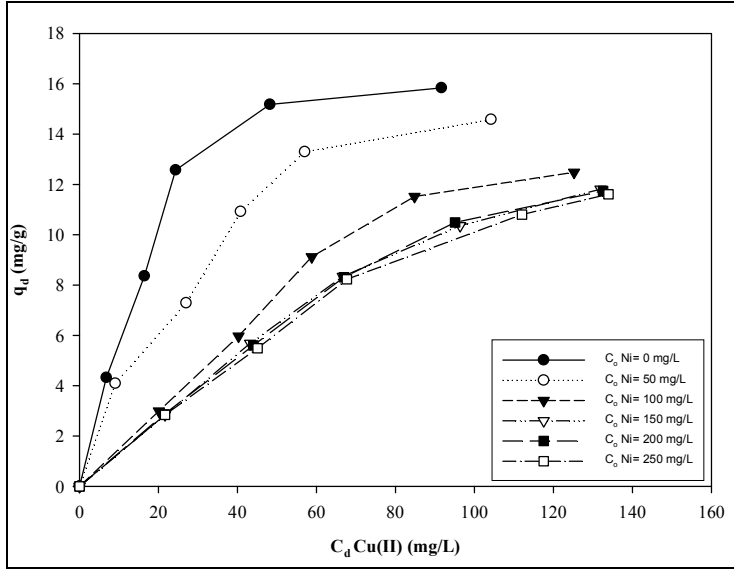
Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 5.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

5.1.8 Ön İşlemden Geçirilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (Atık Maya) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

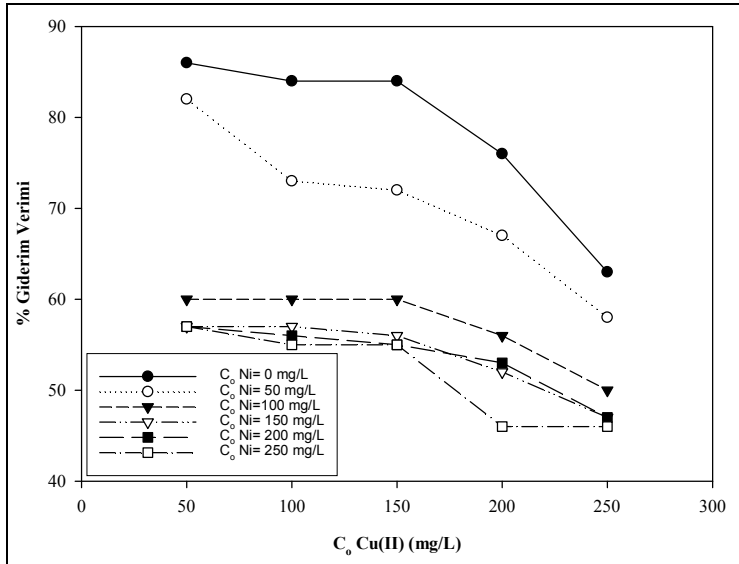
5.1.8.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DİM'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 1440 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.125 ve Şekil 5.126'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.125'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.126'ya bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.125 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

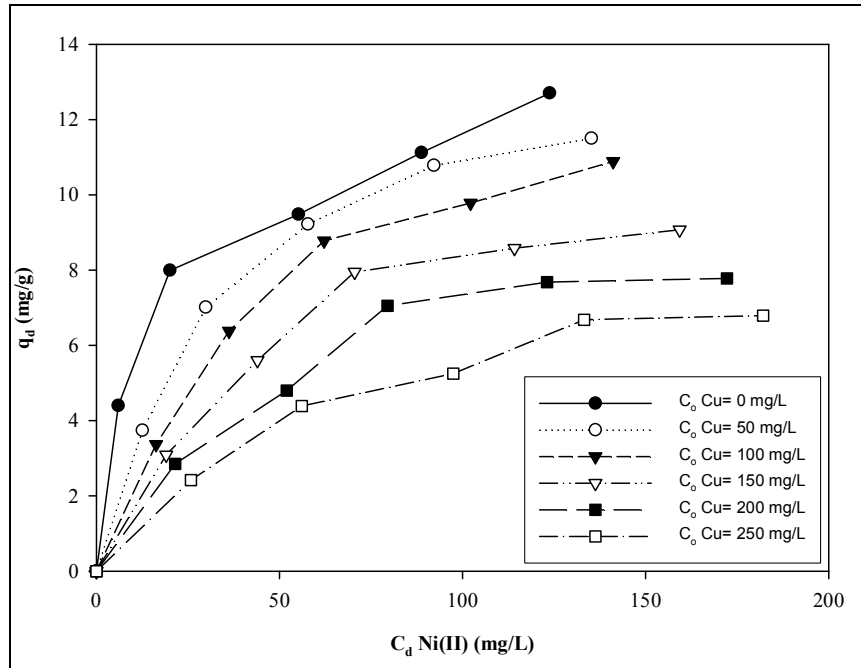


Şekil 5.126 pH 4.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltilerden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 8.36$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 5.49 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.8.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DİM'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 1440 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.127 ve Şekil 5.128'de pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermleri ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

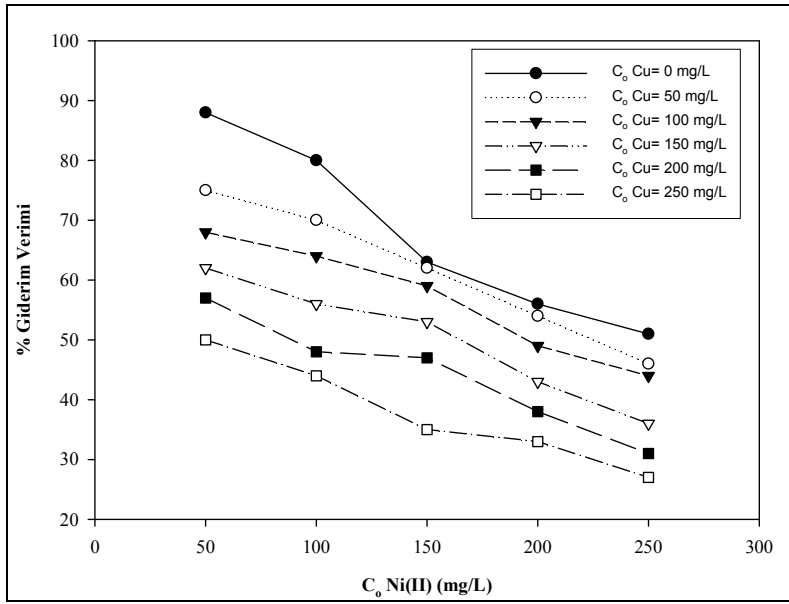


Şekil 5.127 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermleri (t: 20°C, X_0 : 10 g/L)

Şekil 5.127'den de görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.128'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı

görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 7.99$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 4.39 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

Ayrıca Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarında, Cu(II) iyonları DİM tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Cu(II) iyonları tercih edilmiştir.



Şekil 5.128 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltilerden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

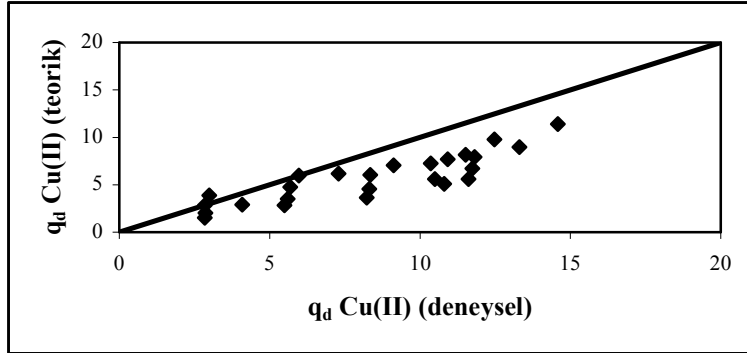
5.1.8.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

pH 5.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel

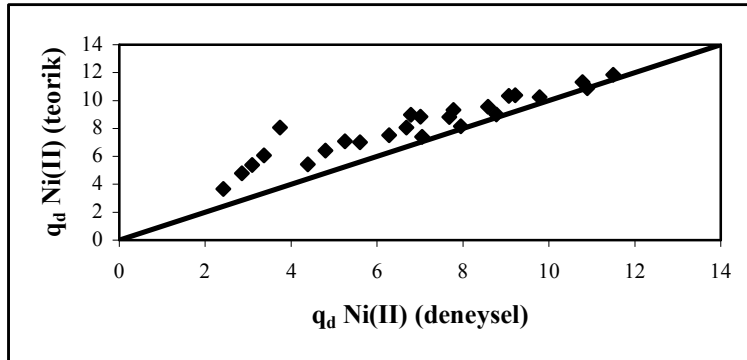
programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.33’de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının DİM’e biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.129, 5.130, 5.131 ve 5.132’de sunulmuştur.

Çizelge 5.33 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonları karışımının DİM’e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

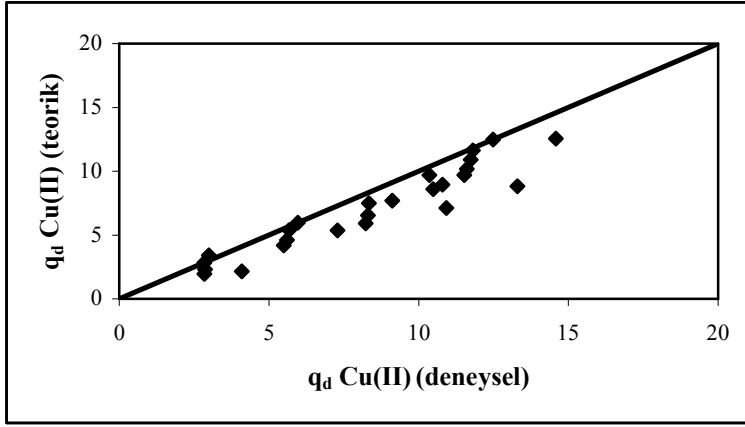
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni(II)
α	1.6387	0.3166
β	2.5018	0.2001
Freundlich Sabitleri		
x	0.9561	0.9930
y	3.9268	0.7456
z	0.5886	1.0454



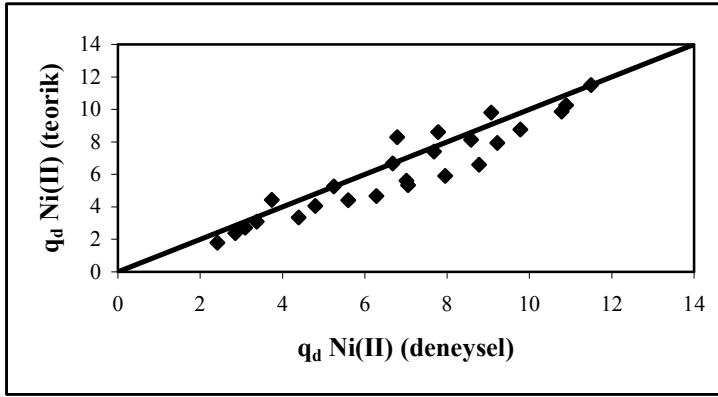
Şekil 5.129 Cu(II) iyonunun DİM’e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.130 Ni(II) iyonunun DİM’e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.131 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

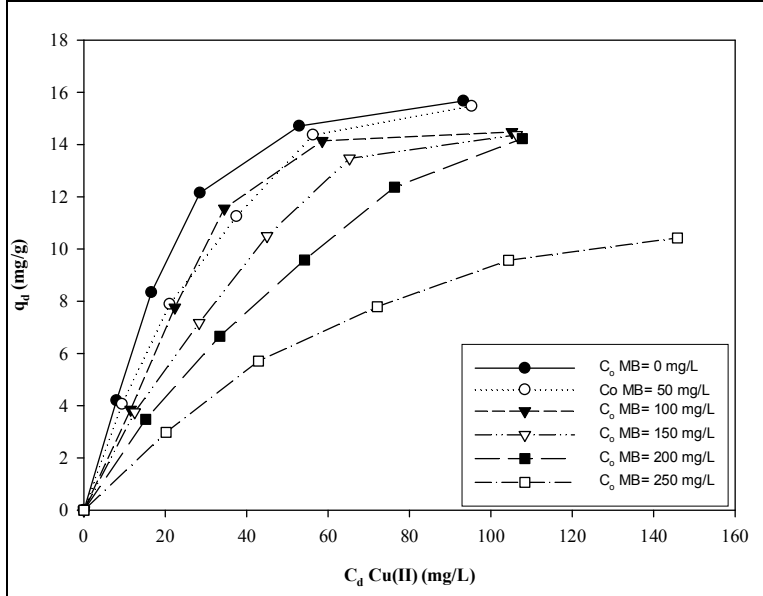


Şekil 5.132 Ni(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

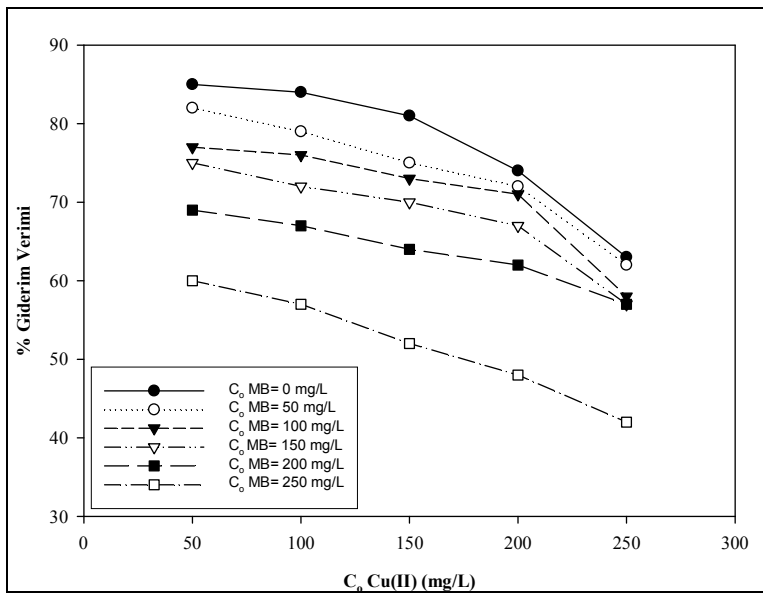
5.1.8.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların DİM'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 1440 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C 'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.133 ve Şekil 5.134'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB boyar maddesi varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına

(q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözülden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiğı sunulmuştur.



Şekil 5.133 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)



Şekil 5.134 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözülden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_o : 10 g/L)

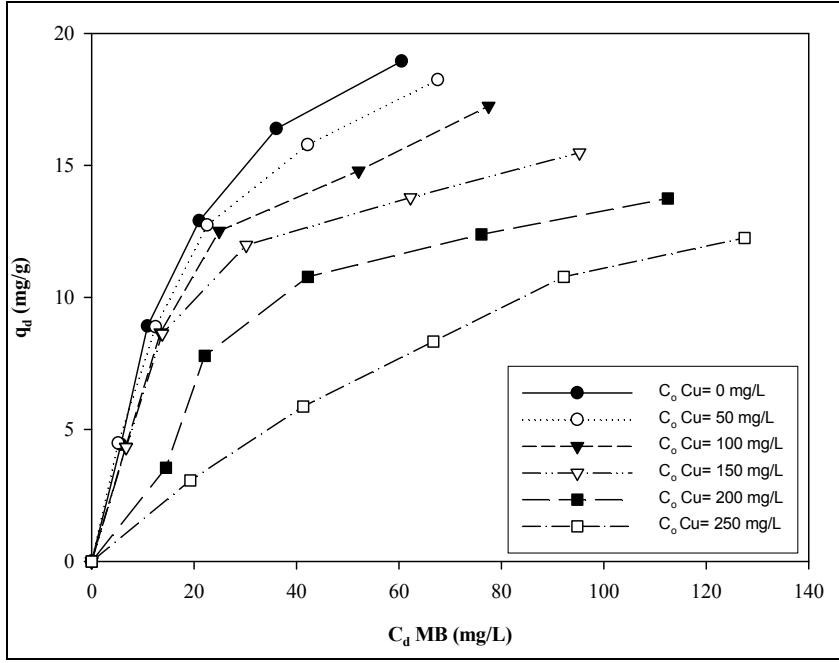
Şekil 5.133'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir.

Şekil 5.134'e bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 8.34$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 5,71 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak MB'nin, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

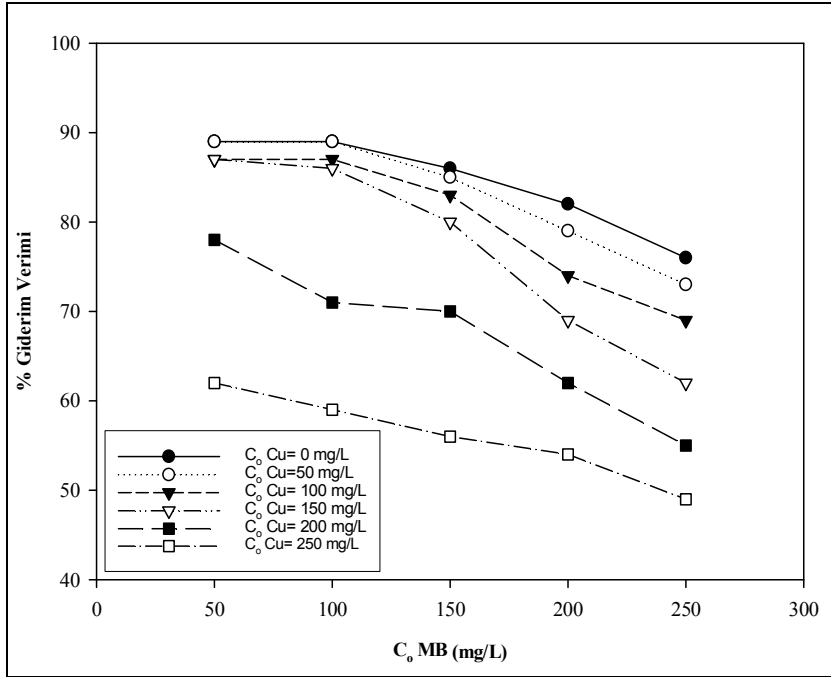
5.1.8.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların DİM'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 saat temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.135 ve Şekil 5.136'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermeleri ve sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.135'de görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.136'ya bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.135 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 10 g/L)



Şekil 5.136 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözülden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 8.91$ mg/g iken, aynı başlangıç MB

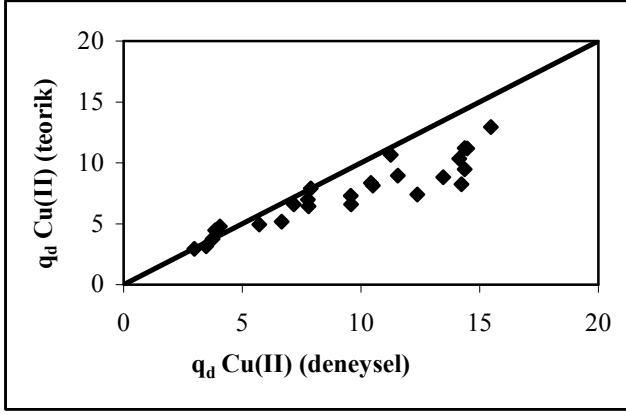
derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 5.87 mg/g'a dűştűgű gűzlenmiřtir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yűnde (antagonistik) olduėu sűylenebilir.

5.1.8.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

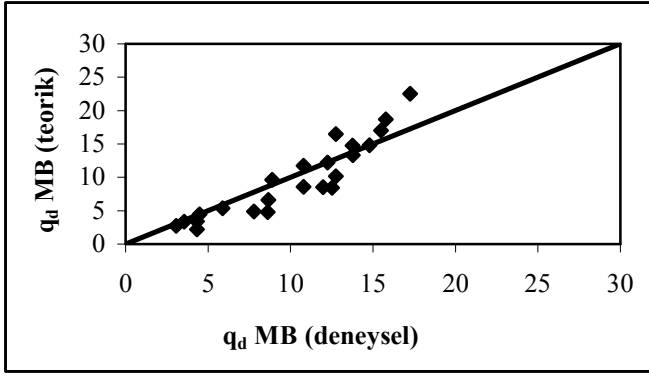
pH 5.0 değerinde, Cu(II)-MB ikili karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yűnde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yűnde (antagonistik) etkilediği gűzlenmiřtir. Bu iki bileşenli sistemin Eřitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve izelge 5.34'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının DİM'e biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Őekil 5.137, 5.138, 5.139 ve 5.140'da sunulmuştur.

Çizelge 5.34 Cu(II)-MB karıřımının DİM'e biyosorpsiyonunda iki bileřenli sistemler için tűretilmiř olan Langmuir ve Freundlich eřitliėine gűre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin deėerleri

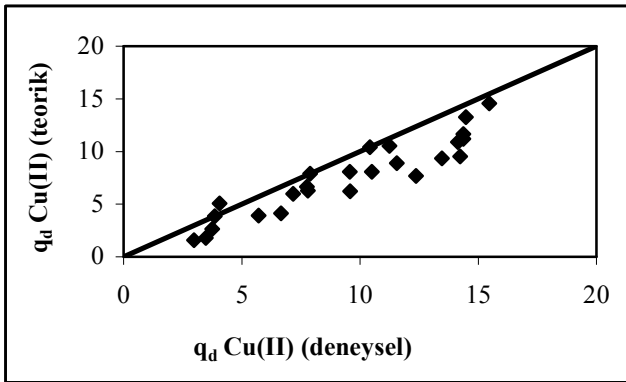
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	MB
α	1.1605	1.2754
β	1.900	1.3383
Freundlich Sabitleri		
x	1.3574	0.7879
y	0.6776	0.9799
z	0.4273	0.7493



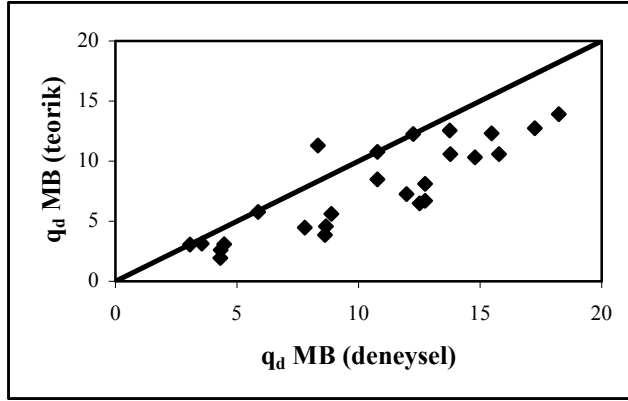
Şekil 5.137 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.138 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.139 Cu(II) iyonunun DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.140 MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.9 Kurutulmuş *Spirogyra sp.* (Yeşil alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

5.1.9.1 *Spirogyra sp.* (Yeşil alg)'in Biyosorbent Olarak Kullanılabilirliği

Son yıllarda, biyosorpsiyon konusunda yapılan birçok çalışma deniz alglerinin ağır metal iyonlarını çok iyi adsorbe ettiğini göstermiştir. Metal biyosorpsiyonunda yapılan çalışmaların çoğu kahverengi algler ile olup, yeşil ve kırmızı algler ile ağır metal iyonlarının giderim çalışmaları sınırlı sayıdadır (Hashim ve Chu, 2004). Bu bilgiler ışığında, yeşil algin biyosorbent olarak kullanımının literatürde az olması nedeniyle, Tödürge Gölünden toplanan yeşil alglerin biyosorbent olarak deneysel çalışmada kullanılması öngörülmüştür. Çizelge 5.35'de *Spirogyra sp.* ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması sunulmuştur.

Çizelge 5.35 *Spirogyra sp.* ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması

Biyosorbent	Kirletici ve Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referanslar
<i>Spirogyra sp.</i>	Cr(VI) (14.66)	Bayramoğlu vd., 2005
<i>Spirogyra condensata</i>	Cr(III) (14.82)	Onyanca vd., 2008
<i>Spirogyra sp.</i>	Cu(II) (133.30)	Gupta vd., 2006
<i>Spirogyra sp.</i>	Azo Boyası (0.99)	Mohan vd., 2008
<i>Spirogyra sp.</i>	Cr(VI) (14.7)	Gupta vd., 2001
<i>Spirogyra sp.</i>	Cr(III) (28.16)	Bishnoi vd., 2007
<i>Spirogyra rhizopus</i>	Acid Blue -290 (1356), Acid Blue-324 (367)	Özer vd., 2006
<i>Spirogyra sp.</i>	Cu(II) (40.03), Pb(II) (91.87)	Singh vd., 2007

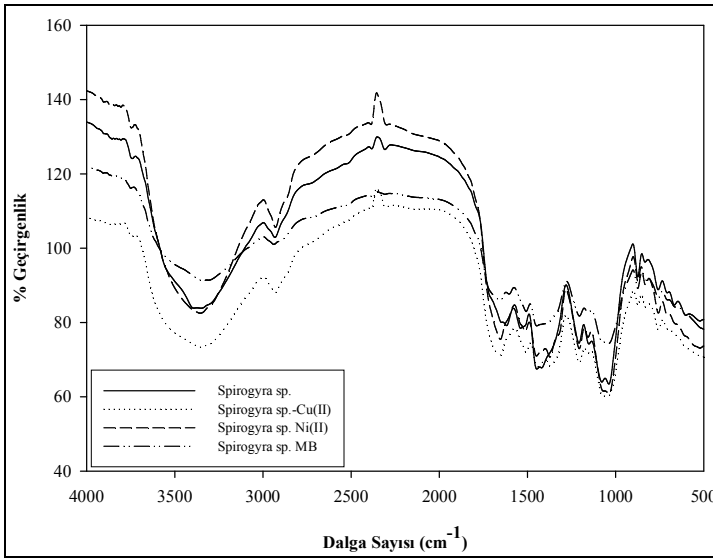
Çizelge 5.35 *Spirogyra sp.* ile farklı biyometaryallerin karşılaştırılması (devam)

<i>S. platensis</i>	Ni(II)>Cd>Pb	Şeker vd., 2008
<i>S. platensis-aljinat</i>	Cd(II) (70-92)	Rangsayatorn vd., 2004
<i>S. platensis-aljinat</i>	Cd(II) (36.63)	Rangsayatorn vd., 2004
<i>S. platensis</i>	Cu(II) (67.93)	Çelekli vd., 2010
<i>Ulva sp.</i>	Cu(II) (0.04)	Sheng vd., 2004
<i>U. reticulata</i>	Cu(II) (56.3), Ni(II) (46.5)	Vijayaraghavan vd., 2005b
<i>U. lactuca</i>	Metilen Blue (40.2)	El-Sikaily vd., 2006

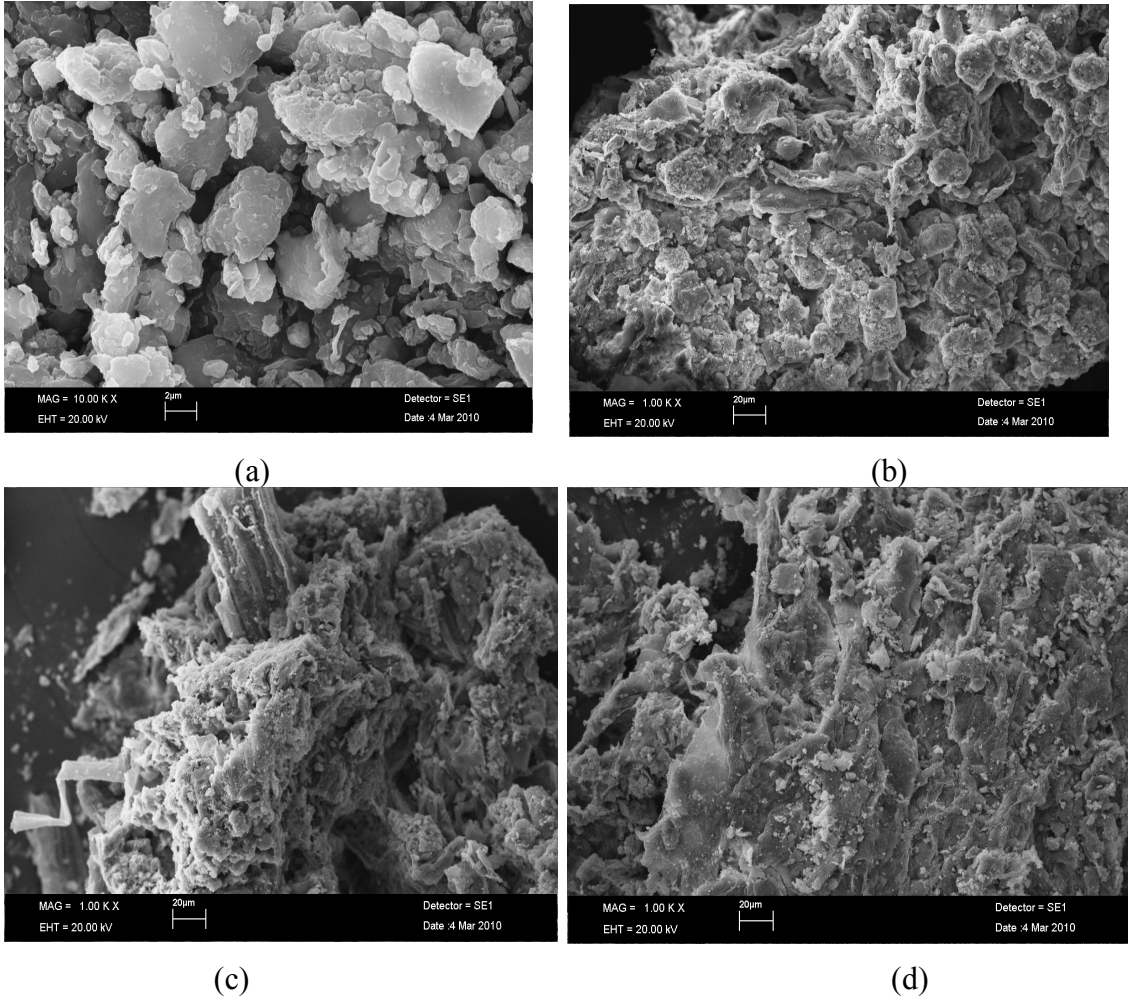
5.1.9.2 Kurutulmuş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'in Yapısal Karakterizasyonu

Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin Kurutulmuş *Spirogyra sp.* ile biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.141 ve Şekil 5.142'de verilmiştir.

Spirogyra sp.'nin biyosorpsiyon öncesi FT-IR spektrumuna bakıldığında; ağır metal ve boya biyosorpsiyonda amino, karboksilik, hidroksil ve karbonil grupları gibi pek çok fonksiyonel grupların rol oynadığı görülmektedir. Şekil 5.141'e bakıldığında 3408 cm^{-1} bölgesi karboksilik bant gerilmesini göstermektedir. Karboksilik/fenolik gerime bandı 2925 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. 1538 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler kinin OH^- bağlarının bulunduğunu gösterirken, 1652 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler $>\text{C}=\text{N}$, $>\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.141 Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları



Şekil 5.142 *Spirogyra sp.*'nin biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri

1353, 1078 ve 1028 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler ise, alg hücrelerinde bulunan farklı fonksiyonel gruplardan dolayı N-H kıvrımı, $-\text{CH}_3$ salınımı ve C-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Alg hücrelerinin polipeptid yapısından dolayı 524 ve 467 cm^{-1} pikleri, C-N-S makaslama nedeniyle oluşmuştur.

Cu(II), Ni(II) ve MB ile doyumluğa ulaşmış olan biyosorbentın FT-IR yapısına bakıldığında ise bu biyosorbentlerin absorpsiyon piklerinin doğal haldeki biyosorbente göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni de; iyonize fonksiyonel grupların (karboksil, amino, amit ve hidroksil) protonlarla ya da metal iyonlarıyla etkileşim halinde bulunmasından dolayı olabilir. Burada bulunan sonuçlar, alglerin hücre yüzeylerinde fonksiyonel grupların bulunduğu görüşünü doğrulamaktadır. Benzer sonuçlar diğer araştırmacıların çalışmalarında da bulunmuştur (Gupta ve Rastogi, 2008a).

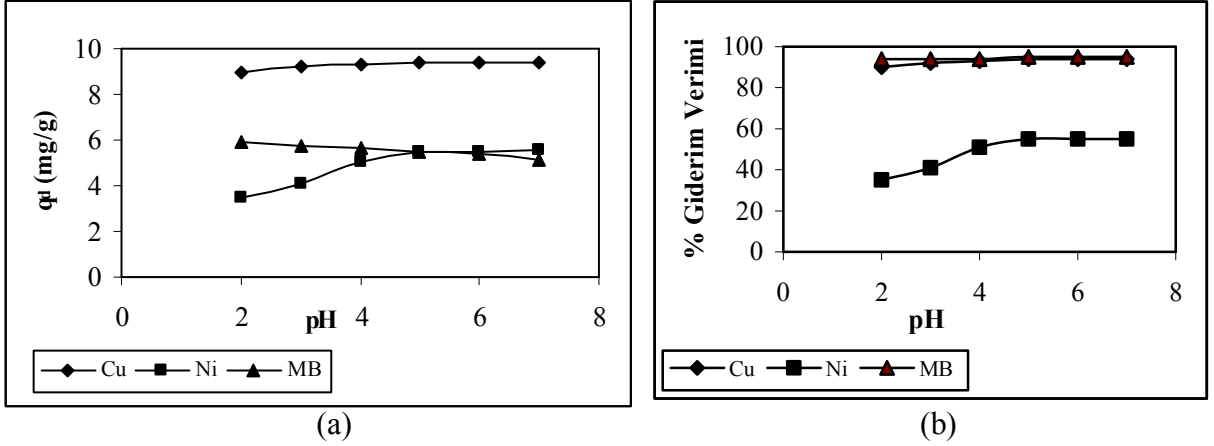
Spirogyra sp.'nin farklı büyüklüklerde çekilmiş olan SEM görüntülerine bakıldığında ise biyosorbent yüzey dokusu ve morfolojisi açıkça görülmektedir. Şekil 5.142 b, c ve d'de görüntüler 1.0 kx'de çekilmiştir. Burada biyosorbent karmaşık, girintili çıkıntılı filamentli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.142 a'daki görüntü ise 10.0 kx büyüklüğünde çekilmiştir. Buradaki görüntü, biyosorbent düz olmayan yüzey dokusu boyunca düzensiz yüzey biçimlerinin olduğu tek bir filamentine odaklanmıştır. Ayrıca, *Spirogyra sp.*'nin Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaşan biyosorbentinde yüzeyde tutunmaların olduğu, boşlukların dolduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacıların çalışmalarında da bulunmuştur (Gupta ve Rastogi, 2008a; Venkata Mohan vd., 2007; Venkata Mohan vd., 2008).

5.1.9.3 pH'nin Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

Biyosorpsiyon prosesi, sulu fazdaki pH değerleri ve alg duvar yüzeylerindeki fonksiyonel gruplara bağlıdır ve biyosorpsiyonu iyonik koşullar belirlemektedir (Venkata Mohan vd., 2003; Prakasam vd., 1998; Genç vd., 2003; Wilde ve Benemann, 1993). Algin hücre duvarı yüksek miktarda polisakkarit içerir ve bu polisakkaritlerin bazıları proteinler ve diğer bileşenlerle işbirliği yapmaktadırlar (İlhami vd., 2005; Williams ve Edyvean, 1997, Macaskie ve Dean, 1989; Crist vd., 1981). Algin hücre yüzeyinde bulunan biyomakromoleküller, amino, karboksil, tiol, sülfidril ve fosfat grupları gibi fonksiyonel gruplara sahiptir ve biyosorpsiyon olayı hücre duvarındaki bu fonksiyonel grupların protonlaşp protonlaşmamasına bağlıdır (İlhami vd., 2005).

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici madde derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir. *Spirogyra sp.* için elde edilen sonuçlar Şekil 5.143'de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi pH değeri arttıkça birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarı da artış göstermektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla pH 2.0'da 8.99, 3.45, 9.41 mg/g ve çözeltiden giderim verimleri %90, 35 ve 94 iken pH pH 7.0'da sırasıyla 9.41, 5.59, 9.49 mg/g ve çözeltiden giderim verimleri %94, 55, 95 olarak bulunmuştur. MB'nin pH değişiminden çok fazla değişmediği açıkça görülmektedir (~%1).



Şekil 5.143 pH'nin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

pH 5.0'dan sonra biyosorpsiyon kapasitesinde ve giderim verimlerinde önemli bir değişim görülmemektedir (pH 5 için Cu(II), Ni(II) ve MB için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9.35, 5.45, 9.46 mg/g, çözülden giderim verimleri ise %94, 55, 95'dir). Ayrıca, yüksek pH değerlerinde Cu(II) ağır metali çökelme gösterdiği için biyosorpsiyon çalışmalarını olumsuz yönde etkilediği göz önüne alındığında bundan sonraki çalışmalar pH 5.0'da yürütülecektir (Wu, 2007; Gupta vd., 2006).

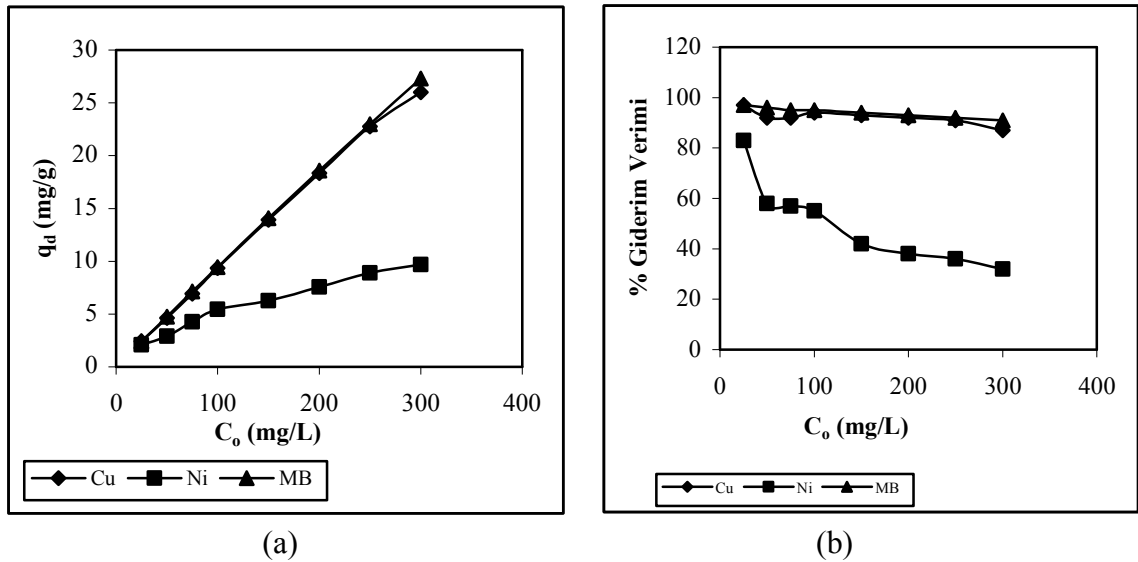
pH'nin biyosorpsiyona etkisini izoelektrik nokta açısından değerlendirecek olursak *Spirogyra sp.* biyosorbenti için PZC noktası pH_{PZC} 7.36 olarak bulunmuştur. Bu durumda 7.36'nın altındaki pH değerlerinde *Spirogyra sp.* biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve iyon değişimi mekanizmasının etkin olduğu, 7.36'nın üzerindeki pH değerlerinde ise *Spirogyra sp.*'nin (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbentin karboksil, amino, fosfat gibi negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. Bu durumda en iyi giderim veriminin sağlandığı pH 5.0'da biyosorpsiyon prosesinde iyon değişiminin etkin olduğu düşünülebilir.

Literatüre bakıldığında da yapılan çalışmalarda pH değerinin artmasıyla metal kationlarının biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir. Gupta ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cu(II) giderimi çalışmasında da artan çözelti pH değerleri ile biyosorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir. Gupta ve arkadaşları (2006), farklı pH değerlerindeki biyosorpsiyon mekanizmasında, çözelti pH'ı ve metaller arasındaki iyonik etkileşimlerinin etkili olabileceğini belirtmişlerdir. Düşük pH değerlerinde, *Spirogyra sp.*'nin hücre duvar yüzeyleri ortamdaki H^+ iyonlarının bulunması nedeniyle (+) yüklerle kaplanır. Ortam pH'ı 5.0 ve üzerinde ise algin hücre

duvar yüzeyleri ortamdaki OH⁻ iyonları nedeniyle (-) yükle kaplanmaya başlar ve biyomas ve metal arasındaki etkileşim artar. Ayrıca Gupta ve arkadaşları (2006), pH 5.0'in üzerindeki pH değerlerinde bakırhidroksitlerin çökmeye başladığını ve bu olayın biyosorpsiyon çalışmalarını sınırladığını belirtmişlerdir. Boya giderimine bakıldığında da yine çözeltideki boyanın iyonik formu ve algin hücre duvarı bileşimlerinin (polisakkarit ve proteinleri taşıyan fonksiyonel gruplar gibi) elektriksel yükleri de çözelti pH'ına bağlıdır (Venkata Mohan vd., 2008).

5.1.9.4 Başlangıç Kirlenici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boya maddesinin derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, pH 5.0, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), başlangıç kirlenici derişimi 25-300 mg/L aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.144'de verilmiştir.



Şekil 5.144 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, X₀: 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

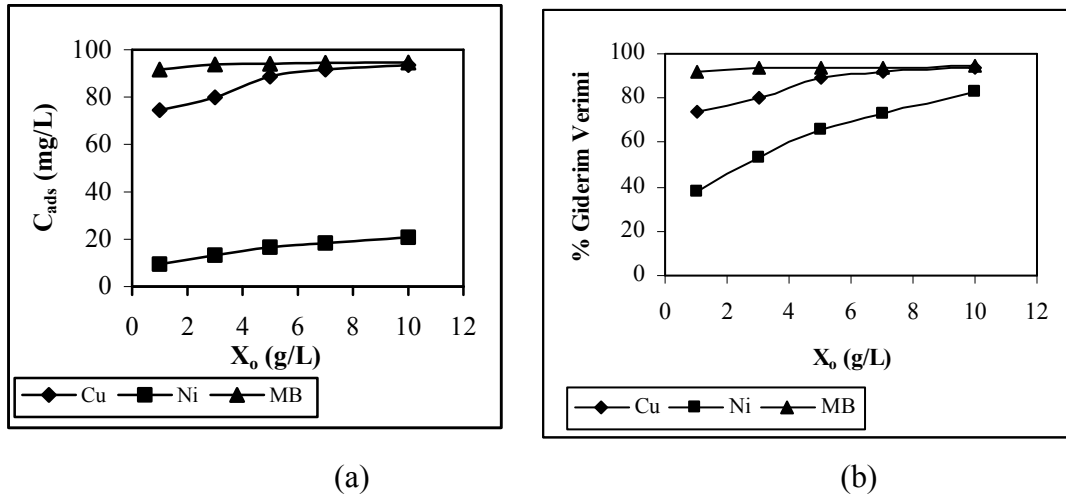
Şekil 5.144'e bakıldığında, başlangıç kirlenici derişimi arttıkça, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan kirlenici miktarının arttığı görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boya maddesinin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirlenici derişiminde %97, 83 ve 97 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirlenici derişiminde giderim verimi Cu(II) için %87'ye, Ni(II) için %32'ye ve MB için %91'e düşmüştür. 100 mg/L derişiminde ise Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi %94, 55 ve 95'dir. Yüksek derişimlerdeki Ni(II) ağır metalinin çözeltiden giderim verimi oldukça

düşmektedir. Bu nedenle, çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için başlangıç kirletici değerleri sırasıyla 100, 25 ve 100 mg/L alınacaktır.

Özer ve arkadaşları (2006b) tarafından yapılan *Spirogyra rhizopus* ile Acid Blue 290 (AB290) ve Acid Blue 324 (AB324) boyalarının biyosorpsiyonu çalışmasında da 20-3000 mg/L boya derişimlerinde çalışılmış ve artan boya konsantrasyonları ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Giderim verimlerinde de çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. *Spirogyra rhizopus*'un yüksek boya derişimlerinde de iyi bir giderim verimi sağladığı belirtilmiştir.

5.1.9.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorbent dozajının (X_0 : 1-10 g/L aralığında) birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve MB miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II) ve MB boyar maddesi ve 25 mg/L Ni(II) iyonu derişiminde optimum pH 5.0'da incelenmiştir (Şekil 5.145).



Şekil 5.145 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, C_0 : 100, 25, 100 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

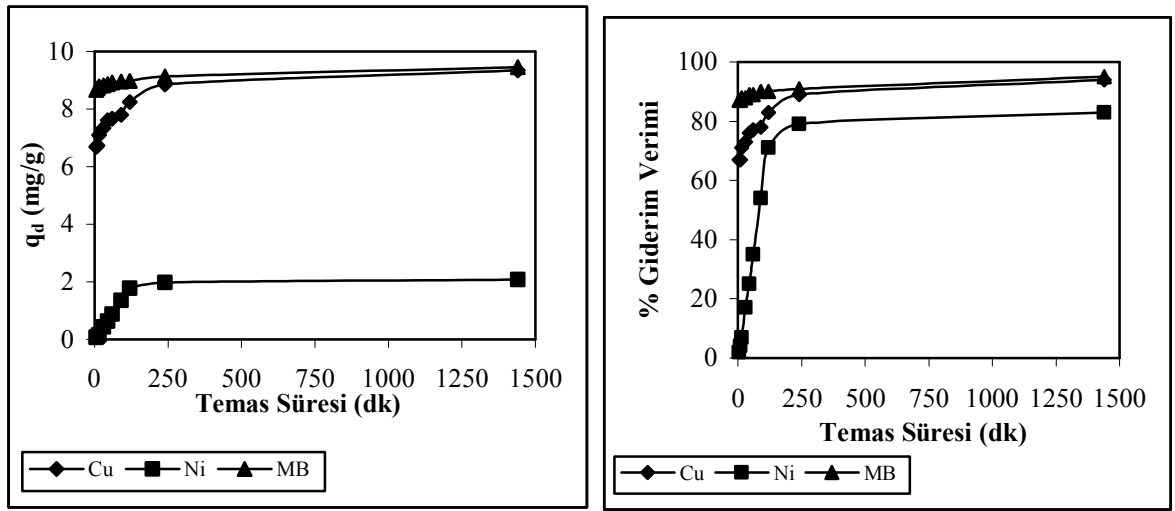
Şekil 5.145 b'den görüldüğü üzere, X_0 : 1 g/L iken sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözültiden giderim verimi %74, 38 ve 92 iken, X_0 : 10 g/L'de ise sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözültiden giderim verimi %94, 83 ve 95'e ulaşmıştır. Bu nedenle optimum biyosorbent dozajı (X_0); Cu(II), Ni(II) ve MB için 10 g/L olarak seçilmiştir.

Singh ve arkadaşları (2007), Khalaf (2008) ve Gupta ve Rastogi (2008a) tarafından *Spirogyra sp.* ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında da çözültideki biyomas derişimi arttıkça çözültiden metal giderim verimi artmıştır. Bu artışları da,

biyosorbent dozajının artması ile biyosorbentin bağlanma alanlarının artmasına bağlıdır.

5.1.9.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

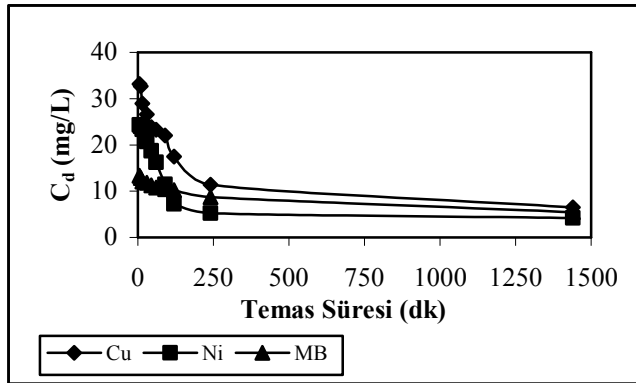
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.146'da temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.146 a'ya bakıldığında temas süresinin artması ile birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarın arttığı görülmektedir. Şekil 5.147'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon ve boya derişimi verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 5.146 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X_0 : 10 g/L, C_0 : 100, 25, 100 mg/L, t: 20°C)



Şekil 5.147 *Spirogyra sp.*'ye biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi

Şekil 5.146 a'daki grafiğe bakıldığında iki fazın varlığı dikkat çekmektedir. Bunlar, biyosorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Biyosorpsiyon işleminin büyük bir kısmının gerçekleştiği birinci fazda biyomas yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunmada ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olan elektrostatik kuvvetler etkin olabilir. Yavaş olan ikinci faz ise metal iyonlarının biyomasın gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir. *Spirogyra sp.* ile iyonlar temas ettikten sonra Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; 10, 240 ve 15 dk'da biyosorpsiyonun %67, 79 ve 88'lik kısmı tamamlanmıştır. Bu denge basamağının ardından iyonlar biyosorplanmaya devam etmiş ve Cu(II) iyonları ile MB boyar maddesi için biyosorpsiyonun %90'lık kısmı 240 dk içinde tamamlanmıştır.

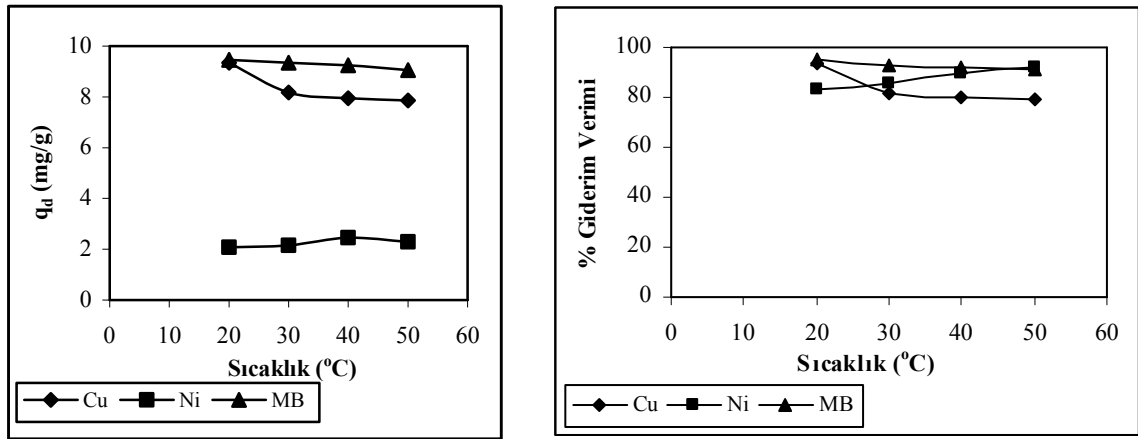
Biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde 240 dk'dan sonra biyosorpsiyon olayının yavaşlaşsa da devam ettiği görülmektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için 240 dk sonra elde edilen q_d değerleri 8.86, 1.98 ve 9.13 mg/g iken 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 9.35, 2.08 ve 9.46 mg/g'dır. Bundan sonraki çalışmalarda 24 saat boyunca biyosorpsiyon devam ettiği için temas süresi olarak 24 saat kullanılacaktır.

Gupta ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cu(II) giderimi çalışmasında da biyosorpsiyona temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla 0 ila 180 dk aralığında farklı temas sürelerinde çalışmalar yürütülmüştür. İlk 30 dk'da biyosorpsiyon çok hızlı gerçekleşmiş, 120 dk sonra sistem dengeye oturmuş ve 180 dk'ya kadar giderim verimi sabit kalmıştır. Singh ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *Spirogyra neglecta* ile Cu(II) ve Pb(II) giderimi çalışmasında da 0 ila 60 dk arasında farklı temas sürelerinde çalışmalar yürütülmüş ve ilk 10 dk'da biyosorpsiyonun %90'ı gerçekleşmiştir. 30 dk'dan sonra giderim verimi sabitleşmiştir. Yine Gupta ve Rastogi (2008a) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Pb(II) giderimi çalışmasında da 0 ila 300 dk arasında çalışmalar yürütülmüş ilk 100 dk'da sistem dengeye oturmuştur. Bishnoi ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cr(III) giderimi çalışmasında da 15 ila 180 dk arasında çalışmalar yürütülmüş ilk 45 dk'da biyosorpsiyonun %70'i tamamlamıştır. 45 dk'dan sonra biyosorpsiyonda %3-6 oranında artış olmuştur. Bunu da, başlangıçta biyomasın boş yüzey alanının oldukça fazla olduğunu zaman ilerledikçe bu alanların kirletici tarafından dolduğunu ve zamanla tanecik içi difüzyon prosesinin etkin hale gelmeye başladığı şeklinde açıklamışlardır

(Bishnoi vd., 2004; Chand vd., 1994; Saravanane vd., 2002; Volesky, 2003; Deo ve Ali, 1992).

5.1.9.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye etkisi, optimum pH değeri olarak saptanan pH 5.0'da, başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB iyonları için sırasıyla 100, 250, 100 mg/L derişiminde, temas süresi 1440 dk ve X_0 : 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.148'de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 5.148 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X_0 : 10 g/L, C_0 : 100, 250, 100 mg/L, temas süresi: 1440 dk)

Cu(II) iyonlarının ve MB boyar maddesinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında sıcaklık arttıkça biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda ise sıcaklık arttıkça biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminin arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça (20°C'den 50°C'ye), Cu(II) iyonları ve MB boyar maddesi için biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 9.35mg/g'dan 7.86 mg/g'a, 9.46 mg/g'dan 9.06 mg/g'a düştüğü, Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesinin ise 2.08 mg/g'dan 2.29 mg/g'a çıktığı görülmektedir. Cu(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sulu çözeltiden giderim verimleri sırasıyla %94'den %79'a, %95'den %91'e bir azalırken, Ni(II) iyonlarının sulu çözeltiden giderim verimi ise %83'den %92'ye artış göstermektedir. Sıcaklık arttıkça, biyosorbentin biyosorplama

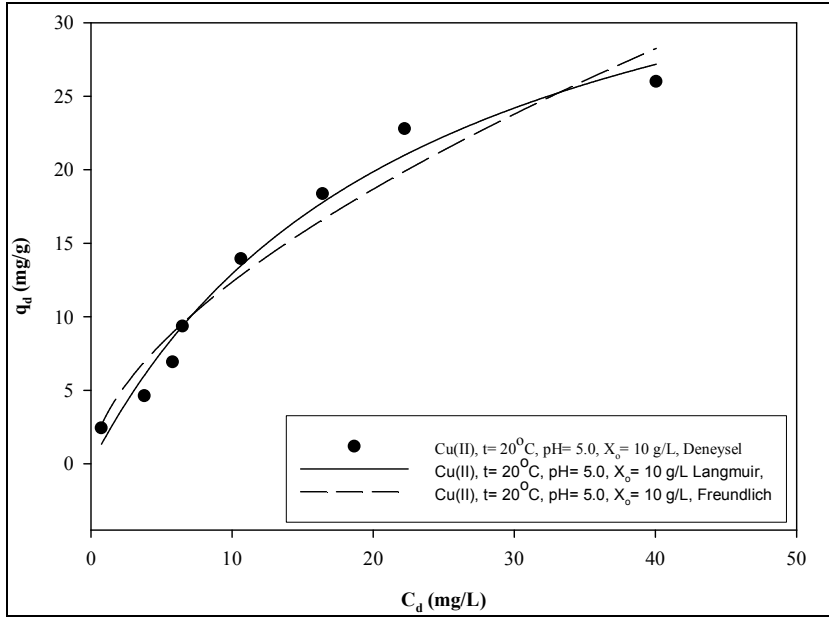
kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermikliği, artma ise endotermikliği ile açıklanmaktadır.

Şeker ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları *Spirulina Platensis*'e Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin biyosorpsiyonu çalışmasında, sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin Pb(II)>Cd(II)>Ni(II) olacak şekilde arttığını ve prosesin endotermik olduğunu yaptıkları termodinamik çalışmalar sonucunda da bulmuşlardır.

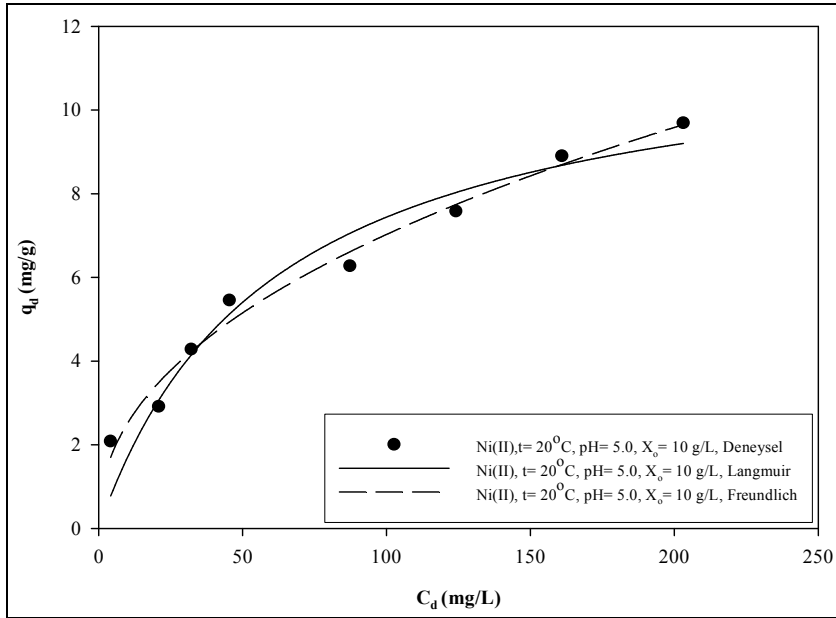
Özer ve arkadaşları (2006a) tarafından yapılan *Spirogyra rhizopus* ile AR274 boyar maddesinin giderimi çalışmasında 20-50 °C aralığında değişen sıcaklıklarda çalışmalar yürütülmüştür. 20-30 °C'de biyosorpsiyon kapasitesi artarken sıcaklık arttıkça AR274 boyar maddesinin tutulma kapasitesi azalmıştır. Bunu da sistemde, ekzotermik prosesin etkin olduğu şeklinde açıklamışlardır. Venkata Mohan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile azo boya giderimi çalışmasında ise 10-50 °C aralığında çalışmalar yürütülmüş, sıcaklık arttıkça boyanın çözüldüğü giderim verimi artmıştır. Burada alg-boya prosesine endotermik doğanın sahip olduğunu ve eğer biyosorpsiyon sadece fiziksel olaylar ile yönetilseydi sıcaklık artışı ile biyosorpsiyon kapasitesinin azalacağını belirtmişlerdir (Aksu, 2005).

5.1.9.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

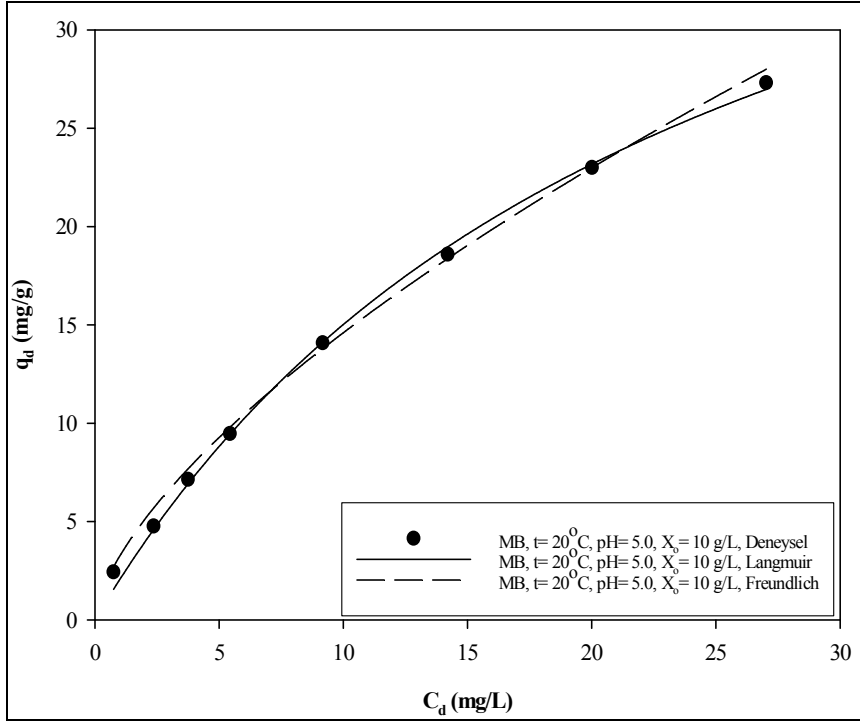
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 5.0'da, oda sıcaklığında (20°C) ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (25-300 mg/L) elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla Şekil 5.149, Şekil 5.150, Şekil 5.151, Şekil 5.152, Şekil 5.153 ve Şekil 5.154'de, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F (L/g) ve n biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.36'da sunulmuştur.



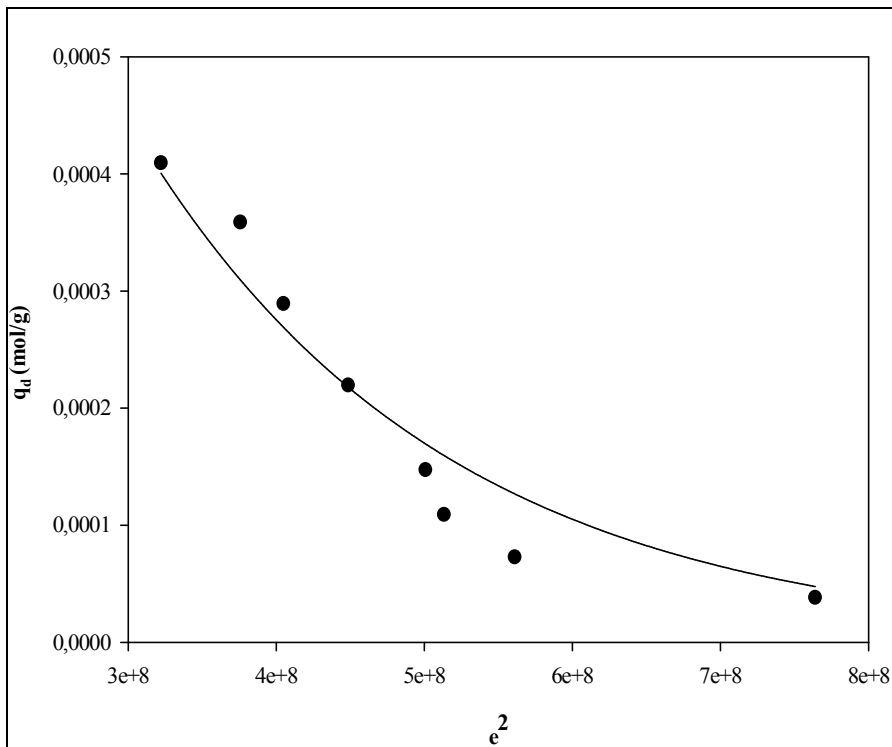
Şekil 5.149 Cu(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



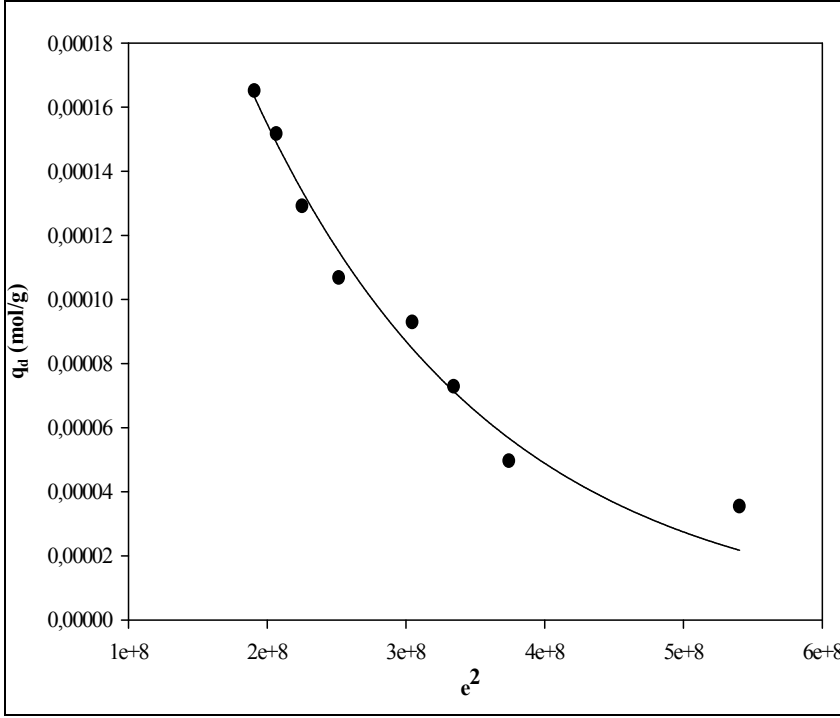
Şekil 5.150 Ni(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



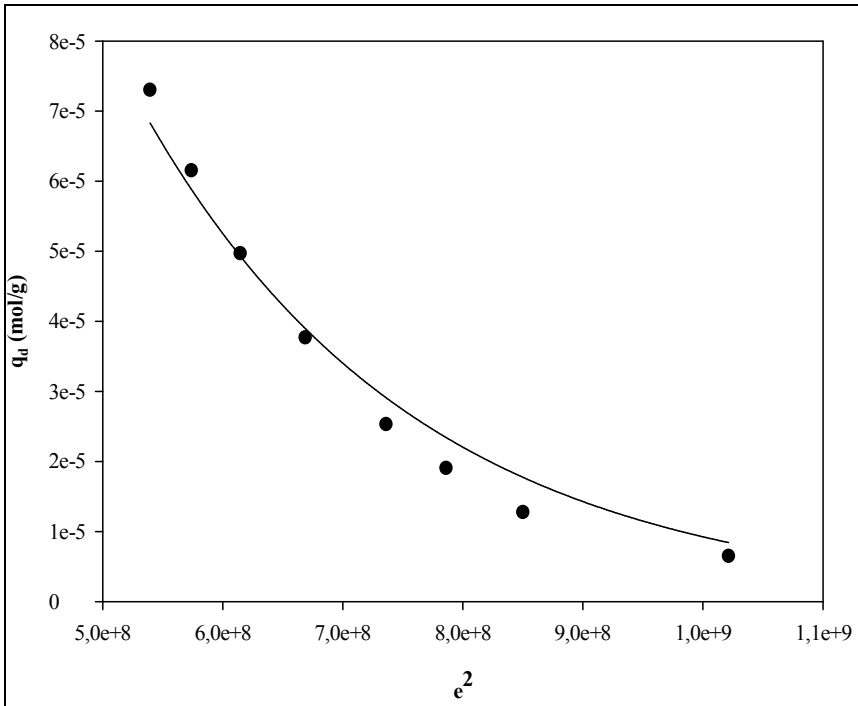
Şekil 5.151 MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.152 Cu(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.153 Ni(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.154 MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu

Çizelge 5.36 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli biyosorpsiyon

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	42.96	0.043	0.989	3.13	1.68	0.973	$1.89 \cdot 10^{-3}$	120.00	$4.817 \cdot 10^{-9}$	10.19	0.965
Ni(II)	11.95	0.016	0.972	0.89	2.23	0.991	$4.89 \cdot 10^{-4}$	28.74	$5.762 \cdot 10^{-9}$	9.32	0.987
MB	50.70	0.042	0.999	3.23	1.53	0.997	$7.11 \cdot 10^{-4}$	265.74	$4.341 \cdot 10^{-9}$	10.73	0.988

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon sabitlerine bakıldığında; R^2 değerleri her iki izoterm için de yüksektir ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonu her iki izoterme de uyum göstermektedir.

Gupta ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cu(II) giderimi çalışmasında farklı biyosorbent derişimlerinde izotermeler çalışılmıştır. Langmuir izoterm verilerine göre 5-20 g/L alg derişimlerinde Q_{max} değerleri 59.5-133.3 mg/g olarak bulunmuştur. b değerleri ise 0.34-0.10 L/mg arasında değişmektedir. Gupta ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cr (VI) giderimi çalışmasında da farklı pH değerlerinde (1.0 ila 5.0 aralığında) Langmuir izoterminden elde edilen biyosorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) değerleri 3.38-14.70 mg/g aralığında değişmiş, Cr(VI) için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi pH 2.0'da 14.70 mg/g olarak bulunmuştur.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

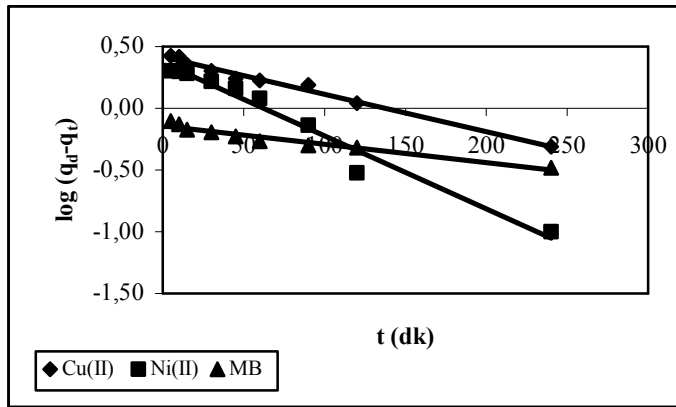
Al-Rub ve arkadaşları (2006) *Chlorella vulgaris* ile Cu(II) biyosorpsiyonunda farklı pH değerlerinde D-R izotermi uygulamışlar ve pH 2.0, 3.0, 4.0, ve 5.0 için sırasıyla E değerini 2.6 kJ/mol, 3.2 kJ/mol, 5.3 kJ/mol, 8.93 kJ/mol olarak bulmuşlardır. pH 5.0'da Cu(II) iyonunun alg hücreleri ile biyosorpsiyonunda kimyasal bir sürecin (iyon değişiminin) rol oynadığını belirtmişlerdir.

Şeker ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları *Spirulina platensis* algi ile Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) biyosorpsiyonu çalışmasında da D-R izoterminden elde edilen E değerleri sırasıyla 9.4 kJ/mol, 15.1 kJ/mol ve 16.7 kJ/mol'dür. *Spirogyra sp.*'nin Cu(II), Ni(II) MB için farklı başlangıç derişimlerinde bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri ise Çizelge E 1.5'de sunulmuştur. Bu değerlere göre Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.* tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür.

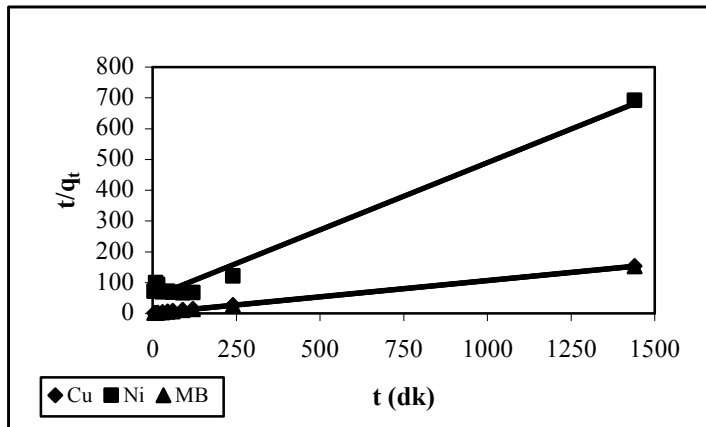
5.1.9.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 5.0'da, X_0 : 10 g/L, C_0 : 100, 25, 100 mg/L ve oda sıcaklığında (20 °C) elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci derece derece ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ (Şekil 5.155) ve t'ye karşı t/q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 5.156). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 5.157).

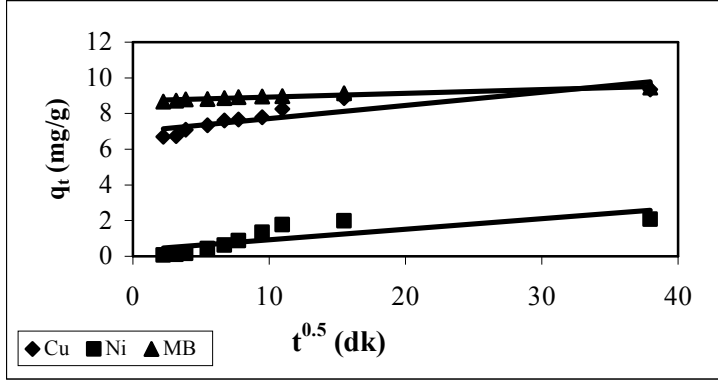
Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen sözde birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) ve dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları ($q_{d,teo}$), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.37'de sunulmuştur.



Şekil 5.155 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.156 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.157 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Şekil 5.157'ye bakıldığında ilk 10-30 dk içerisinde biyosorbent yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), daha sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

Çizelge 5.37'ye bakıldığında sözde birinci derece kinetik modelden Ni(II) için bulunan q_d değerleri ile deneysel q_d değerlerinin birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Ancak sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetik model verilerinin R^2 değerlerinin biraz daha yüksek olması sözde ikinci derece biyosorpsiyon kinetiği verilerinin güvenilirliğini arttırmaktadır (Padmavaty vd., 2008). Çizelge 5.37'den görüldüğü üzere, sözde ikinci derece kinetik model için, teorik q_d değerlerinin deneysel q_d değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması, bu modelin iyi bir uyum gösterdiğini, iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğunu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999, Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008). En yüksek k_2 değeri MB'nin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilirken en düşük k_2 değeri ise Ni(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda elde edilmiştir.

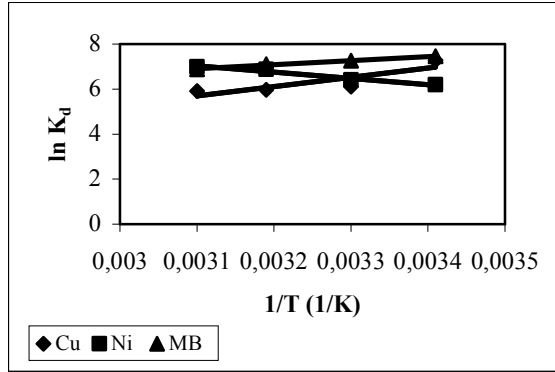
Singh ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan *Microcystis* algi ile Ni(II) ve Cr(IV) giderimi çalışmasında da elde edilen deneysel veriler ikinci derece kinetik modele daha iyi uyum göstermiştir. Bu konu ile ilgili pek çok literatür çalışması mevcuttur (Cho vd., 2005; Özer vd., 2004a; Tewari vd., 2005).

Çizelge 5.37 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin Spirogyra sp.'ye biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model				Tanecek İçi Difüzyon	
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)	h (mg/g.dk)		R^2
Cu(II)	$6.91 \cdot 10^{-3}$	2.61	0.985	0.010	9.41	0.885	0.999	0.0735
Ni(II)	0.014	2.34	0.972	$3.67 \cdot 10^{-3}$	2.28	0.019	0.979	0.0593
MB	$3.45 \cdot 10^{-3}$	0.72	0.947	0.030	9.48	2.696	1.000	0.0211

5.1.9.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.158'de sunulmuştur. Çizelge 5.38'de ise Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler sunulmuştur.



Şekil 5.158 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.38 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R^2
Cu(II)	-34.40	-0,06	-16.82	0.748
Ni(II)	23.10	0.13	-14.99	0.963
MB	-15.03	0.02	-20.89	0.986

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

Çizelge 5.38'e bakıldığında Cu(II) ve MB'nin biyosorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin (-) olduğu, Ni(II)'nin ise (+) olduğu görülmektedir. ΔH 'in (-) olması biyosorpsiyonun ekzotermik olduğuna, (+) olması ise endotermik olduğuna işaret eder. Ni(II) ve MB'nin ΔS değerlerine bakıldığında biyosorpsiyonun entropi artışı, Cu(II) *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun ise entropi azalımı olduğu görülmektedir.

Termodinamik çalışmalar sonunda bulunan Gibbs enerjisi (ΔG)'nin (-) olması biyosorpsiyonun istemli (spontane) olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

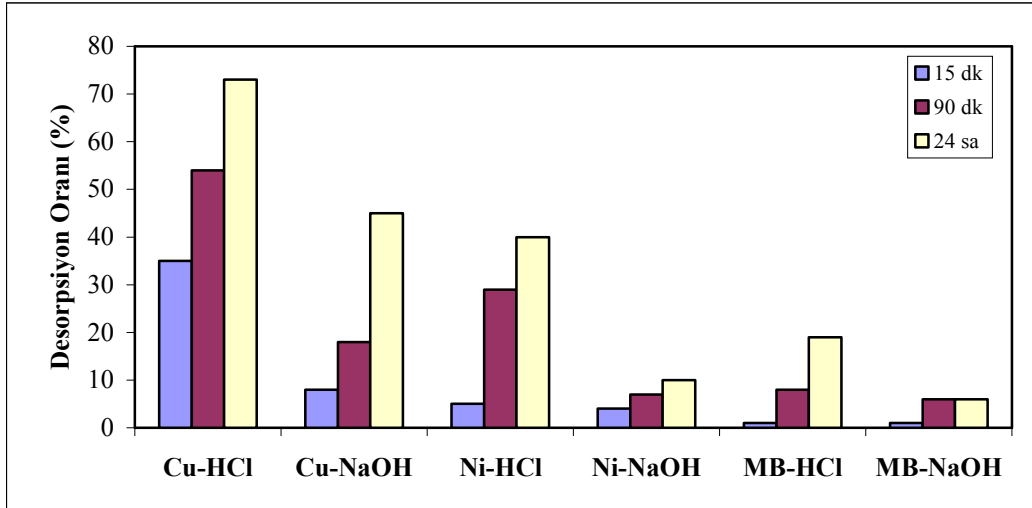
Gupta ve Rastogi (2008a) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Pb(II) giderimi çalışmasında 25°C-45°C sıcaklık aralığında termodinamik çalışmalar yürütülmüş ve

ΔH değeri (+) bulunmuştur. ΔG ve ΔS değerleri ise sırasıyla (-) ve (+) olarak bulunmuştur. Özer ve arkadaşları tarafından yapılan *Spirogyra rhizopus* ile AB290 ve AB324 boyaalarının giderimi çalışmalarında da 0°C-60°C sıcaklık aralığında çalışmalar yürütülmüş ve ΔH , ΔG ve ΔS değerleri (-) olarak bulunmuştur.

5.1.9.11 Desorpsiyon Çalışması

Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi ile biyosorpsiyon işleminde doyunluğa ulaşan *Spirogyra sp.* için hiçbir metalde çökelmeye sebep olmayan 0.1 M HCl ile 0.1 M NaOH desorbent çözeltisi olarak kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. (Şekil 5.159).

Şekil 5.159'da, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin geri kazanımına bakıldığında, HCl'in NaOH'e göre çok daha iyi bir desorbent olduğu görülmektedir. Bu da, HCl asitinin protonları ile biyomasın aktif alanlarındaki metal katyonları arasındaki iyon değişimine dayanmaktadır (Hammamni vd., 2007). Gupta ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan *Spirogyra sp.* ile Cu(II) giderimi çalışmasında Cu(II) ile yüklenmiş *Spirogyra sp.* biyoması farklı desorbent çözeltileri ile (0.1 M HCl, 0.25 M EDTA, 0.1 M H₂SO₄, 0.1 M NaCl, 0.1 M HNO₃, H₂O), 15 dk desorbe edilmiştir.



Şekil 5.159 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

Sonuç olarak en iyi geri kazanım %95'lik verimle HCl ile sağlanırken daha sonra HNO₃ ve EDTA ile sağlanmıştır. H₂O ve NaCl ile geri kazanım sırasıyla %4.4 ve %8.6 olarak bulunmuştur. Venkata Mohan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan *Spirogyra*

sp. ile azo boya giderimi çalışmasında da doyumluğa ulaşan biyomas 0.1 N HCl, 0.1 N NaOH ve H₂O ile desorbe edilmiş ve HCl ile %64 geri kazanım sağlanırken, NaOH ve H₂O ile %60'lık bir geri kazanım sağlanmıştır. Singh ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *Spirogyra neglecta* ile Cu(II) ve Pb(II) giderimi çalışmasında da doyumluğa ulaşan biyomas 0.1 M HCl, 0.1 M EDTA, 0.1 M H₂SO₄, 0.1 M HNO₃, 0.1 M NaOH, 0.1 M CaCl₂, 0.1 M Na₂CO₃ ve H₂O ile 30 dk desorbe edilmiştir. En iyi geri kazanım yine HCl ile sağlanmıştır.

5.1.9.12 *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'inin Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Bu çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 5.0'da, 24 saat temas süresinde, 10 g/L biyosorbent derişiminde çalışma yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi (%) Çizelge 5.39'da verilmiştir.

Çizelge 5.39 *Spirogyra sp.*'nin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
<i>Spirogyra sp.</i>	83	32	91

5.1.9.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin ptimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C₀ 100 mg/L, X₀ 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa, Ni(II) için; C₀ 25 mg/L, X₀ 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa, MB için; C₀ 100 mg/L, X₀ 10 g/L, pH 5.0, temas süresi 24 sa). Cu(II), Ni(II) ve MB'nin çözeltiden giderim verimleri Çizelge 5.40'da sunulmuştur.

Cu(II)'nin *Spirogyra sp.*'nin biyosorpsiyonunda ortamda bulunan NaCl'den olumsuz yönde etkilendiği, Ni(II)'nin ise NaCl derişimi arttıkça giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. MB'nin ise 0.50-1.00 mol L⁻¹ NaCl derişiminde giderim veriminin

arttığı gözlenmiştir. Literatürde iyonik şiddetin artması ile biyosorpsiyonun arttığı çalışmalar mevcuttur (Doğan vd., 2009; German-Heins ve Flury, 2000; Guo vd., 2003).

Çizelge 5.40 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	94	83	95
0.01	76	81	73
0.05	85	88	76
0.10	85	89	76
0.50	87	89	82
1.00	86	91	89

5.1.9.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) iyonlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun her iki izoterme de uyum sağladığı ancak Langmuir izoterm modelinin R² (0.989) değerinin Freundlich izoterm modelinin R² (0.973) değerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ni(II) iyonları açısından bakıldığında ise Freundlich izoterm modelinin R² (0.991) değerinin Langmuir izoterm modelinin R² (0.972) değerine göre daha yüksek olduğu, MB boyar maddesi için ise Langmuir (R²; 0.999) ve Freundlich (R²; 0.997) izotermelerinin R² değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Buna göre eşitliği, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

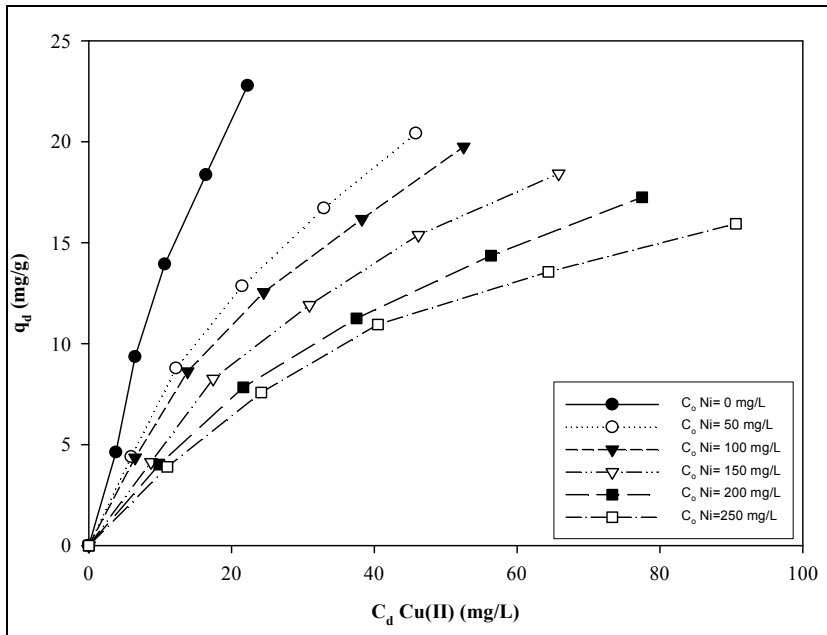
$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{1,847C_d}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{0.89.C_d^{0.45}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{2,129C_d} = \frac{C_o - C_d}{1 + 0,042C_d} = \frac{C_o - C_d}{1 + 0.042C_d}$$

Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 5.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

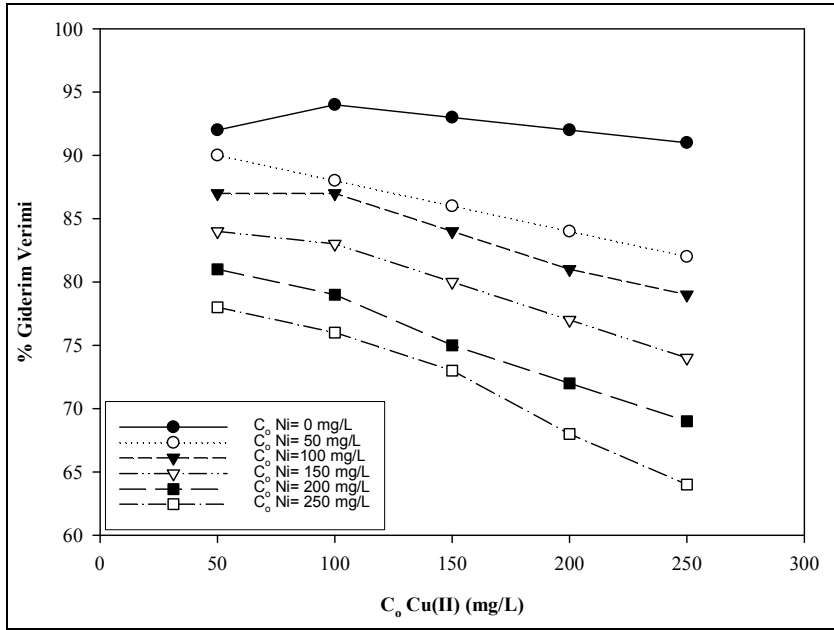
5.1.10 Kurutulmuş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

5.1.10.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 saat (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.160 ve Şekil 5.161'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.160 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)



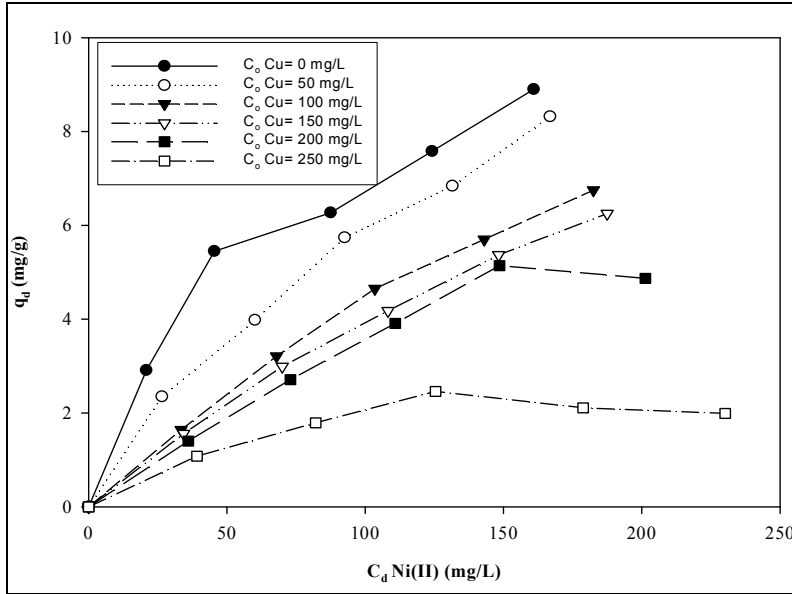
Şekil 5.161 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Şekil 5.160'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.161'e bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9.35$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 7.58 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.10.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 sa (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek

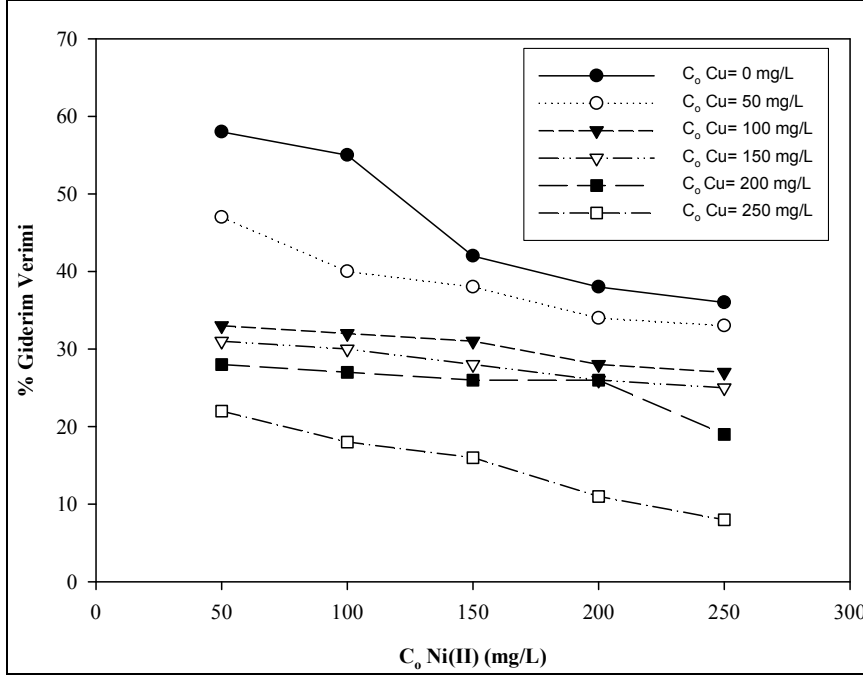
metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.162 ve Şekil 5.163’de pH 5.0’da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiğı sunulmuştur.



Şekil 5.162 pH 5.0’da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*’ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o : 10 g/L)

Şekil 5.162’den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.163’e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 5.45$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L’ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 1.79 mg/g’a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.163 pH 5.0’da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*’ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Ayrıca Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarında, Cu(II) iyonları *Spirogyra sp.* tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Cu(II) iyonları tercih edilmiştir.

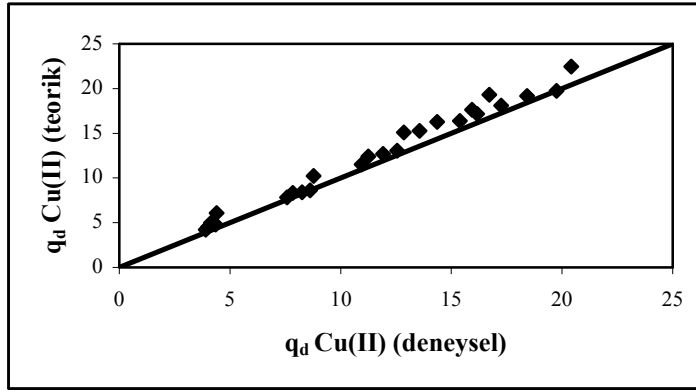
5.1.10.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

pH 5.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının *Spirogyra sp.*’ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10’da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max}, b, k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.41’de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının *Spirogyra sp.*’ye biyosorpsiyonunun

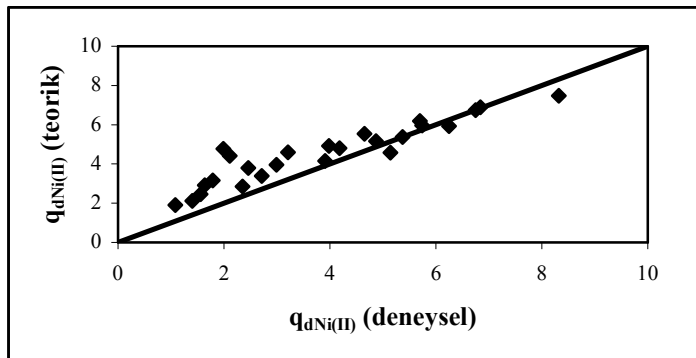
Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.164, 5.165, 5.166 ve 5.167’de sunulmuştur.

Çizelge 5.41 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının *Spirogyra sp.*’ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x , y , z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

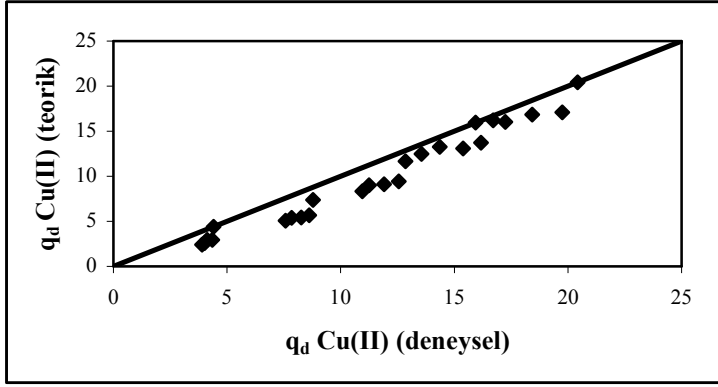
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni(II)
α	1.0200	1.0579
β	0.8205	0.9227
Freundlich Sabitleri		
x	0.5573	1.2460
y	0.1197	6.0755
z	0.9675	0.9840



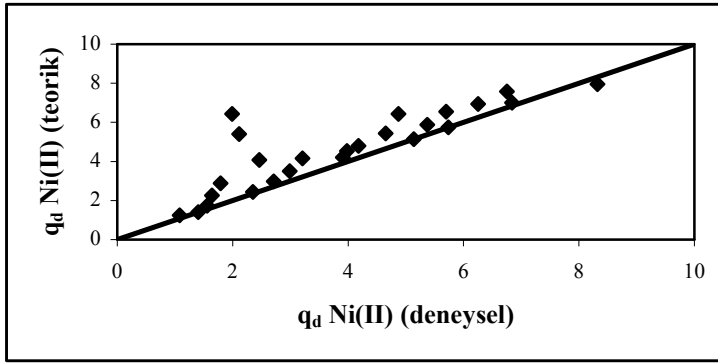
Şekil 5.164 Cu(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.165 Ni(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.166 Cu(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

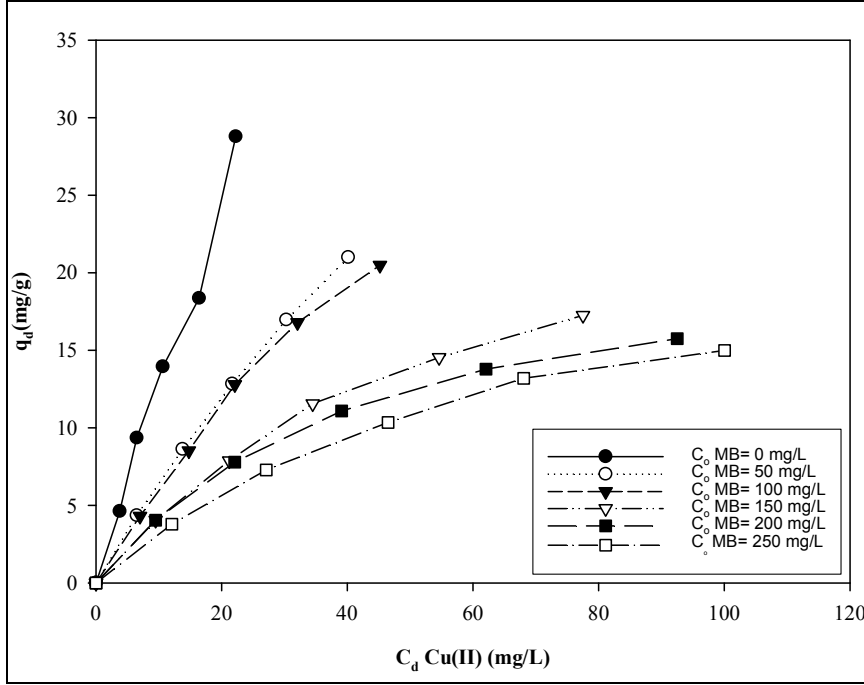


Şekil 5.167 Ni(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

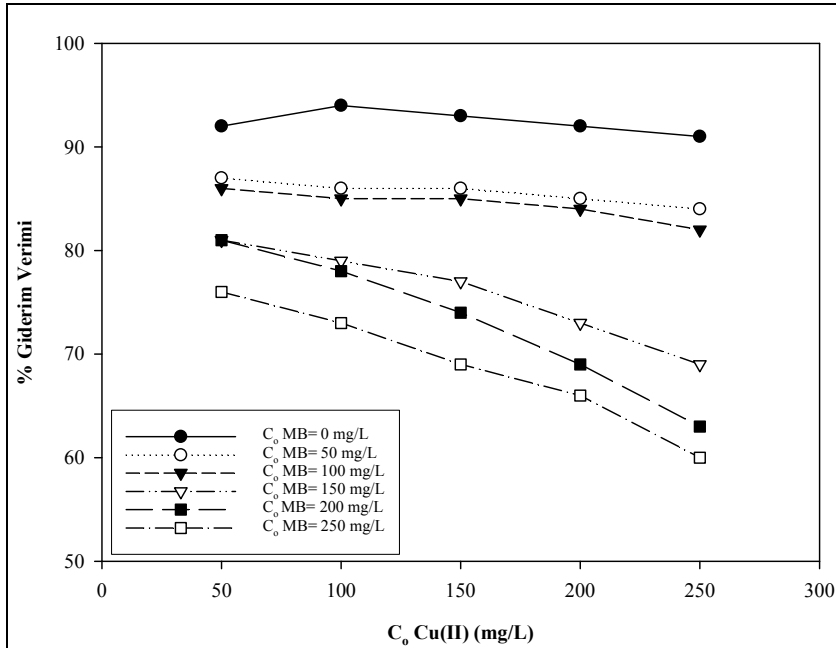
5.1.10.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 24 sa (1440 dk) temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C 'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltilen giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.168 ve Şekil 5.169'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB boyar maddesi varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d)

biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.168 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_o: 10 g/L)

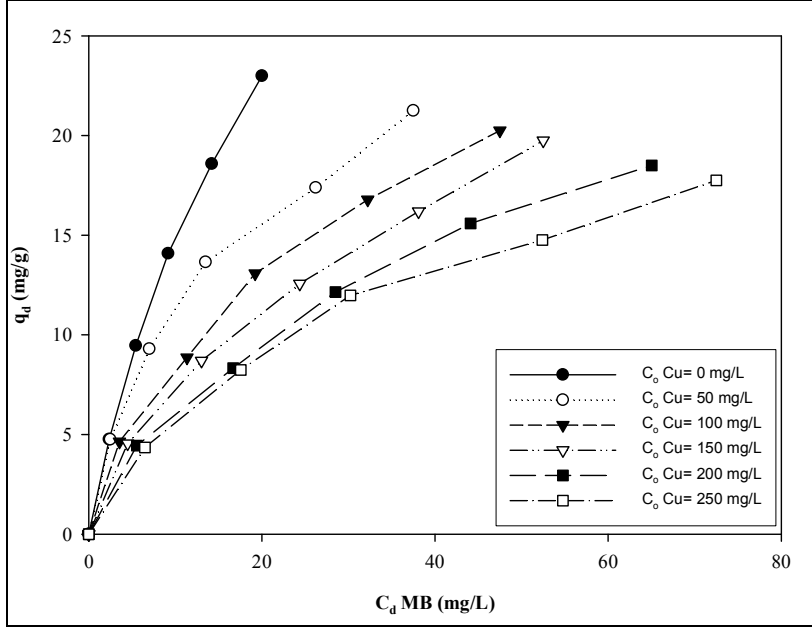


Şekil 5.169 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_o: 10 g/L)

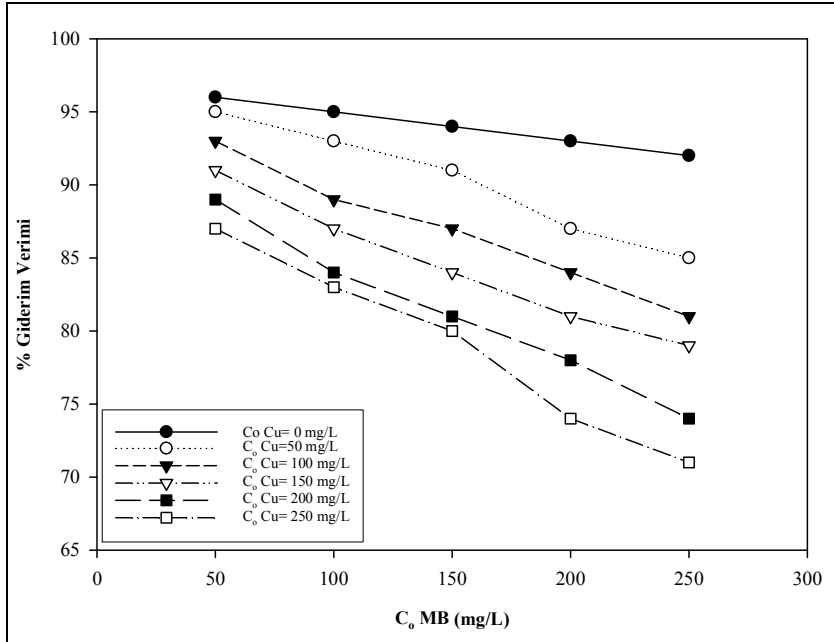
Şekil 5.168'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.169'a bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 9.35$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 7.29 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak MB'nin, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.10.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 90 dk temas süresinde ve 10 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.170 ve Şekil 5.171'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermleri ve sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.170 pH 5.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)



Şekil 5.171 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 10 g/L)

Şekil 5.170'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.171'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun

derişiminin artması ile çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

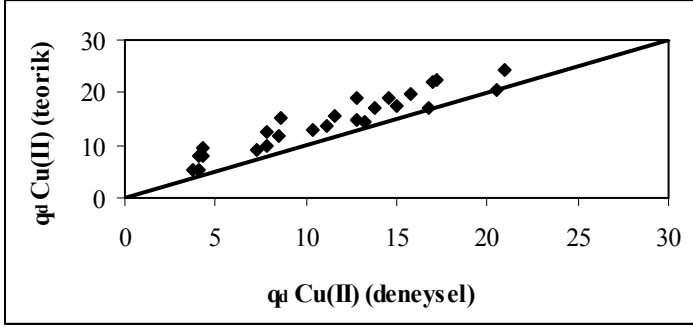
Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 9.46$ mg/g iken, aynı başlangıç MB derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 8.24 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

5.1.10.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

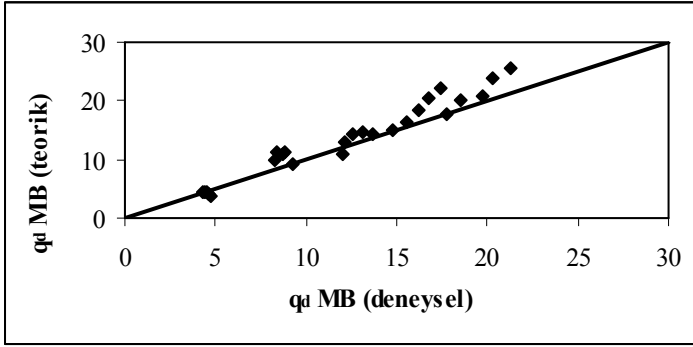
pH 5.0 değerinde, Cu(II)-MB ikili karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.42'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.172, 5.173, 5.174 ve 5.175'de sunulmuştur.

Çizelge 5.42 Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımının *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir eşitliğine göre bulunan α , β biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

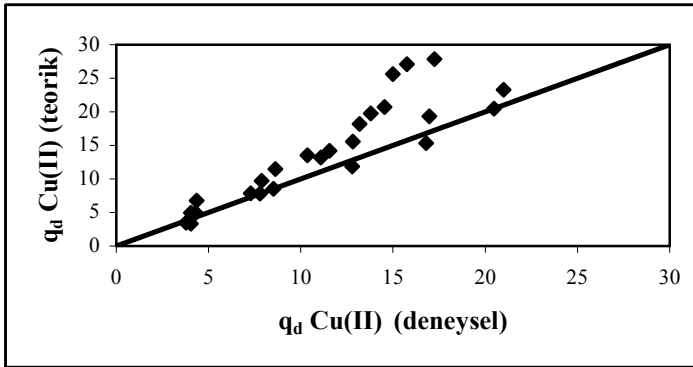
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	MB
α	0.8244	0.9860
β	0.4643	0.9088
Freundlich Sabitleri		
x	0.8507	0.4245
y	0.8754	0.5061
z	0.9198	0.6463



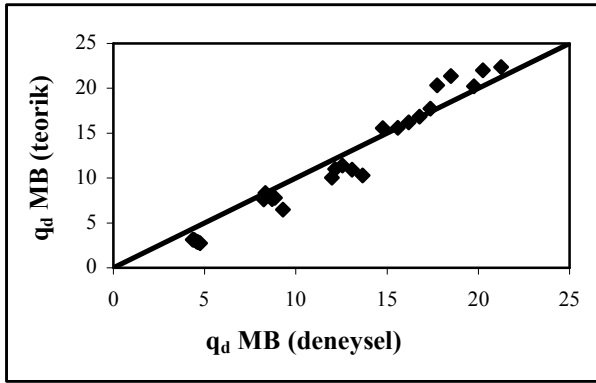
Şekil 5.172 Cu(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.173 MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.174 Cu(II) iyonunun *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.175 MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.11 Ön İşlemden Geçirilmiş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

5.1.11.1 Kurutulmuş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'nin Ön İşlemden Geçirilme Çalışması

Deneysel çalışmamızda, biyosorbent olarak kullanılacak olan *Spirogyra sp.* Çizelge 4.4'de belirtilen ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemlerden geçirilen *Spirogyra sp.* belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmıştır. Ön işlem görmüş *Spirogyra sp.*'ye bağlı olarak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin q_d (mg/g), Δq_d (mg/g) değerleri Çizelge 5.43'de verilmiştir. Buna göre doğal *Spirogyra sp.* giderim verimi de göz önünde tutularak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunda en yüksek q_d (mg/g) (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 9.36, 8.37 ve 9.82 mg/g) ve Δq_d (mg/g) değerini (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla %1, 54 ve 4) ve giderim verimini (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla %94, 84, 98) sağlayan 0.1 M NaOH ile işlem görmüş *Spirogyra sp.* (Ş.Alg)'in kesikli sistemlerdeki deneylerde kullanılmasına karar verilmiştir. Çizelge 5.43'den de görüldüğü üzere ön işlem, Ni(II) giderimini %53 oranında arttırırken Cu(II) ve MB giderimini çok fazla etkilememiştir. Bunun sebebi de doğal *Spirogyra sp.* ile Cu(II) ve MB gideriminin %90'nın üzerinde sağlanmış olmasıdır. Δq_d (mg/g) Bkz. Eşitlik 5.3 ile hesaplanmıştır. *Spirogyra sp.* biyosorbenti kullanılarak yapılan kesikli deney sisteminin aynı koşullarında Ş.Alg biyosorbenti kullanılarak çalışılmıştır. Böylece Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.* ve Ş.Alg biyosorbentlerine biyosorpsiyonu ile *Spirogyra sp.* ve Ş.Alg'in birbiriyle kıyaslanması mümkün olacaktır.

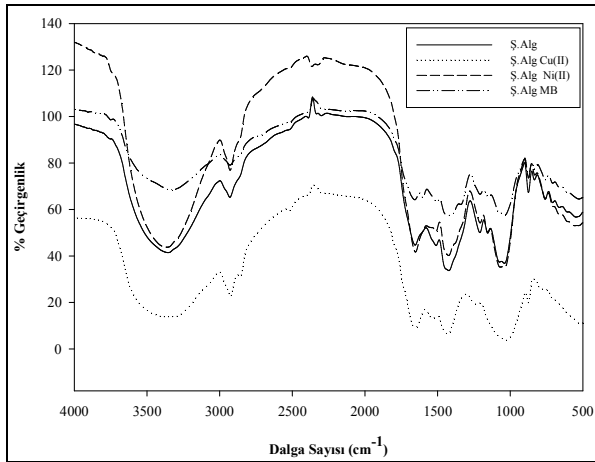
Çizelge 5.43 Ön işlem görmüş *spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'in Cu, ni iyonları ve MB boyar maddesi için hesaplanan biyosorpsiyon kapasiteleri (Şartlar: Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesi için sırasıyla, C₀: 100 mg/L, pH:5.0, X₀: 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

		Ön İşlem Yöntemleri										Fiziksel Yöntemler		
	<i>Spirogyra sp.</i>	Asidik Çözeltiler					Alkali Çözeltiler					Tuz Çözeltileri	Otoklav	
		Asetik Asit	Formaldehit (%10)	Etanol (%10)	NaOH	Ticari Deterjan	CaCl ₂	NaCl						
Cu(II)														
q _d (mg/g)	9.35	6.68	9.35	8.94	8.94	9.41	5.85	9.29	9.34	8.00				
Δq _d (%)		-29.00	0.00	-5.00	-5.00	1.00	-37.00	-1.00	0.00	-14				
Ni(II)														
q _d (mg/g)	5.45	6.61	8.08	7.95	7.95	8.37	6.18	7.83	7.95	7.09				
Δq _d (%)		21.00	48.00	46.00	46.00	54.00	13.00	44.00	46.00	30.00				
MB														
q _d (mg/g)	9.46	9.42	9.76	9.63	9.63	9.82	9.03	9.70	9.56	9.53				
Δq _d (%)		-1.00	3.00	2.00	2.00	4.00	-5.00	3.00	1.00	1.00				

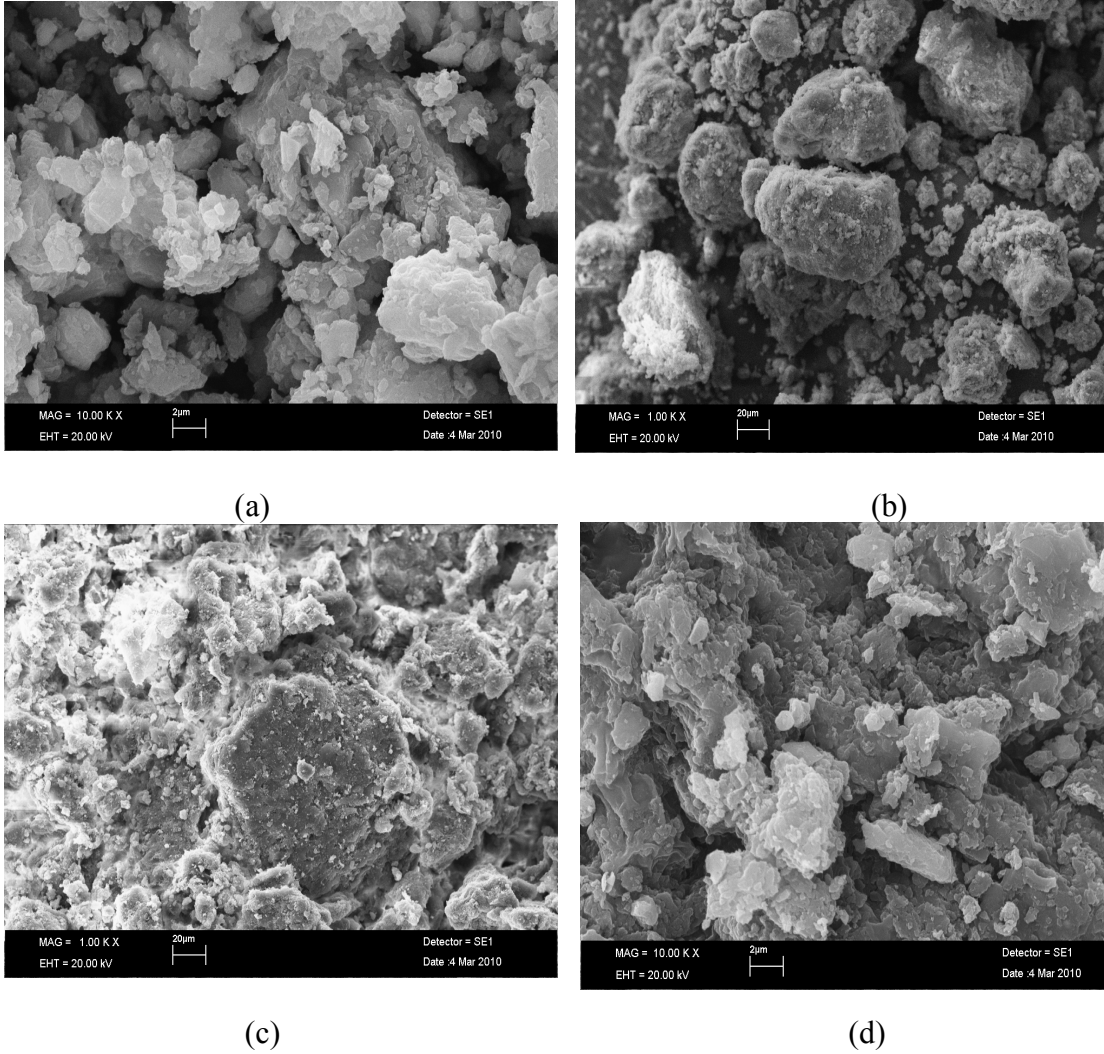
Fu ve Viraraghavan (2000, 2002) tarafından yapılan *Aspergillus niger* ile boya giderimi çalışmalarında da bulunmuştur. Canlı *Aspergillus niger* ile otoklav edilmiş *Aspergillus niger*'in boya giderim verimine bakıldığında otoklav edilmiş biyomasın boya giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar bu durumu otoklav ile biyomasın yapısının bozulmuş olabileceğini ve böylece boya biyosorpsiyonu için yeni bağlanma alanlarının oluşmuş olabileceği şeklinde açıklamışlardır. Bizim çalışmamızda da alkalilerle yapılan ön işlemlerde, asitler ile yapılan ön işlemlere göre daha iyi verim sağlandığı görülmektedir. Asitle ön işlem yapıldığında H⁺ iyonları çapraz bağlarla yer değiştirmekte ve bu da organik katıların çözülmesine sebep olmaktadır. NaOH gibi alkali çözeltilerle ön işlem yapıldığında ise hidroliz reaksiyonları meydana gelmekte ve biyomastan organik maddelerin çözünmesi gerçekleşmektedir. Hidroliz reaksiyonları, ön işlem görmüş biyomasta karboksil (-COOH), karboksilat (-COO) ve alkol (-OH) gruplarının oluşmasına ve bu da katyonik biyosorpsiyonun artmasına sebep olmaktadır (Chen ve Yang, 2005).

5.1.11.2 Ön İşlemden Geçirilmiş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'in Yapısal Karakterizasyonu

Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin ön işlemden geçirilmiş ve kurutulmuş *Spirogyra sp.*'nin (Ş.Alg)'ye biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 5.176 ve Şekil 5.177'de sunulmuştur.



Şekil 5.176 Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları



Şekil 5.177 Ş.Alg'in biyosorpsiyondan önceki (a) ve Cu(II) (b), Ni(II) (c) ve MB (d) ile biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüleri

Çizelge 5.44'de ise 0.1 M NaOH ile ön işlemden geçirilen *Spirogyra sp.* (Ş.Alg)'nin FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar verilmiştir (Venkata Mohan vd., 2007; Gupta ve Rastogi, 2008a).

Çizelge 5.44 Ş.Alg'in FT-IR spektrumunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar

Dalga Boyu (cm^{-1})	Fonksiyonel gruplara göre gözlenen pik davranışları
3411	OH gerilmesi/karboksilik
2925	Karboksilik/fenolik
1656	$>\text{C}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}$ C, C=O gerilmesi
1548	Kinin OH bağları
1431	
1236	C-O-
1161	=C-C=
1058	$\equiv\text{C}-\text{N}<$
665	-C-F gerilmesi

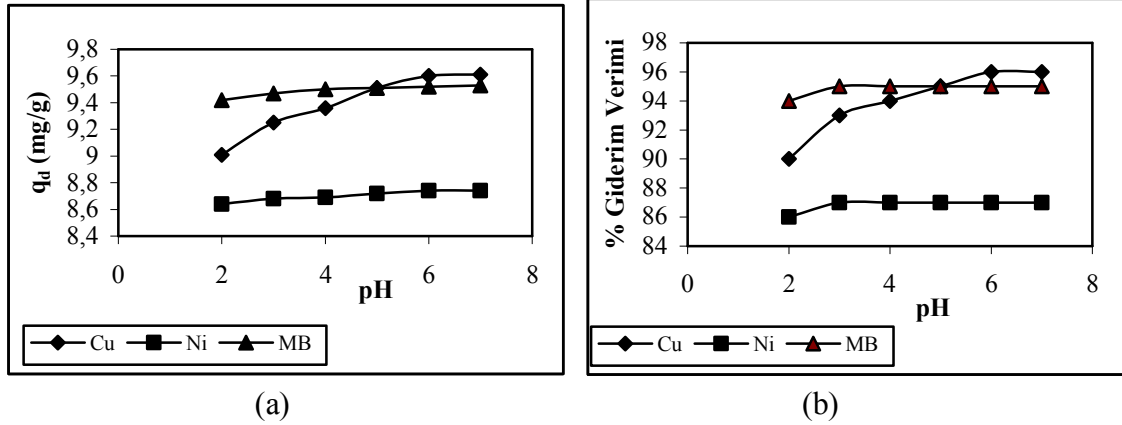
Şekil 5.141 ile Şekil 5.176 kıyaslandığında, işlem görmüş ya da işlem görmemiş *Spirogyra sp.*'nin her ikisinin IR spektrumundan da görüldüğü üzere ön işlem sonucunda *Spirogyra sp.*'nin yapısındaki kimyasal grupların önemli bir kimyasal değişikliğe uğramadığı görülmektedir.

Ş.Alg'in farklı büyüklüklerde çekilmiş olan SEM görüntülerine bakıldığında ise biyosorbentin yüzey dokusu ve morfolojisi açıkça görülmektedir. Şekil 5.177 a,b,c ve d'ye bakıldığında biyosorbentin düz olmayan, girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu Ayrıca, Ş.Alg'in Cu(II), Ni(II) ve MB ile doygunluğa ulaşan biyosorbentinde yüzeyde tutunmaların olduğu, boşlukların dolduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacıların çalışmalarında da bulunmuştur (Gupta ve Rastogi, 2008a; Venkata Mohan vd., 2008; Venkata Mohan vd., 2007).

5.1.11.3 pH'nın Biyosorpsiyona Etkisi ve PZC ile İlişkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda başlangıç pH'nın dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç kirletici madde derişiminde, 24 saat temas süresinde, 20°C'de ve pH=2.0-7.0 aralığında değiştirilerek incelenmiştir. *Spirogyra sp.* için elde edilen sonuçlar Şekil 5.178'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi pH değeri arttıkça birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarı da artış göstermektedir. Cu(II), Ni(II) ve MB için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla pH 2.0'da 9.01, 8.64, 9.42 mg/g ve çözültiden giderim verimleri %90, 86 ve 94 iken pH 7.0'da sırasıyla 9.61, 8.74, 9.53 mg/g ve çözültiden giderim verimleri %96, 87, 95 olarak bulunmuştur.

pH 5.0'dan sonra giderim verimlerine bakıldığında önemli bir değişim görülmemektedir (pH 5.0 için Cu(II), Ni(II) ve MB için biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9.51, 8.72, 9.51 mg/g, çözültiden giderim verimleri ise %95, 87, 95'dir). Ayrıca, yüksek pH değerlerinde Cu(II) ağır metali çökelme gösterdiği için biyosorpsiyon çalışmalarını olumsuz yönde etkilediği göz önüne alındığında bundan sonraki çalışmalar pH 5.0'da yürütülecektir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Venkata ve Mohan, 2008).



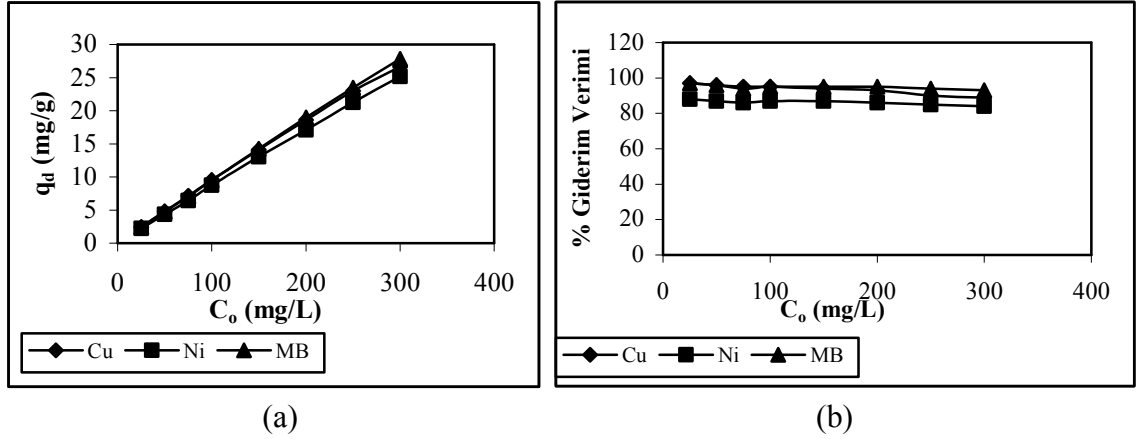
Şekil 5.178 pH'nin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; C_0 : 100 mg/L, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

pH'nin etkisi izoelektrik nokta açısından değerlendirildiğinde ise Ş.Alg biyosorbenti için PZC noktası pH_{PZC} 7.53 olarak bulunmuştur. Bu durumda 7.53'ün altındaki pH değerlerinde Ş.Alg biyosorbentinin (+) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbent üzerindeki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirdiği, bu değer üzerindeki pH değerlerinde ise Ş.Alg'in (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbent negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülebilir. Bu durumda en iyi giderim veriminin sağlandığı pH 5.0 değerinde etkin olan biyosorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi olduğu düşünülebilir.

Literatüre bakıldığında da yapılan çalışmalarda pH değerinin artmasıyla metal katyonlarının biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca literatürde de genelde *Spirogyra sp.* ile metal giderim çalışmalarında optimum pH değeri 5.0 olarak belirtilmiştir. (Gupta vd., 2006; Venkata Mohan vd., 2008). Ortam pH'ı 5.0 ve üzerinde ise algin hücre duvar yüzeyleri ortamdaki OH^- iyonları nedeniyle (-) yükle kaplanmaya başlar ve biyomas ve metal arasındaki etkileşim artar. Ayrıca pH 5.0'ın üzerindeki pH değerlerinde bakırhidroksitlerin çökelmeye başladığını ve bu olayın biyosorpsiyon çalışmalarını sınırladığını belirtmişlerdir.

5.1.11.4 Başlangıç Kirletici Derişiminin Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB derişiminin biyosorpsiyon prosesine etkisi, pH 5.0, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C), başlangıç kirletici derişimi 25-300 mg/L aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.179'da verilmiştir.



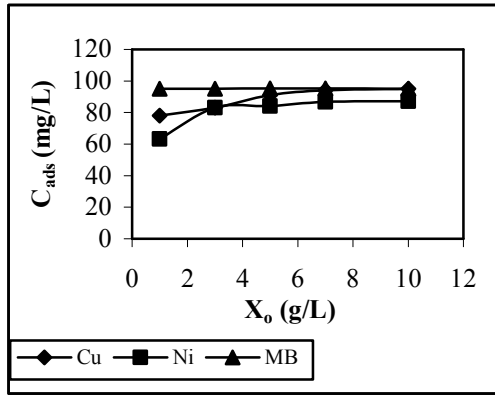
Şekil 5.179 Başlangıçtaki kirlenici derişiminin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH: 5.0, X_0 : 10 g/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

Şekil 5.179'a bakıldığında, başlangıç kirlenici derişimi arttıkça, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan kirlenici miktarının arttığı görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirlenici derişiminde %97, 88 ve 97 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirlenici derişiminde giderim verimi Cu(II) için %89'a, Ni(II) için %84'e ve MB için %93'e düşmüştür. 100 mg/L derişiminde ise Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi %94, 55 ve 95'dir. Çalışmanın devamında Cu(II), Ni(II) ve MB için başlangıç kirlenici değerleri 100 mg/L olarak alınacaktır.

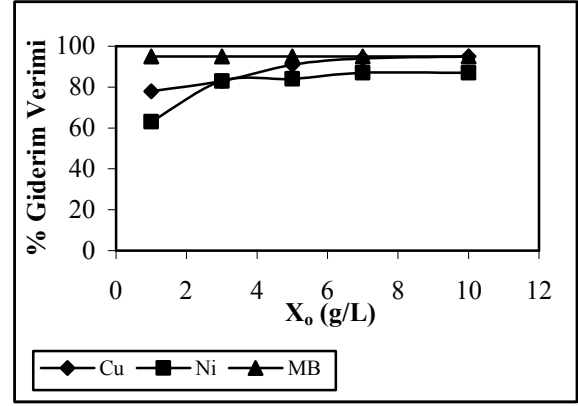
Yapılan literatür araştırmalarında da artan boya derişimleri ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür (Özer vd., 2006a; Çelekli vd., 2009; Aravindhan vd., 2007; Aksu ve Tezer, 2005; Dönmez vd., 1999). Singh ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan *Spirogyra neglecta* ile Cu(II) ve Pb(II) giderimi çalışmasında da 0-200 mg/L başlangıç kirlenici derişimlerinde çalışılmış ve artan kirlenici derişimleri ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

5.1.11.5 Biyosorbent Dozajının Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorbent dozajının (X_0 : 1-10 g/L aralığında) birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve MB miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi derişiminde, optimum pH 5.0'da incelenmiştir (Şekil 5.180).



(a)



(b)

Şekil 5.180 Biyosorbent dozajının etkisi a) biyosorplanan kirletici miktarı, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, C₀: 100 mg/L, temas süresi: 24 sa, t: 20°C)

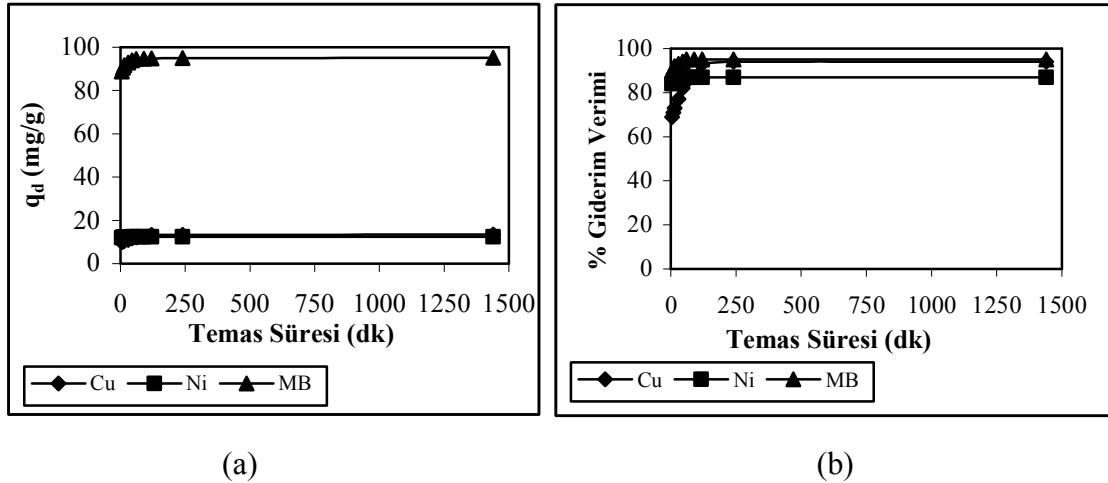
Şekil 5.180 b'den görüldüğü üzere, X₀: 1 g/L iken sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %78, 63 ve 95 iken, X₀: 10 g/L'de ise sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %95, 87 ve 95'tir. X₀: 7 g/L'de de Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi %94, 87 ve 95 olarak bulunmuştur. MB'nin giderim verimi hiçbir şekilde değişmemiştir. Bu nedenle optimum biyosorbent dozajı (X₀); Cu(II) ve Ni(II) için 7 g/L, MB için ise 1 g/L olarak seçilmiştir. Literatürde de buna benzer sonuçlar bulunmuştur (Singh vd., 2007; Gupta ve Rastogi 2008a)

5.1.11.6 Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkisi

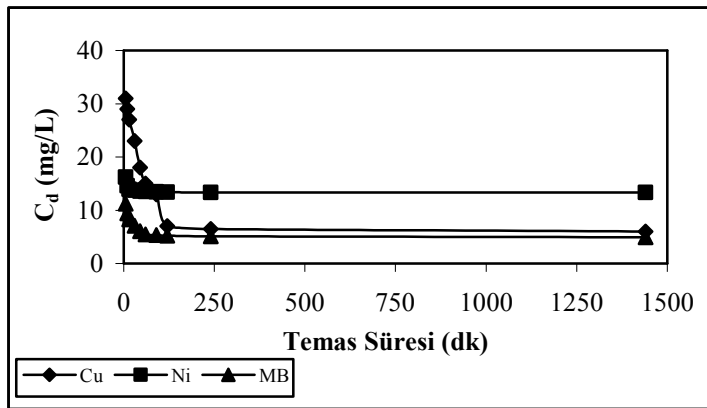
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (5-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.181'de temas süresinin biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir.

Şekil 5.181 a'ya bakıldığında biyosorpsiyonun ilk Cu(II) için ilk 60 dakikada, Ni(II) için ilk 10 dk, MB için ise ilk 15 dk'da %85, 85 ve 92'sinin tamamlandığı görülmektedir. Ni(II) iyonları ve MB için 60 dk'dan sonra (%87 ve %95) temas süresinin artması ile birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan miktarın artışı olmadığı görülmektedir (1440 dk sonunda Ni(II) ve MB giderimi %87 ve %95'dir). Cu(II) iyonları için ise 120 dk'dan sonra (%93) birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan miktarın artışı olmadığı görülmektedir (1440 dk sonunda Cu(II) giderimi % 94'dür). Ni(II) ve MB için 60 dk sonra elde edilen q_d değerleri 12.35 mg/g

ve 94.52 iken 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise Ni(II) ve MB için sırasıyla 12.38 ve 95.06 mg/g'dır. Cu(II) için 120 dk sonra elde edilen q_d değerleri 13.29 mg/g iken 24 saatin sonunda elde edilen q_d değerleri ise 13.43 mg/g'dır. Bundan sonraki çalışmalarda Ni(II) ve MB için 60 dk, Cu(II) için 120 dk kullanılacaktır. Şekil 5.182'de ise çözeltide biyosorplanmadan kalan iyon ve boya derişimi verilmiştir.



Şekil 5.181 Temas süresinin etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X_0 : 7, 7, 1 g/L C_0 : 100 mg/L, t: 20°C)

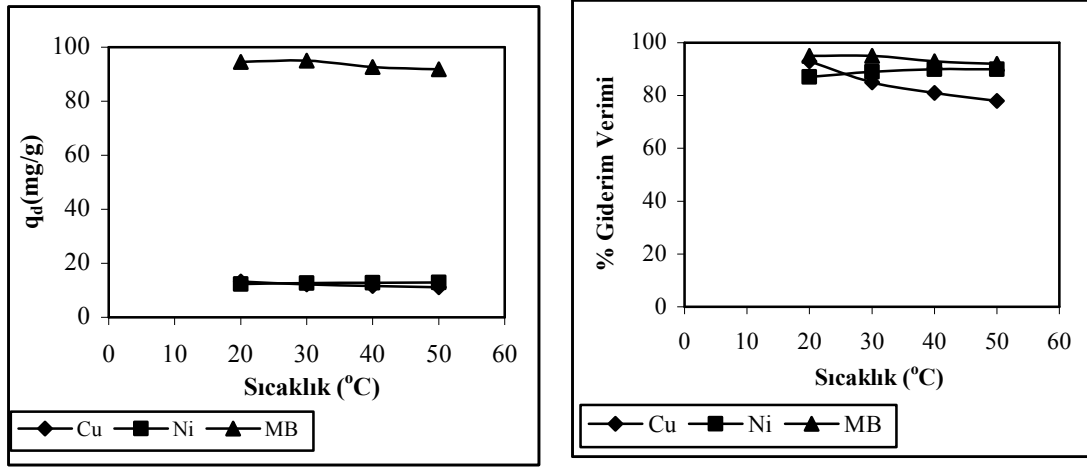


Şekil 5.182 Ő.Alg'e biyosorplanmadan kalan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin zamanla değişimi

5.1.11.7 Biyosorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesine etkisi, optimum pH değeri olarak saptanan pH 5.0'da, başlangıç Cu(II), Ni(II) ve MB iyonları için 100 mg/L derişiminde, temas süresi 120, 60, 60 dk ve X_0 : 7, 7 ve 1 g/L olacak Şekilde sıcaklık 20-50 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir.

Şekil 5.183’de farklı sıcaklıklarda, birim biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri görülmektedir.



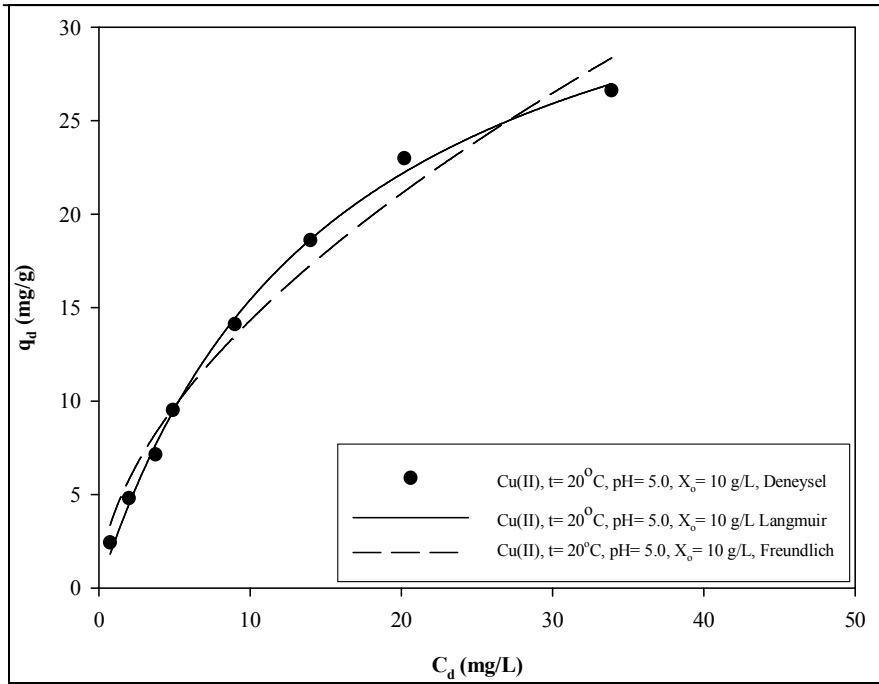
(a) (b)
Şekil 5.183 Sıcaklık değişiminin biyosorpsiyona etkisi a) biyosorpsiyon kapasitesi, b) giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Ni(II) ve MB için pH:5.0, X_0 : 7, 7, 1 g/L, C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 120, 60, 60 dk)

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında; Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesi için sıcaklık değişiminin giderim verimini önemli derecede etkilemediği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça Cu(II) iyonlarının giderim verimi %93’den %78’e düşerken, Ni(II) iyonlarının giderim verimi %87’den %90’a arttığı, MB boyar maddesinin giderim veriminin de %95’den %92’ye azaldığı görülmektedir. Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda ise sıcaklık arttıkça biyosorbent kapasitesi ve giderim veriminin arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça (20°C’den 50°C’ye), Cu(II) iyonları ve MB boyar maddesi için biyosorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 13.29 mg/g’dan 11.14 mg/g’a, 94.52 mg/g’dan 91.89 mg/g’a düştüğü, Ni(II) iyonları için ise biyosorpsiyon kapasitesinin 12.35’den 12.87’ye çıktığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça, biyosorbentın biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermikliği, artma ise endotermikliği ile açıklanmaktadır.

5.1.11.8 Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg’e biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla pH 5.0’da, 20°C’de ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (25-300 mg/L) elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi Cu(II), Ni(II) ve

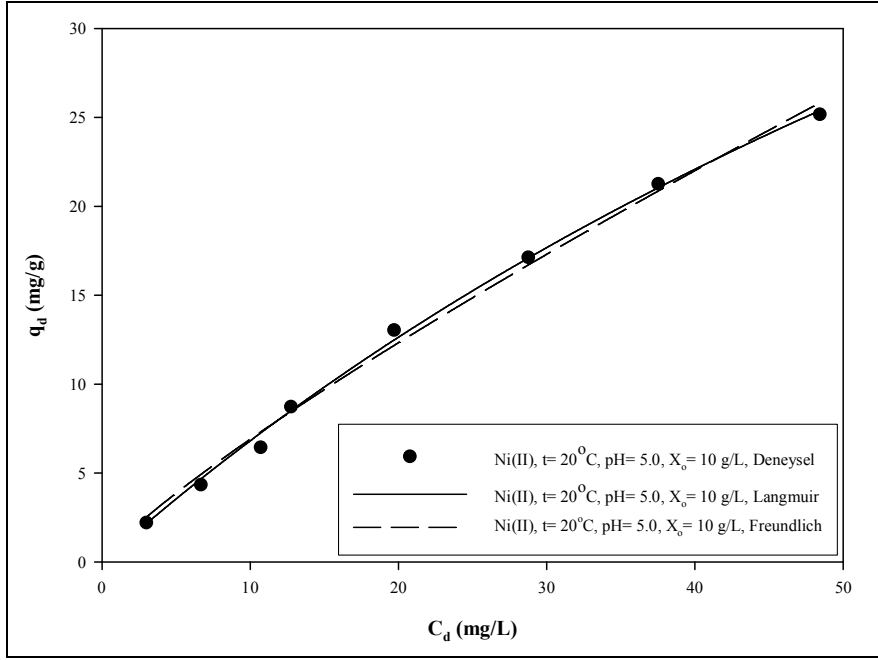
MB için sırasıyla Şekil 5.184, Şekil 5.185, Şekil 5.186, Şekil 5.187, Şekil 5.188 ve Şekil 5.189’da, Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen Q_{max} (mg/g) ve b (L/mg) biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları, Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_F (L/g) ve n biyosorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ile D-R izoterm modelinden elde edilen q_{D-R} ve β sabitleri, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.45’de sunulmuştur.



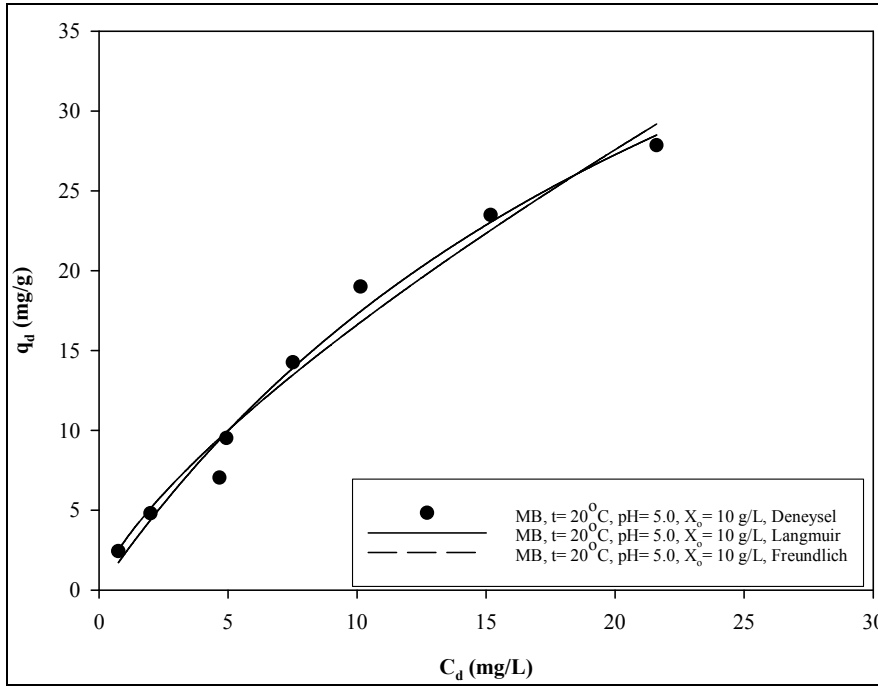
Şekil 5.184 Cu(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonu izotermine Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon sabitlerine bakıldığında; R^2 değerleri her iki izoterm için de yüksektir ve Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonu her iki izoterme de uyum göstermektedir.

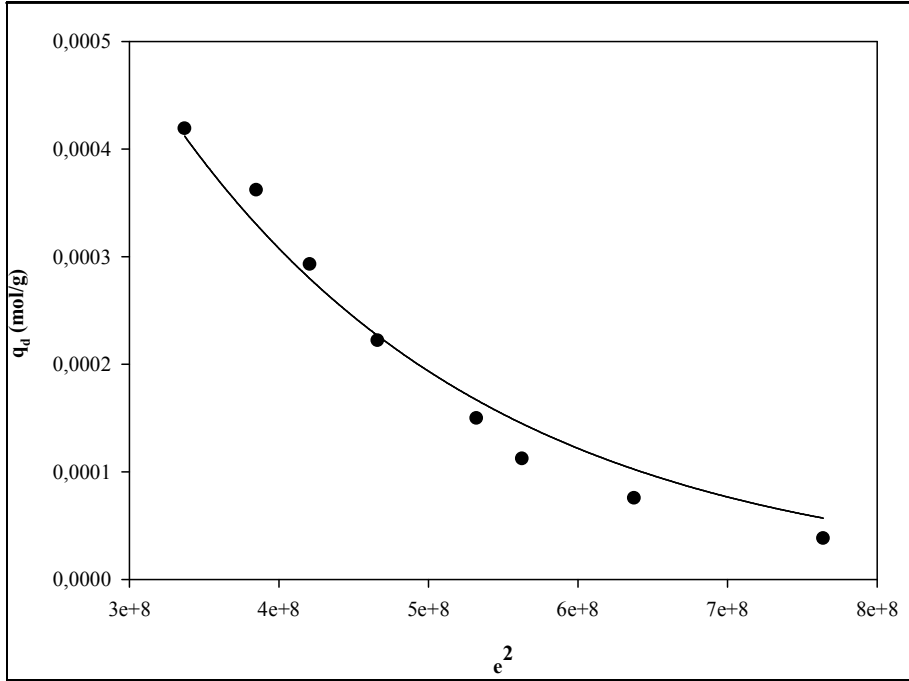
Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.



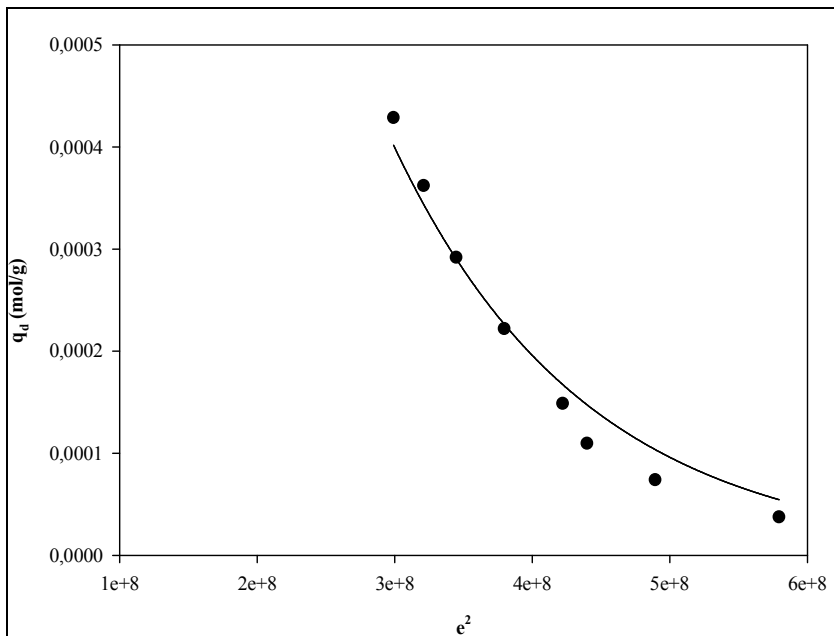
Şekil 5.185 Ni(II) iyonlarının *Ş. Alg*'e biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



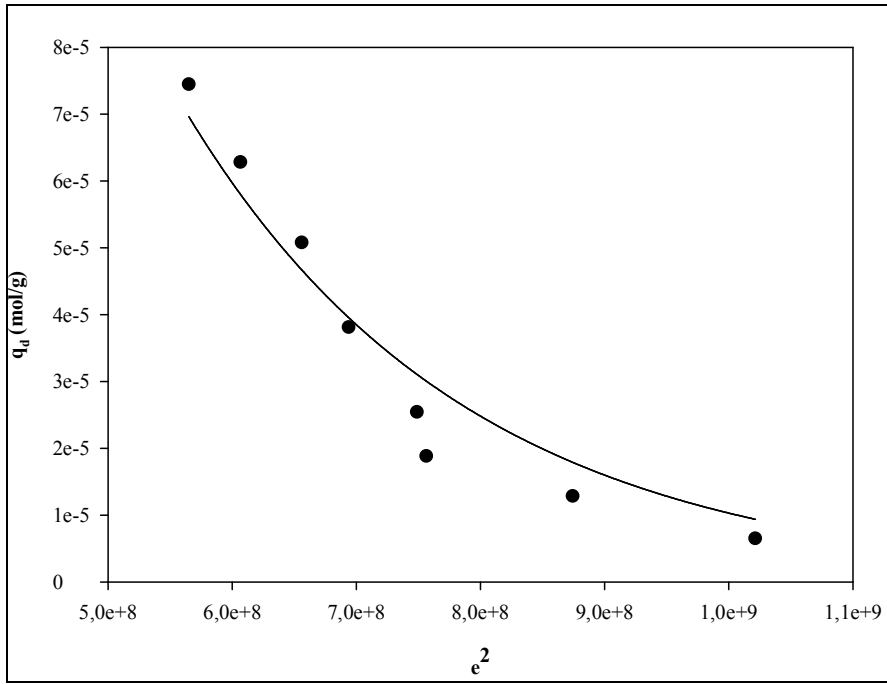
Şekil 5.186 MB boyar maddesinin *Ş. Alg*'e'ye biyosorpsiyonu izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 5.187 Cu(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.188 Ni(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu



Şekil 5.189 MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun D-R modeline uyumu

Ş.Alg'in Cu(II), Ni(II) ve MB için farklı başlangıç derişimlerinde bulunan boyutsuz R_L katsayısının değerleri ise Çizelge E 1. 6'da sunulmuştur. Bu değerlere göre, Çizelge 3.1 dikkate alındığında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg tarafından biyosorpsiyonu elverişlidir sonucuna ulaşmak mümkündür.

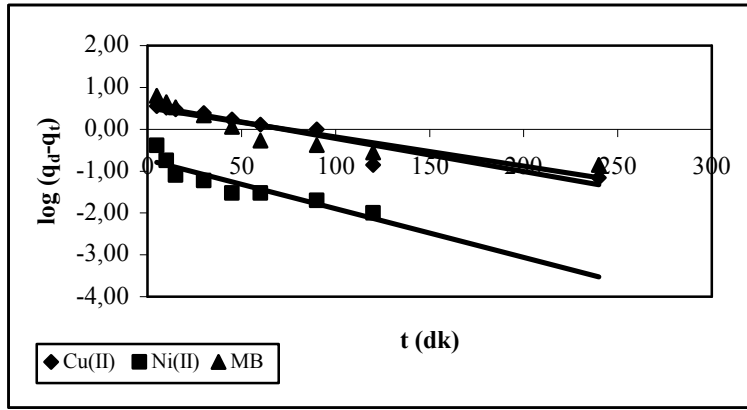
Çizelge 5.45 Cu(II) ve Ni(II) iyonları le MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modeli
Biyosorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich			D-R				
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	q_{D-R} (mg/g)	β (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cu(II)	39.27	0.065	0.999	3.94	1.79	0.990	$1.96 \cdot 10^{-3}$	124.62	$4.632 \cdot 10^{-9}$	10.39	0.986
Ni(II)	87.33	0.009	0.999	1.01	1.20	0.997	$3.39 \cdot 10^{-3}$	198.77	$7.126 \cdot 10^{-9}$	8.38	0.985
MB	64.61	0.037	0.992	3.09	1.37	0.988	$8.33 \cdot 10^{-4}$	311.56	$4.392 \cdot 10^{-9}$	10.67	0.970

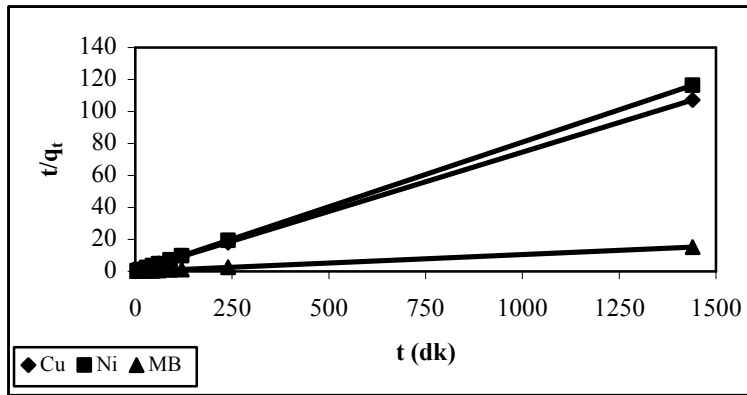
5.1.11.9 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda, Cu(II), Ni(II) ve MB için pH 5.0'da, X_0 : 7, 7, 1 g/L, C_0 : 100 mg/L ve 20 °C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ (Şekil 5.190) ve t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 5.191). Tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 5.192).

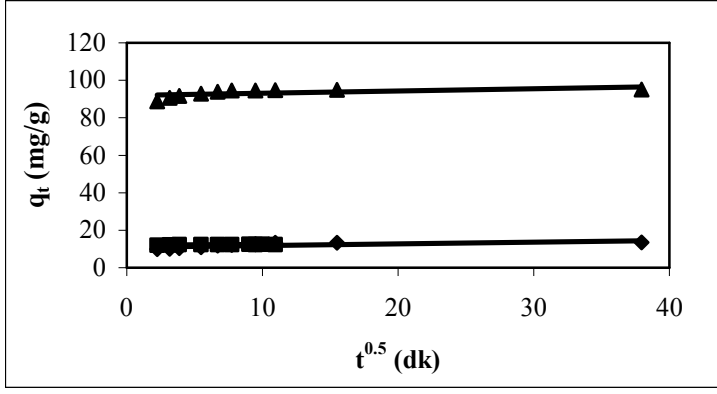
Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen sözde birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) ve dengede birim biyosorbent tarafından biyosorplanan Cu(II), Ni(II) ve MB miktarları ($q_{d,teo}$), başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyonunun hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 5.46'da sunulmuştur.



Şekil 5.190 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.191 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 5.192 Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris grafiği

Şekil 5.192'ye bakıldığında ilk Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB için sırasıyla 60, 10, 15 dk içerisinde biyosorbent yüzeyine hızlı difüzyonun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), daha sonra ise ilk sürecin tamamlanmasını izleyen, oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve tanecik içi difüzyonu tanımlayan sürecin gerçekleştiği görülmektedir (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

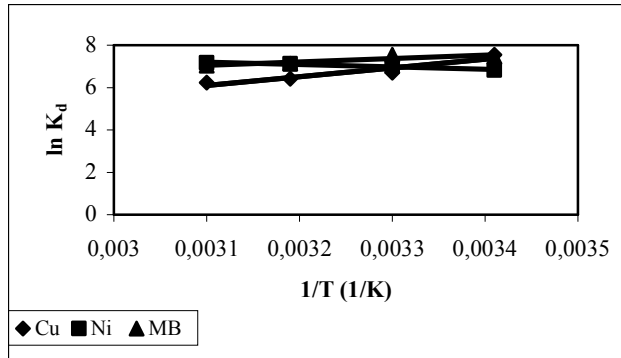
Çizelge 5.46'dan görüldüğü gibi sözde ikinci derece kinetik model için, teorik q_d değerlerinin deneysel q_d değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. Bu durum, biyosorbent ile çözünen arasındaki iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999, Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008). En yüksek k_2 değeri Ni(II)'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilirken en düşük k_2 değeri ise Cu(II) iyonlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda elde edilmiştir.

Çizelge 5.46 Cu(II), Ni(II) ve MB'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonundan elde edilen kinetik sabitler

$q_{d,den}$ (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model		Sözde İkinci Derece Kinetik Model				Tanecek İçi Difüzyon	
	k_1	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2	k_2	$q_{d,teo}$ (mg/g)	h (mg/g.dk)		R^2
Cu(II)	0.018	3.70	0.909	0.016	13.48	2.91	1.00	0.094
Ni(II)	0.027	0.19	0.828	0.640	12.38	98.09	1.00	0.033
MB	0.016	3.24	0.804	0.022	95.24	199.56	1.00	0.121

5.1.11.10 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.193'de sunulmuştur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler ise Çizelge 5.47'de sunulmuştur.



Şekil 5.193 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van t'Hoff grafiği

Çizelge 5.47 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda bulunan termodinamik parametreler

	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (kJmol ⁻¹)	R^2
Cu(II)	-34.40	-0.06	-16.82	0.902
Ni(II)	9.50	0.09	-16.87	0.945
MB	-13.38	0.02	-19.24	0.753

* 293 K sıcaklık değerinde hesaplanan ΔG değeri verilmiştir.

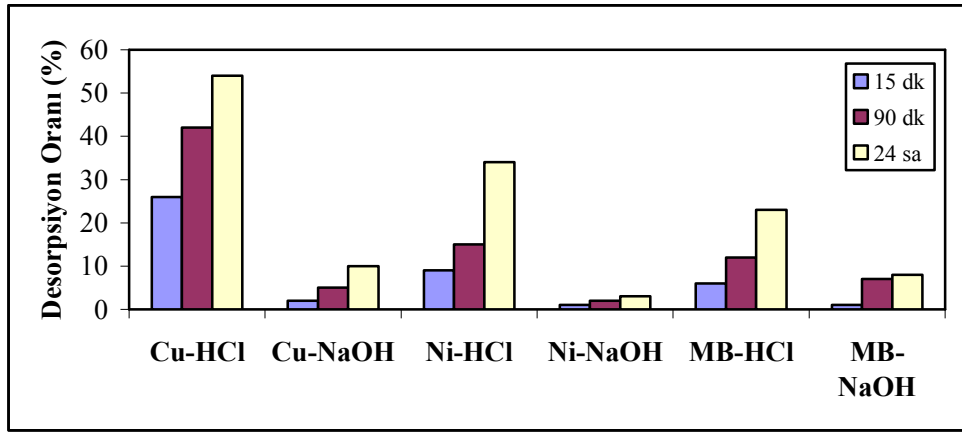
Çizelge 5.47'ye bakıldığında Cu(II) ve MB'nin biyosorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin (-) olduğu, Ni(II)'nin ise (+) olduğu görülmektedir. ΔH 'in (-) olması biyosorpsiyonun ekzotermik olduğuna, (+) olması ise endotermik olduğuna işaret eder. Ni(II) ve MB'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun entropi artışı, Cu(II)'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun ise entropi azalımı olduğu görülmektedir.

Termodinamik çalışmalar sonunda bulunan Gibbs enerjisi (ΔG)'nin (-) olması ise biyosorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

5.1.11.11 Desorpsiyon Çalışması

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonu işleminde doygunluğa ulaşan Ş.Alg için hiçbir metalde çökelmeye sebep olmayan 0.1 M HCl ile 0.1 M NaOH desorbent çözeltisi olarak kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 5.194).

Şekil 5.194'de, Cu(II), Ni(II) iyonlarının ve MB'nin geri kazanımına bakıldığında, HCl'in NaOH'e göre çok daha iyi bir desorbent olduğu görülmektedir. Bu da, HCl asitinin protonları ile biyomasın aktif alanlarındaki metal katyonları arasındaki iyon değişimine dayanmaktadır.



Şekil 5.194 Farklı desorbent çözeltileri ile Cu(II), Ni(II) ve MB kazanımı

5.1.11.12 Ön İşlemden Geçirilmiş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg)'inin Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Seçiciliği

Bu çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tek bileşenli gideriminde elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak ortak bir koşul oluşturulmuştur. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin eş derişiminde (100mg/L), pH 5.0'da, 120 dk temas süresinde, 7 g/L biyosorbent dozajında çalışma yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltiden giderim verimi (%) Çizelge 5.48'de verilmiştir.

Çizelge 5.48 Ş.Alg'nin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği

Biyosorbent	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
<i>Spirogyra sp.</i>	85	51	93

Ş.Alg'inin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu açıkça görülmektedir. Aynı koşullarda, tek bileşenli yapılan çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve MB için giderim verimi sırasıyla %93, 87 ve 95 olarak bulunmuştur. Genellikle iyonlar arasındaki rekabet, biyosorpsiyon verimini azaltıcı yöndedir.

5.1.11.13 Bakır(II), Nikel(II) ve Metilen Blue Biyosorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin etkisini belirlemek amacıyla, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin optimum koşullarında çalışmalar yürütülmüştür (Cu(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 7 g/L, pH 5.0, temas süresi 120 dk, Ni(II) için; C_0 100 mg/L, X_0 7 g/L, pH 5.0, temas süresi 60 dk, MB için; C_0 100 mg/L, X_0 7 g/L, pH 5.0, temas süresi 60 dk). Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin çözeltilerden giderim verimleri Çizelge 5.49'da sunulmuştur.

Çizelge 5.49 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

NaCl Derişimi (mol L ⁻¹)	Giderim Verimi (%)		
	Cu(II)	Ni(II)	MB
0	96	87	97
0.01	81	84	76
0.05	83	88	78
0.10	84	89	79
0.50	84	86	90
1.00	83	87	88

Cu(II)'nin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda ortamda bulunan NaCl'den olumsuz yönde etkilendiği, Ni(II)'nin ise NaCl derişimi arttıkça giderim veriminin çok fazla değişmediği gözlenmiştir. MB'nin ise 0.50-1.00 mol L⁻¹ NaCl derişiminde giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Literatürde yine iyonik şiddetin artması ile

biyosorpsiyonun arttığı pek çok çalışma mevcuttur (German-Heins ve Flury, 2000; Guo vd., 2003; Tekin vd., 2005; Blockhous vd., 1997; Vermöhlen vd., 2000; Özdemir vd., 2006).

5.1.11.14 İzoterm Verilerinin Uygulamada Kullanımı

İzoterm çalışmaları sonucu Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun her iki izoterme de uyum sağladığı ancak Cu(II) ve Ni(II) iyonları için Langmuir izoterm modelinin R^2 (0.999, 0.999) değerinin Freundlich izoterm modelinin R^2 (0.990, 0.997) değerine göre biraz daha yüksek olduğu, MB boyar maddesi için ise tam tersi durumun söz konusu olduğu görülmektedir (Langmuir izoterm modelinin R^2 değeri 0.992, Freundlich izoterm modelinin R^2 değeri 0.988'dir). Buna göre eşitliği, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla aşağıdaki gibi düzenleyebiliriz.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\frac{2,552C_d}{1 + 0,065C_d}}, \quad \frac{W}{V} = \frac{C_o - C_d}{\frac{0,785C_d}{1 + 0,009C_d}}, \quad \frac{W}{V} = 3,09.C_d^{0,73}$$

Elde edilen bu eşitlikler başlangıç pH'ı Cu(II), Ni(II) ve MB için 5.0, ortam sıcaklığı 20°C ve 130 rpm karışım hızı için geçerlidir.

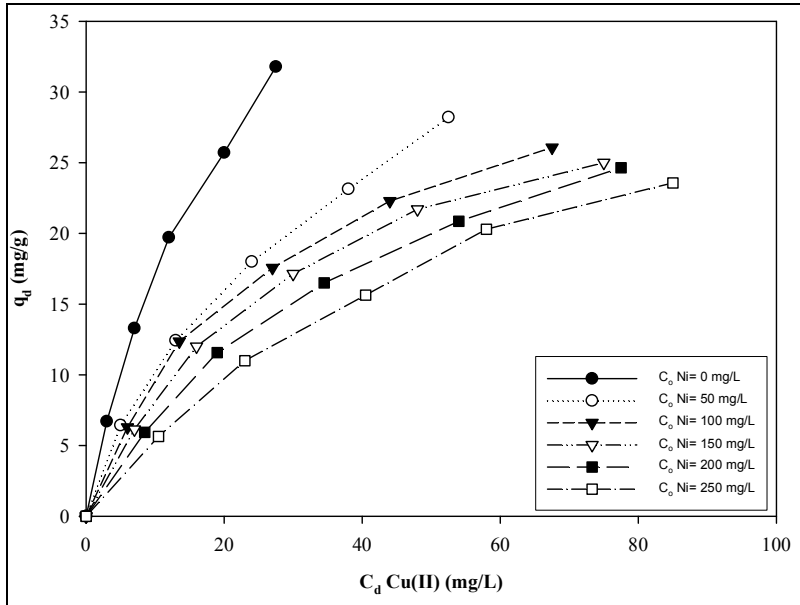
5.1.12 Ön İşlemden Geçirilmiş *Spirogyra sp.* (Yeşil Alg) Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

5.1.12.1 Sabit Nikel(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

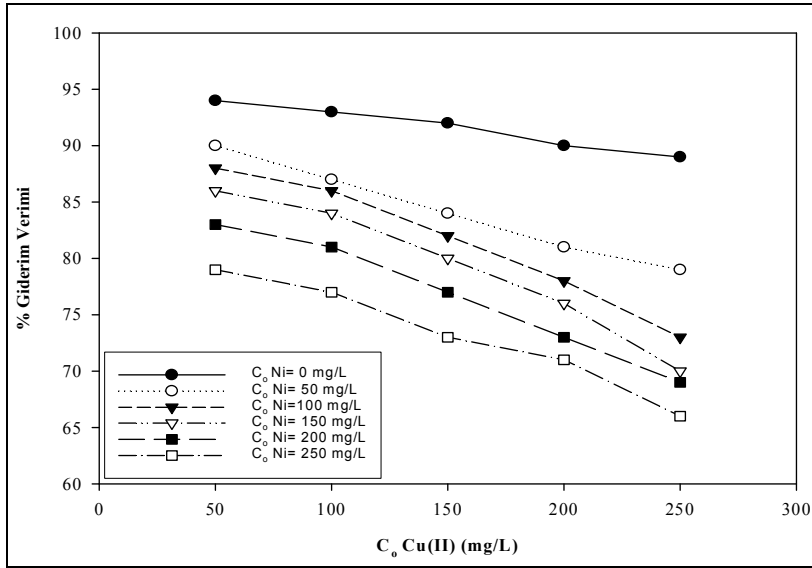
Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 120 dk temas süresinde ve 7 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Ni(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözüldüğü giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.195 ve Şekil 5.196'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Ni(II) iyonu varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon

izotermeleri ve sabit Ni(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.195'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Ni(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.196'ya bakıldığında da yine ortamdaki Ni(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Ni(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 13.29$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Ni(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 11.00 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Ni(II) iyonunun, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



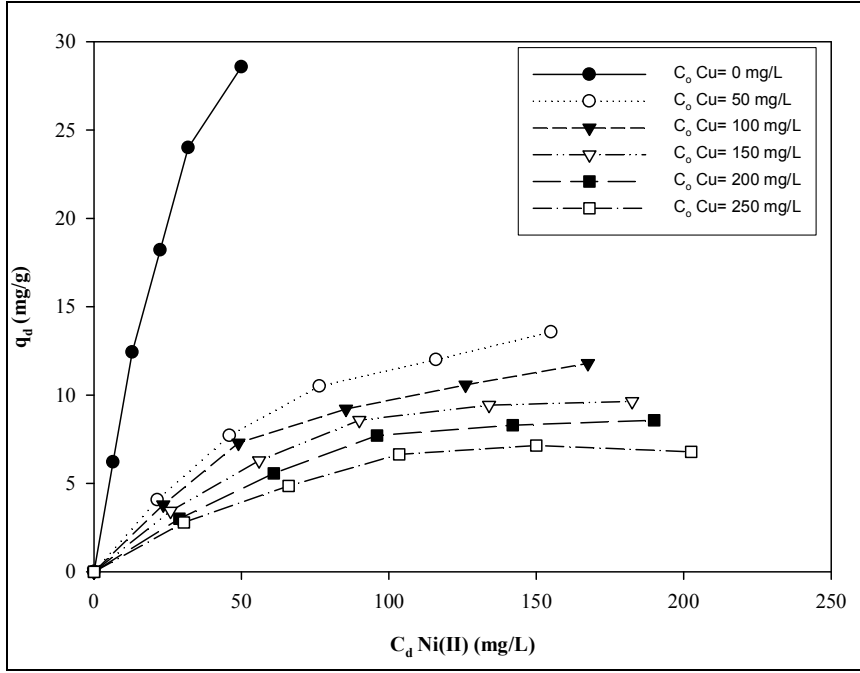
Şekil 5.195 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermeleri (t: 20°C, X_o : 7 g/L)



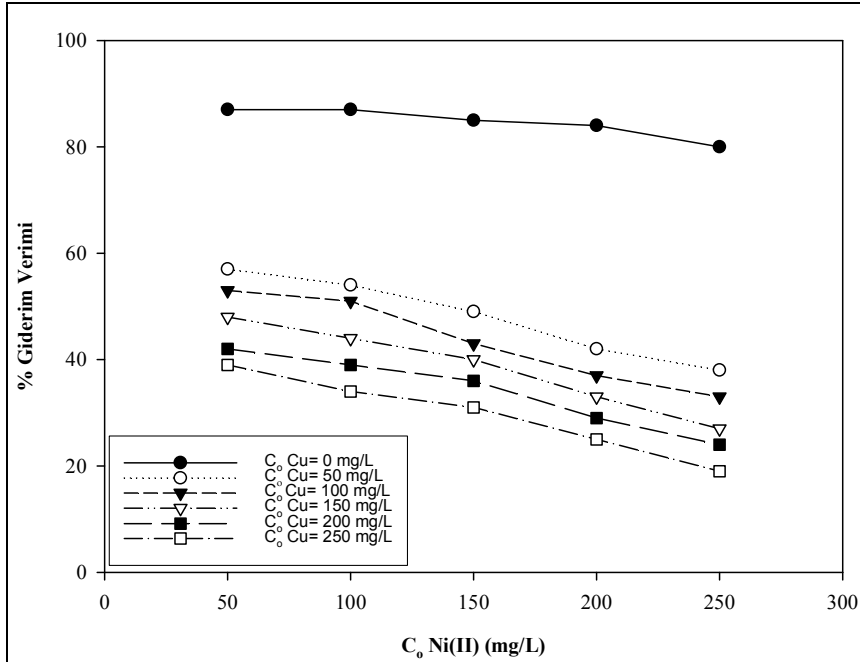
Şekil 5.196 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Ni(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 7 g/L)

5.1.12.2 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Nikel(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 120 dk temas süresinde ve 7 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Ni(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözeltiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.197 ve Şekil 5.198'de pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç Ni(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Ni(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Ni(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermleri ve sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.197 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde elde edilen Ni(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_0 : 7 g/L)



Şekil 5.198 pH 5.0'da Cu(II)-Ni(II) ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonunun derişimlerinde çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_0 : 7 g/L)

Şekil 5.197'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Ni(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.198'e bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen Ni(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç Ni(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarı $q_{dNi(II)} = 12.43$ mg/g iken, aynı başlangıç Ni(II) iyonu derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Ni(II) iyonu miktarının 4.86 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

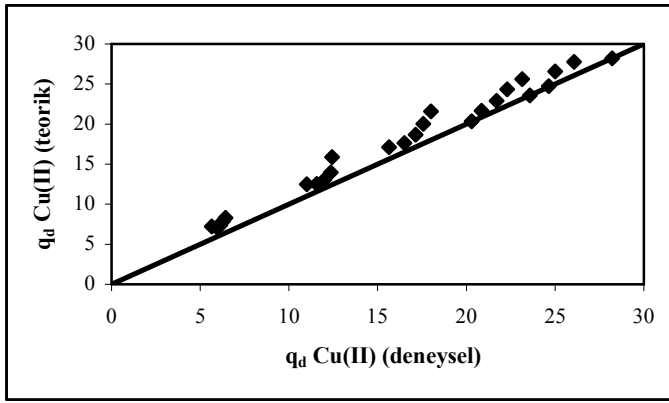
Ayrıca Cu(II)-Ni(II) karışımlarında, Cu(II) iyonları Ş.Alg tarafından seçimli olarak biyosorplanmaktadır. Bu sebeple MB ile yapılacak olan ikili bileşen çalışmalarında Cu(II) iyonları tercih edilmiştir.

5.1.12.3 Bakır(II)-Nikel(II) İkili Metal İyonu Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

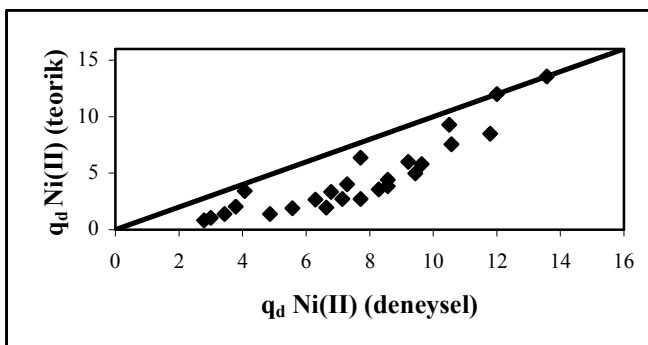
pH 5.0 değerinde, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonu karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki Ni(II) iyonunun varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının Ni(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.50'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.199, 5.200, 5.201 ve 5.202'de sunulmuştur.

Çizelge 5.50 Ş.Alg için Cu(II)-Ni(II) metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre bulunan α , β , x, y, z biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

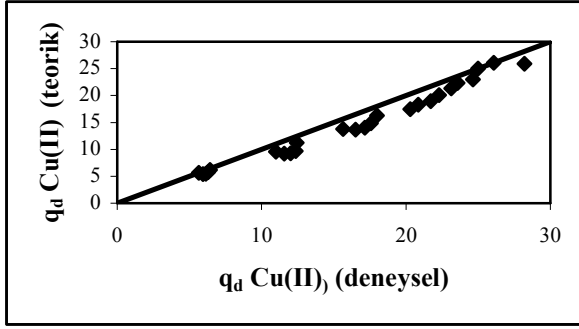
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	Ni(II)
α	9.2255	2.1823
β	0.6097	2.7550
Freundlich Sabitleri		
x	0.2524	0.0579
y	0.1283	0.7297
z	0.6179	0.5480



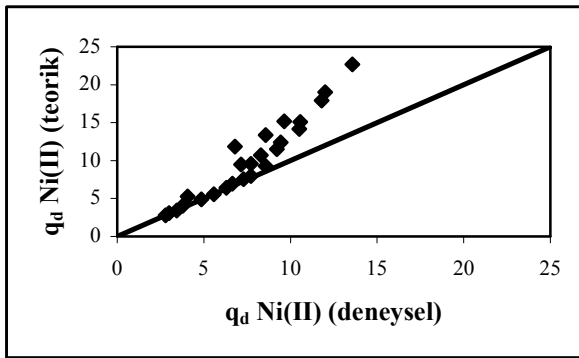
Şekil 5.199 Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.200 Ni(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



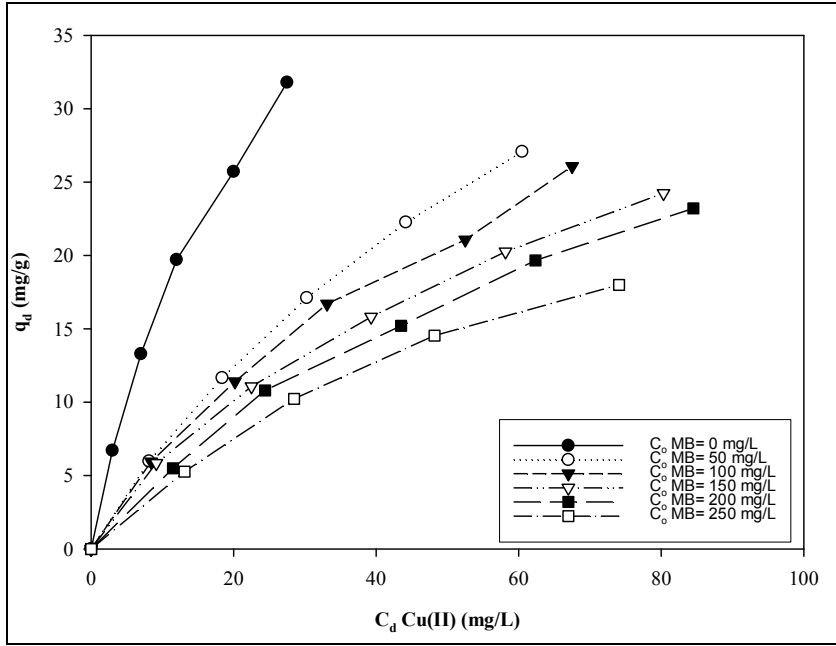
Şekil 5.201 Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



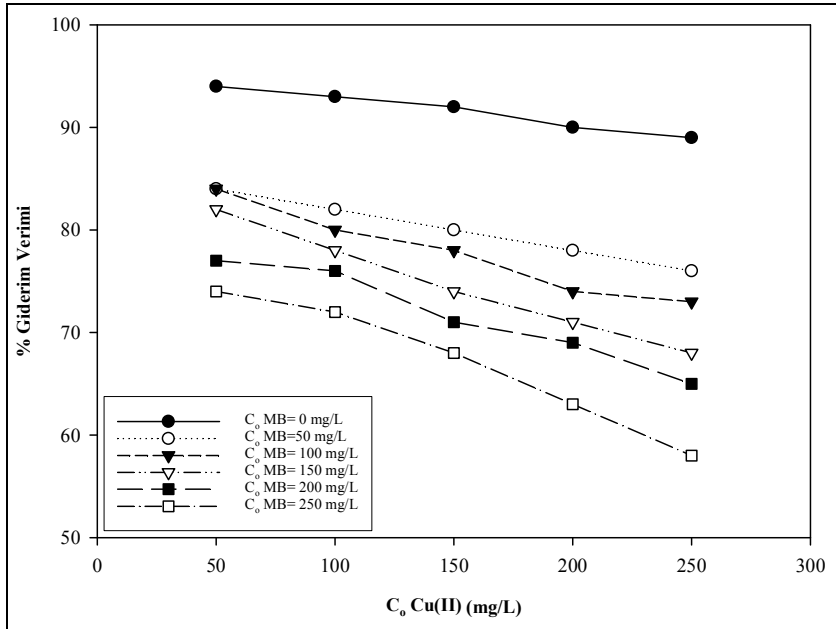
Şekil 5.202 Ni(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.12.4 Sabit Metilen Blue Boyar Maddesi Derişimlerinin Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların Ş.Alg'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 120 dk temas süresinde ve 7 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C 'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç Cu(II) iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen MB boyar maddesinin derişimi sabit tutulmuş ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi ile çözülden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.203 ve Şekil 5.204'de, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan MB boyar maddesi varlığında, başlangıç Cu(II) iyon derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan Cu(II) iyon miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan Cu(II) iyon derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermi ve sabit MB derişimlerinde çözülden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.203 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde elde edilen Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X_0 : 7 g/L)



Şekil 5.204 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit MB boyar maddesi derişimlerinde çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim verimleri (t: 20°C, X_0 : 7 g/L)

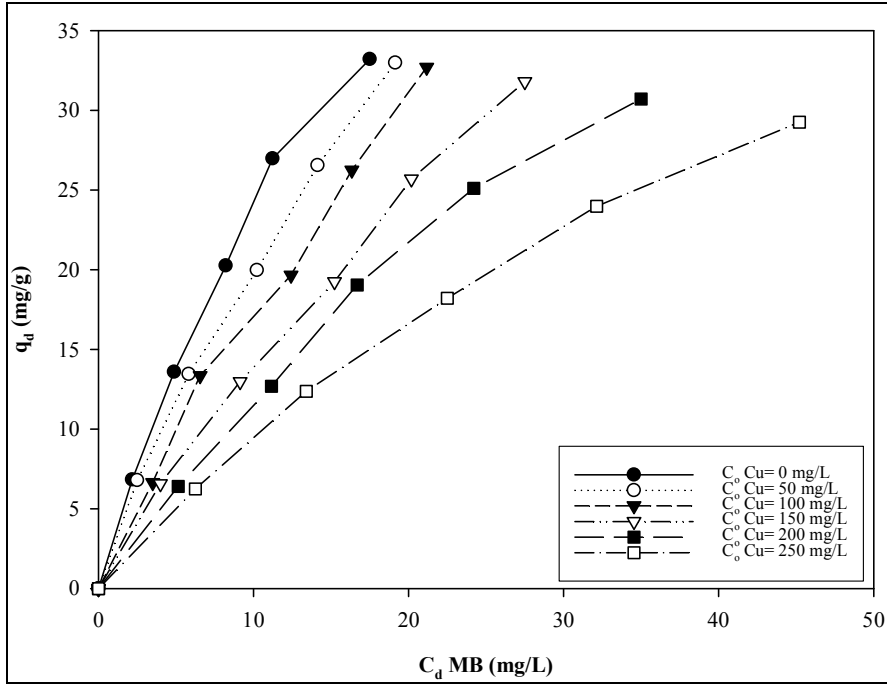
Şekil 5.203'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki MB derişimindeki artış, dengede biyosorplanan Cu(II) iyonunun miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir.

Şekil 5.204'e bakıldığında da yine ortamdaki MB derişiminin artması ile çözültiden giderilen Cu(II) iyonunun giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda MB boyar maddesi bulunmazken 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyonun derişiminde dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarı $q_{dCu(II)} = 13.29$ mg/g iken, aynı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminde, ortamdaki MB derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan Cu(II) iyonu miktarının 10.23 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak MB'nin, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

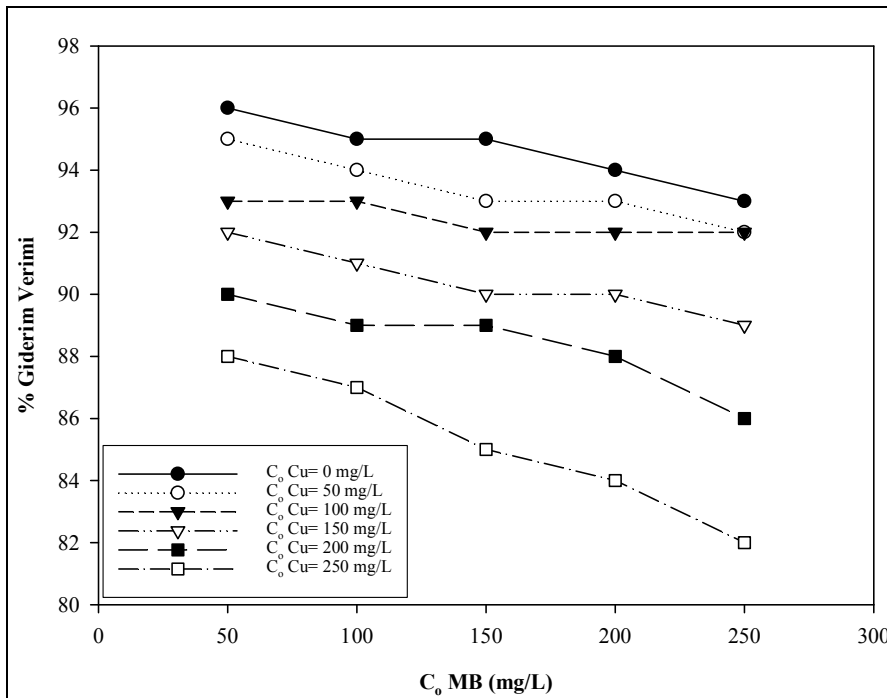
5.1.12.5 Sabit Bakır(II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların Ş.Alg'e biyosorpsiyon çalışmaları, pH 5.0'da, 120 dk temas süresinde ve 7 g/L biyosorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L'ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş ve MB boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesi ile çözültiden giderim verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.205 ve Şekil 5.206'da, pH 5.0'da farklı derişimlerde sabit tutulan Cu(II) iyonu varlığında, başlangıç MB boyar madde derişiminin değiştirilmesiyle bulunan dengede biyosorplanan MB boyar madde miktarlarına (q_d) karşı dengede biyosorplanmadan kalan MB boyar madde derişimlerinin (C_d) biyosorpsiyon izotermleri ve sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği sunulmuştur.

Şekil 5.205'den görüldüğü üzere biyosorpsiyon ortamındaki Cu(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede biyosorplanan MB boyar maddesinin miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.206'ya bakıldığında da yine ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması ile çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin; ortamda Cu(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç MB derişiminde dengede biyosorplanan MB miktarı $q_{dMB} = 13.59$ mg/g iken, aynı başlangıç MB derişiminde, ortamdaki Cu(II) iyonu derişimi 250 mg/L'ye çıkarıldığında dengede biyosorplanan MB miktarının 12.37 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.205 pH 5.0'da MB-Cu(II) ikili karışımlarının Ş. Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde elde edilen MB boyar maddesinin biyosorpsiyon izotermi (t: 20°C, X₀: 7 g/L)



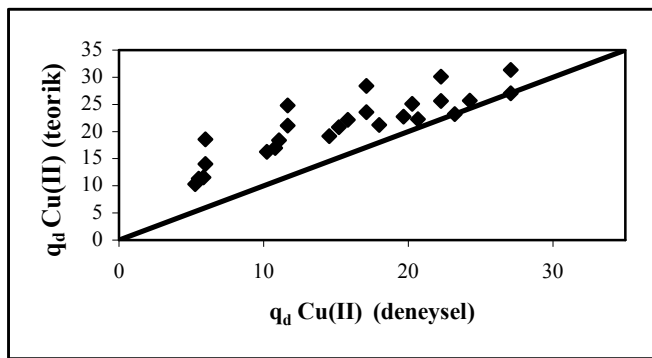
Şekil 5.206 pH 5.0'da Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş. Alg'e biyosorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (t: 20°C, X₀: 7 g/L)

5.1.12.6 Bakır(II)-Metilen Blue İkili Karışımlarında İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

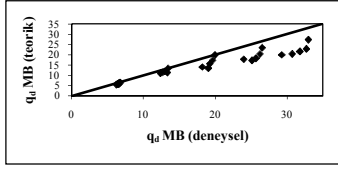
pH 5.0 değerinde, Cu(II)-MB ikili karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki MB boyar maddesinin varlığının Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) ve yine Cu(II) iyonunun varlığının MB boyar maddesinin biyosorpsiyonunu azaltıcı yönde (antagonistik) etkilediği gözlenmiştir. Bu iki bileşenli sistemin Eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak için her bileşenin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel q_d ve C_d değerleri ve tek bileşen durumunda bulunan Q_{max} , b , k_F ve n değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.51'de sunulmuştur. Bu değerler kullanılarak teorik q_d değerleri hesaplatılmış, deneysel q_d değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.207, 5.208, 5.209 ve 5.210'da sunulmuştur.

Çizelge 5.51 Cu(II)-MB karışımının Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda iki bileşenli sistemler için türetilmiş olan Langmuir eşitliğine göre bulunan α , β biyosorpsiyon sabitlerinin değerleri

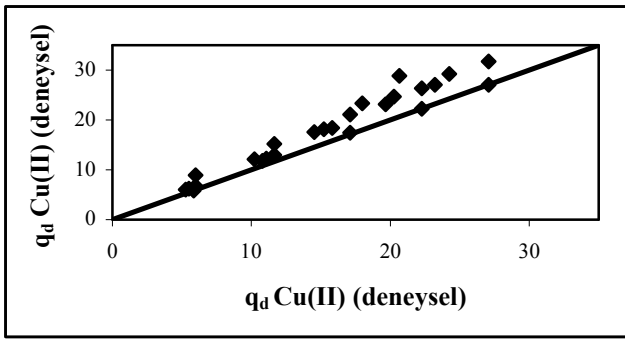
Langmuir Sabitleri	Cu(II)	MB
α	3.1842	0.5747
β	0.1087	12.372
Freundlich Sabitleri		
x	0.7065	0.7093
y	0.8579	0.0044
z	0.8592	1.6685



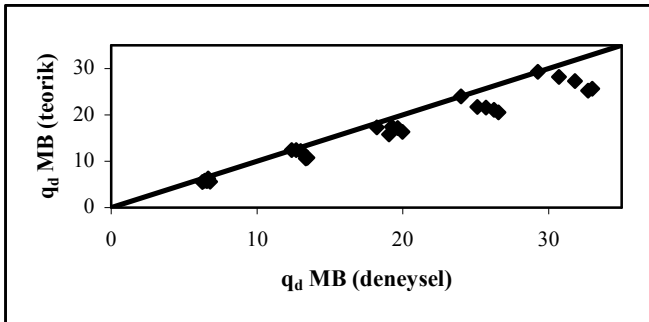
Şekil 5.207 Cu(II) iyonunun Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.208 MB boyar maddesinin *Ş. Alg*'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.209 Cu(II) iyonunun *Ş. Alg*'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.210 MB boyar maddesinin *Ş. Alg*'e biyosorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_d değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.1.13 Çalışma Sonuçlarının Literatür İle Karşılaştırılması

Çizelge 5.52'de çalışmada kullanılan doğal ve ön işlemden geçirilmiş olan biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasiteleri ile literatürde aynı biyosorbentler ile yapılan Cu(II), Ni(II) ve MB giderim çalışmalarında bulunan biyosorpsiyon kapasiteleri sunulmuştur.

Çizelge 5.52 Çalışma sonuçları ile literatür karşılaştırması

Biyosorbent Adı	Cu(II)	Ni(II)	Metilen Blue	Referanslar
	Q _{max} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	
Aktif çamur	394.33	17.10	63.37	Bu çalışma
Aktif çamur (NaOH ile ön işlem)	140.96	20.98	37.40	Bu çalışma
<i>S. cerevisiae</i>	8.27	21.48	58.14	Bu çalışma
<i>S. cerevisiae</i> (Deterjan ile ön işlem)	19.45	13.25	21.03	Bu çalışma
<i>Spirogyra sp.</i>	42.96	11.95	50.70	Bu çalışma
<i>Spirogyra sp.</i> (NaOH ile ön işlem)	39.27	87.33	64.61	Bu çalışma
Aktif çamur	33.00			Kim vd., 2002
Aktif çamur		106.40		Aksu vd., 2002
Aktif çamur		238.10		Aksu vd., 2002
Aktif çamur	13.50			Acar ve Eren, 2006
Aktif çamur		300.00		Aksu ve Akpınar, 2000
Aktif çamur		316.70		Aksu ve Akpınar, 2000
Aktif çamur	116.30			Pamukoğlu ve Kargı, 2006
Aktif çamur	50.00	23.90		Aksu vd., 1991
Aktif çamur	5.54			Bakkaloğlu vd., 1998
Aktif çamur	87.70			Xuejiang vd., 2006
Aktif çamur			256.41	Gülnaz vd., 2004
Aktif çamur		7.80		Baig vd., 2009
Aktif çamur			21.00	Otero vd., 2003
<i>S. cerevisiae</i>	1.25			Huang ve Huang, 1996
<i>S. cerevisiae</i>		11.40		Padmavathy vd., 2003
<i>S. cerevisiae</i>		9.01		Padmavathy, 2008
<i>S. cerevisiae</i>		3.20		Bag vd., 1998
<i>S. cerevisiae</i>		65.00		Volesky, 1990a
<i>S. cerevisiae</i>	4.45	13.50		Al-Saraj vd., 1999
<i>S. cerevisiae</i>		46.30		Özer ve Özer, 2003
<i>S. cerevisiae</i>	5.70			Bustard ve McHale, 1998
<i>S. cerevisiae</i>	10.27			Zhang vd., 2010
<i>S. cerevisiae</i> (Etanol ile ön işlem)	15.22			Zhang vd., 2010
<i>S. cerevisiae</i> (Kostik ile ön işlem)	27.32			Zhang vd., 2010
<i>S. cerevisiae</i>	8.00			Zhao ve Duncan, 1997

Çizelge 5.52 Çalışma sonuçları ile literatür karşılaştırması (devam)

<i>S. cerevisiae</i>			Huang vd., 1990
<i>S. cerevisiae</i>	0.40		Huang vd., 1990
<i>S. cerevisiae</i>	7.01		Lu ve Wilkins, 1997
<i>S. cerevisiae</i>	0.40		Huang vd., 1990
<i>S. cerevisiae</i>	4.93	1.47	Bakkaloğlu vd., 1998
<i>Spirogyra sp.</i>	133.30		Gupta vd., 2006

Çizelge 5.53’de ise çalışmada doğal ve ön işlemden geçirilmiş olan biyosorbentler ile Cu(II), Ni(II) iyonları ve MB boyar maddesinin biyosorpsiyonundan elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri ile literatürde yapılan Cu(II), Ni(II) ve MB giderim çalışmalarında bulunan biyosorpsiyon kapasiteleri sunulmuştur.

Çizelge 5.53 Çalışma sonuçları ile literatürün karşılaştırması

Biyosorbent Adı	Cu(II)	Ni(II)	Metilen Blue	Referanslar
	Q _{max} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	
Aktif çamur	394.33	17.10	63.37	Bu çalışma
Aktif çamur (NaOH ile ön işlem)	140.96	20.98	37.40	Bu çalışma
<i>S. cerevisiae</i>	8.27	21.48	58.14	Bu çalışma
<i>S. cerevisiae</i> (Deterjan ile ön işlem)	19.45	13.25	21.03	Bu çalışma
<i>Spirogyra sp.</i>	42.96	11.95	50.70	Bu çalışma
<i>Spirogyra sp.</i> (NaOH ile ön işlem)	39.27	87.33	64.61	Bu çalışma
<i>Ecklonia maxima</i>	85-94			Feng ve Aldrich, 2004
<i>Pseudomonas sp.</i>	163.93	556.00		Hussein vd., 2004
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	39.84			Liu vd., 2004
<i>Aspergillus niger 405</i>	4.40	2.00		Kovacevic vd., 2000
<i>Ulva reticula</i>	59.50	54.90		Vijayaraghavan vd., 2005b
<i>S. fluitans</i>	51.00			Vieiral ve Volesky, 2000
<i>S. vulgare</i>	59.00			Vieiral ve Volesky, 2000
Aerobik granüller	59.60			Liu vd., 2003
Meyve kabuğu			287.13	Hameed, 2009a
Çay yaprağı			300.05	Hameed, 2009b
Şişe mantarı	17.70	25.10		Chubar vd., 2004

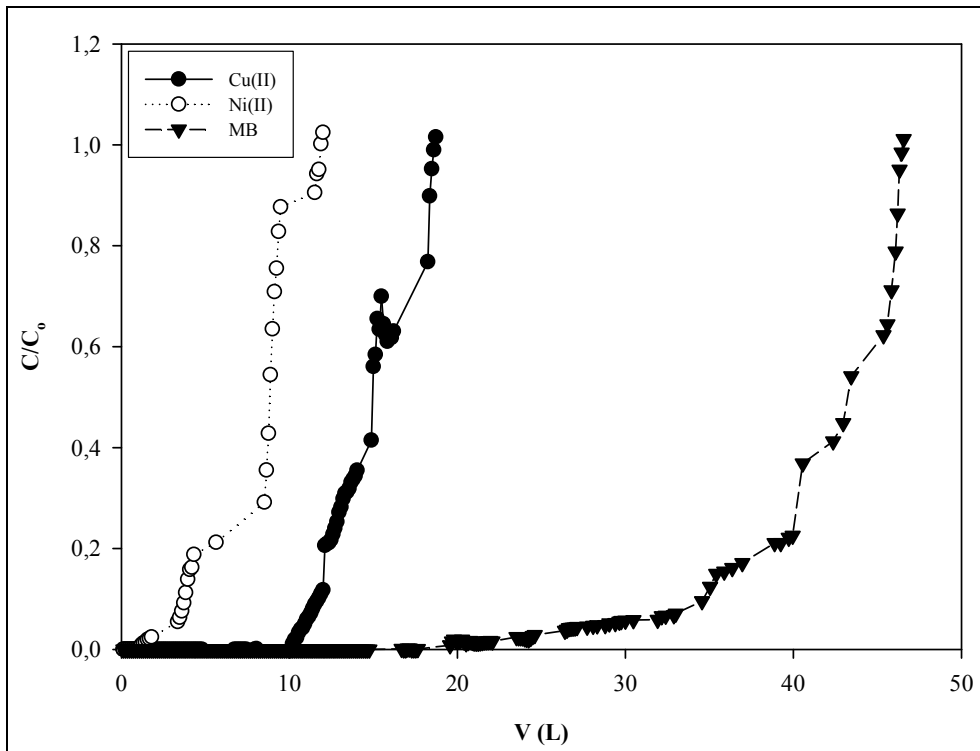
Çizelge 5.53 Çalışma sonuçları ile literatürün karşılaştırması (devam)

C'lu adsorbent		92.00	Jain vd., 2003
Maden eritme ocağı çamuru		6.40	Jain vd., 2003
Maden eritme ocağı tozu		6.60	Jain vd., 2003
Maden eritme ocağı cürufu		2.10	Jain vd., 2003
Sedir ağacı tozu		142.36	Hamdaoui, 2006
Ayçiçeği tohumu		250-317	Sun ve Xu, 1997
Kayın ağacı tozu		9.78-20.2	Batzias ve Sidiras, 2004
Bacillus firmus	381.00		Salehzadeh and Shojasdati, 2003
<i>C. vulgaris</i>		42.30	Dönmez vd., 1999
<i>P. versicolor</i>		37.00	Dilek vd., 2002
Ca-anaerobik biyomas		26.00	Hawari ve Mulligan, 2006
<i>Pseudomonas syringae</i>		6.00	Cabral, 1992
<i>Streptomyces coelicolor</i>		11.10	Öztürk vd., 2004
<i>Streptomyces noursei</i>		0.80	Mattuschka ve Straube, 1993
<i>Bacillus thuringiensis</i>		45.90	Öztürk, 2007
<i>Bacillus sp.</i> (ATS-1)	163.00		Tunalı vd., 2006
<i>Enterobacter sp. J1</i>	32.50		Lu vd., 2006
<i>Pseudomonas putida</i>	96.90		Uslu ve Tanyol, 2006
<i>Pseudomonas putida CZ1</i>	15.80		Chen vd., 2005
<i>Sphaerotilus natans</i>	5.40		Beolchini vd., 2006
<i>Streptomyces rimosus</i>		34.30	Nacera ve Aicha, 2006
<i>Streptomyces rimosus</i>		32.60	Selatnia vd., 2004
<i>Aspergillus niger</i>	28.70		Dursun, 2006
Aktif karbon	1.70		Chen ve Wang, 2004
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	20.23		Say vd., 2001
<i>Thuja orientalis cones</i>		12.42	Malkoç, 2006
Silica-gel-immobilized <i>P. vulgaris</i>		98.01	Akar vd., 2009
Montmorillonite yerleştirilmiş	62.80		Akar vd., 2009
<i>Trametes versicolor</i>			
<i>Enteromorpha prolifera</i>		65.36	Özer vd., 2008
<i>Ulva reticulata</i>		62.30	Vijayaraghavan, 2008

5.2 Sürekli Sistemde Yürütülen Biyosorpsiyon Çalışmaları

5.2.1 Doğal Aktif Çamur ile Dolgulu Kolonda Yürütülen Çalışmalar

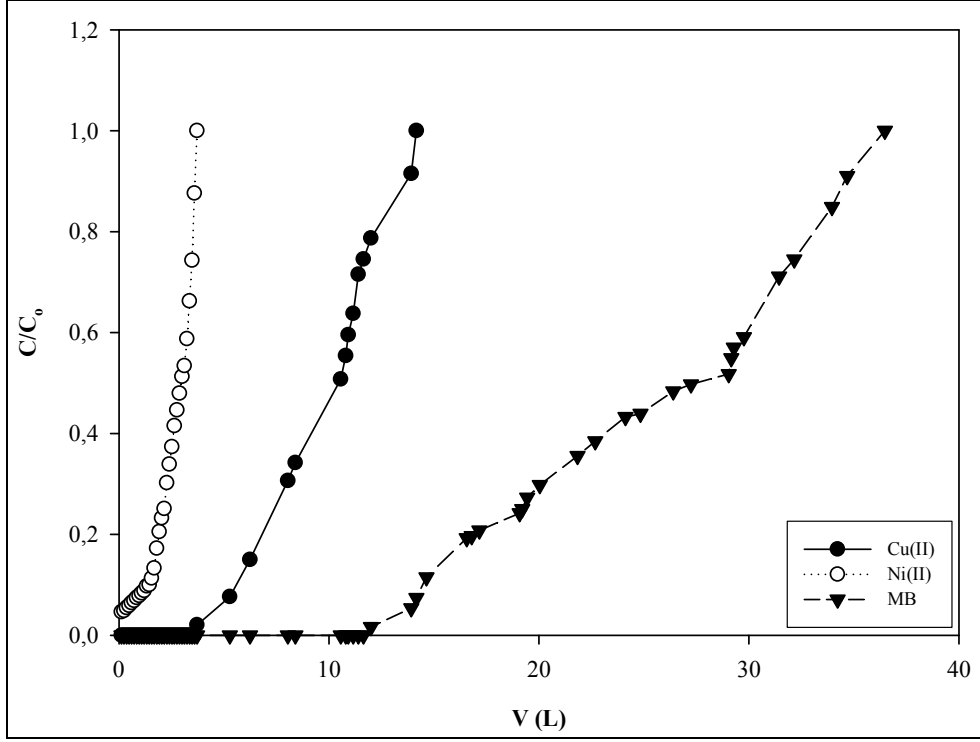
Çeşitli zaman aralıklarında bulunan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişim değerleri (C), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin başlangıç derişimlerine (C_0) karşı oranlanıp kolondan geçirilen çözelti hacmine (L) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.211). Şekil 212’de ise DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin giderim çalışmasına ait olan C/C_0 ’a karşı hacim (V) grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.211 Dolgulu kolonda DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

Şekil 5.211’den görüldüğü gibi tek bileşenli çalışmada biyosorpsiyonun ilk anlarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tamamı kolonda kullanılan DAÇ tarafından adsorplanmaktadır. Kolondan, Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; 8 L, 1 L ve 15 L hacminde çözeltiler geçirildikten sonra (Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla 66 sa, 9 sa ve 123 sa) kolon çıkışında Cu(II), Ni(II) ve MB derişimi artmaya başlamıştır. Bu olay tipik bir dolgulu kolon biyosorpsiyon karakteristiğidir (breakthrough eğrisi). Aynı şekilde Şekil 212’ye bakıldığında da endüstri atıksuyundan çok bileşenli Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde de biyosorpsiyonun ilk anlarında Cu(II) ve MB boyar maddesinin tamamı kolonda DAÇ biyosorbenti tarafından tutulur iken

Ni(II) iyonlarının %96'lık bir kısmı tutulmaktadır. Kolondan, Cu(II) ve MB için 4 L ve 12 L hacminde çözeltiler geçirildikten sonra (Cu(II) ve MB için sırasıyla 30 sa ve 97 sa) kolon çıkışında Cu(II) ve MB derişimi artmaya başlamıştır. Bu olay da tipik bir dolgulu kolon biyosorpsiyon karakteristiği olarak tanımlanabilir (breakthrough eğrisi).



Şekil 5.212 Dalgulu kolonda DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

DAÇ, sırasıyla Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile ardından MB boyar maddesi ile doyunluğa ulaşmıştır. DAÇ'nin kesikli sistem çalışmalarında, Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliğine bakıldığında da DAÇ'nin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu açıkça görülmektedir (Bkz. Çizelge 5.5).

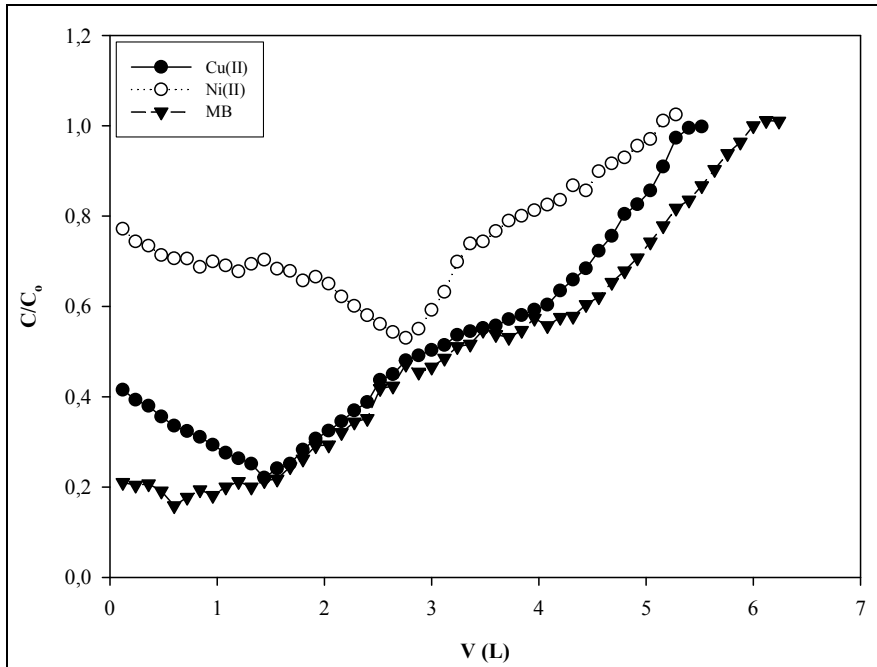
Sentetik çözeltiden Cu(II), Ni(II) ve MB'nin toplam giderim verimi sırasıyla %89, 88 ve 97'dir. Endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin toplam giderim verimi ise sırasıyla %94, 70 ve 96 olarak hesaplanmıştır.

Tek bileşenli sentetik atıksu ile yapılan çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 33.20, 21.21 ve 90.29 mg/g olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 25.03, 4.81 ve 68.09 mg/g olarak bulunmuştur.

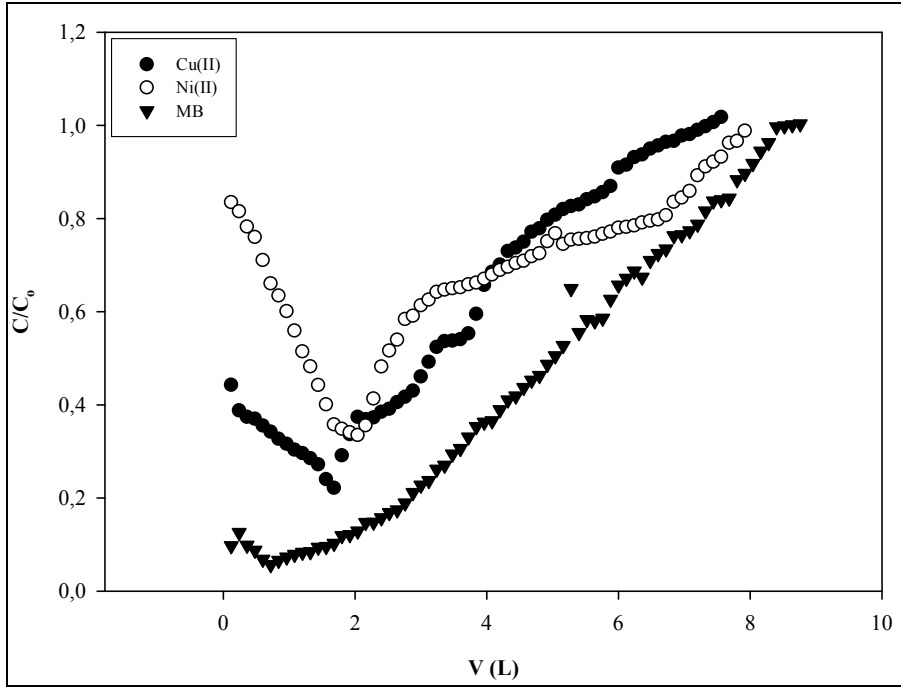
Tek bileşenli sentetik atıksu ile yapılan çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı sırasıyla; 0.21, 0.21 ve 0.23 mg/g.sa olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı sırasıyla; 0.21, 0.16 ve 0.22 mg/g.sa olarak bulunmuştur.

5.2.2 Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur ile Yapılan Dolgulu Kolon Çalışmaları

Bu çalışma sentetik olarak hazırlanan Cu(II), Ni(II) ve MB çözeltilerini içeren çok bileşenli çözelti ve metal kaplama sanayinden alınan atıksu ile yürütülmüştür. Çeşitli zaman aralıklarında okunan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişim değerleri (C), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin başlangıç derişimlerine (C₀) karşı oranlanıp kolondan geçirilen çözelti hacmine (L) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.213). Şekil 214’de ise Na-aljinat-A.Ç biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin giderim çalışmasına ait olan C/C₀’a karşı hacim (V) grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.213 Dolgulu kolonda Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi



Şekil 5.214 Dolgulu kolonda Na-aljinata tutuklandırılmış aktif çamur biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

Şekil 5.213'e bakıldığında, kolondan, Cu(II), Ni(II) ve MB içeren sentetik çözelti geçirildiğinde biyosorpsiyonun ilk anlarında Cu(II), Ni(II) ve MB giderim veriminin çok düşük olduğu (1. saatin sonunda Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; %58, 23, 79), zaman ilerledikçe giderim veriminin artmaya başladığı (Cu(II) için 12 saat sonra %78, Ni(II) için 23 saat sonra %47, MB için 5 saat sonra %84), daha sonra giderim verimlerinin tekrar azalarak sistemin doyumluğa ($C/C_0=1$) ulaştığı görülmektedir.

Aynı şekilde Şekil 5.214'e bakıldığında da endüstri atıksuyundan çok bileşenli Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde biyosorpsiyonun ilk anlarında Cu(II), Ni(II) ve MB giderim veriminin çok düşük olduğu (1. saatin sonunda Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; %56, 17, 90), zaman ilerledikçe giderim veriminin arttığı (Cu(II) için 14 saat sonra %78, Ni(II) için 17 saat sonra %67, MB için 6 saat sonra %94) ve daha sonra giderim verimlerinin tekrar azalarak sistemin doyumluğa ($C/C_0=1$) ulaştığı görülmektedir.

Aksu ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan dolgulu kolonda Ca-aljinata tutuklandırılmış *C. vulgaris* ile bakır(II) giderimi çalışmasında da, Ca-aljinat yataklarının ilk başlarda Cu(II) iyonunu tutma kapasitesinin oldukça düşük olup, deney sistemi çalıştıkça biyosorbentin, Cu(II) iyonunu tutma kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir. Bu olayı da Ca-aljinatın yapısının çok düzgün ve sıkı olmasına

bağlamışlardır. Biyosorbentin sıkı ve mikroporlu yapısı, çözelti içerisindeki iyonların biyosorbente difüzyonunu zorlaştırmaktadır.

Sentetik çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve MB toplam giderim verimi sırasıyla %49, 26 ve 50'dir. Endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin toplam giderim verimi ise sırasıyla %38, 31 ve 54 olarak hesaplanmıştır.

Aksu ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada da farklı debilerde sistem çalıştırılmış ve debi arttıkça giderim veriminin azaldığı belirlenmiştir. 0.8 mL/dk debide Cu(II) giderim verimi %65.7 iken 1.3 mL/dk, 2.4 mL/dk ve 3.3 mL/dk'da sırasıyla Cu(II) giderim verimi %53.9, 43.0 ve 32.3 olarak bulunmuştur. Bizim çalışmamızda da sentetik çözeltilerden 2.0 mL/dk debide Cu(II) giderim verimi %49, atıksudan Cu(II) giderim verimi ise %38 olarak bulunmuştur.

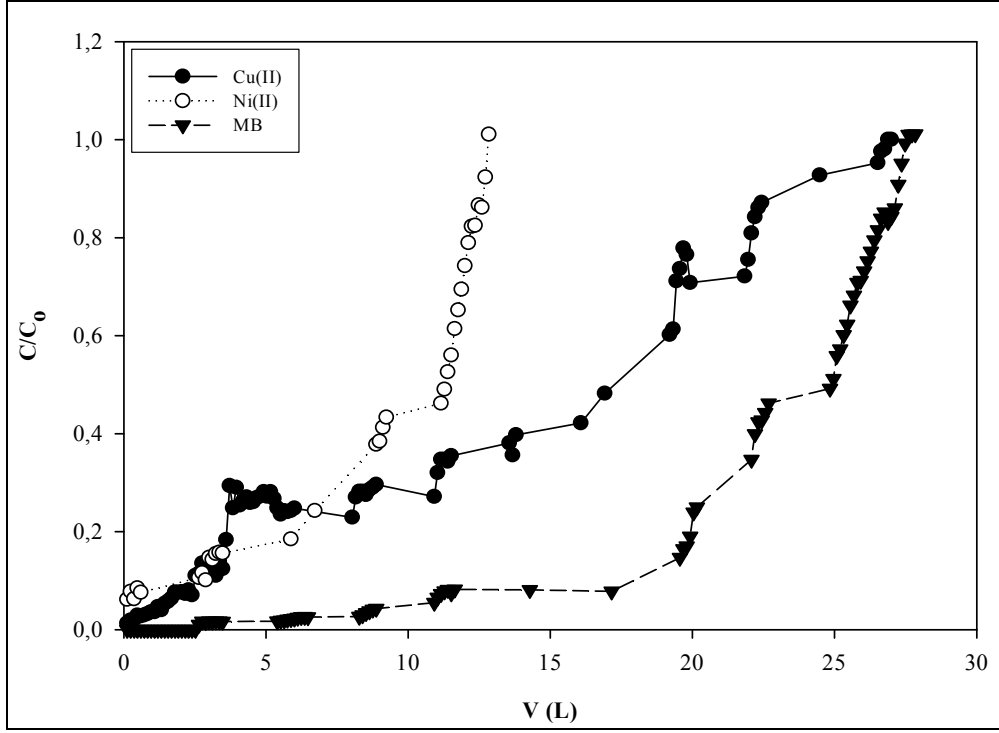
Sentetik atıksu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla; 3.54, 1.86 ve 4.15 mg/g olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 2.82, 2.79, 6.14 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik atıksu ile yapılan çok bileşenli çalışmada, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı ise sırasıyla; 0.08, 0.04 ve 0.08 mg/g.sa olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı sırasıyla; 0.05, 0.04 ve 0.08 mg/g.sa olarak bulunmuştur.

Na-aljinat-A.Ç biyosorbenti ile sentetik ve gerçek atıksudan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin giderimine bakıldığında biyosorpsiyon kapasitelerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Ayrıca DAÇ biyosorbenti ile Na-aljinat-A.Ç biyosorbenti karşılaştırıldığında, DAÇ biyosorbenti kullanılarak yapılan dolgulu kolon çalışmalarında daha iyi giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. Na-aljinat-A.Ç'nin biyosorpsiyon kapasitesi ile DAÇ'nin biyosorpsiyon kapasitesi karşılaştırıldığında da DAÇ biyosorbentinin biyosorpsiyon kapasitesi daha yüksek bulunmuştur.

5.2.3 Doğal Aktif Çamur ile Akışkan Yataklı Sistemde Yürütülen Çalışmalar

Bu çalışma sentetik olarak hazırlanan tek bileşenli Cu(II), Ni(II) ve MB çözeltileri ve metal kaplama sanayinden alınan atıksu ile yürütülmüştür. Çeşitli zaman aralıklarında okunan Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişim değerleri (C), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin başlangıç derişimlerine (C₀) karşı oranlanıp

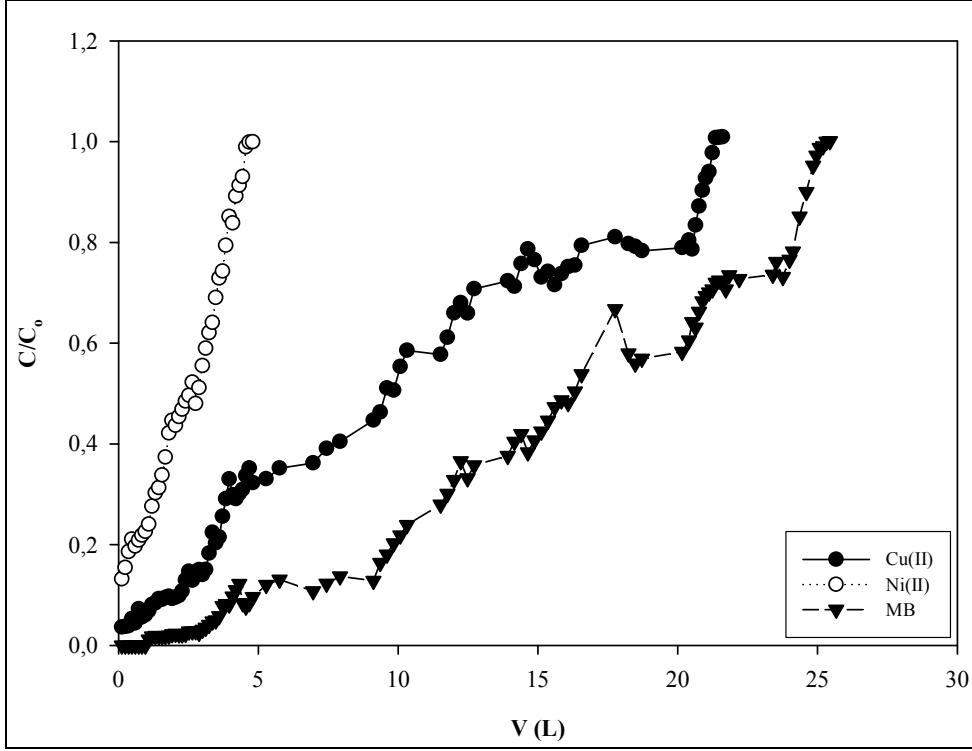
kolondan geçirilen çözelti hacmine (L) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.215). Şekil 216'da ise DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin giderim çalışmasına ait olan C/C_0 'a karşı hacim (V) grafiği sunulmuştur.



Şekil 5.215 Akışkan yataklı sistemde DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

Şekil 5.215'den görüldüğü gibi tek bileşenli çalışmada biyosorpsiyonun ilk anlarında MB boyar maddesinin tamamı kolonda kullanılan DAÇ tarafından tutulur iken Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının sırasıyla; %99 ve %94'lük kısmı tutulmaktadır. Kolondan, 2,5 L hacminde MB çözeltisi geçirildikten sonra (MB için, 21 sa) kolon çıkışında MB derişimi artmaya başlamıştır. Aynı şekilde Şekil 5.216'ya bakıldığında da endüstri atıksuyundan çok bileşenli Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde ise biyosorpsiyonun ilk anlarında da yine MB boyar maddesinin tamamı kolonda DAÇ biyosorbenti tarafından tutulur iken Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının %96 ve %97'lik kısmı tutulabilmektedir. Kolondan, 1 L atıksu geçirildikten sonra (MB için 8 sa) kolon çıkışında MB derişimi artmaya başlamıştır. DAÇ önce sırasıyla Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile ardından MB boyar maddesi ile doygunluğa ulaşmıştır. DAÇ'nin kesikli sistem

çalışmalarında, Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliğine bakıldığında da DAÇ'nin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu açıkça görülmektedir (Bkz. Çizelge 5.5).



Şekil 5.216 Akışkan yataklı sistemde DAÇ biyosorbenti ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

Şekil 5.215 ve Şekil 5.216 birbiriyle karşılaştırıldığında tek bileşenli çalışmalarda DAÇ'nin doyumluğa ulaşması ($C/C_0 = 1$) çok bileşenli çalışmaya göre daha uzun sürede ve daha yüksek giderim veriminde sağlanmıştır.

Sentetik çözülden Cu(II), Ni(II) ve MB toplam giderim verimi sırasıyla %87, 87 ve 89'dur. Endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin toplam giderim verimi ise sırasıyla %79, 48 ve 84 olarak hesaplanmıştır.

Tek bileşenli sentetik atıksu ile yapılan çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 46.96, 22.24 ve 49.68 mg/g olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla; 32.10, 4.23, 41.22 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik atıksu ile yapılan çok bileşenli çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı ise sırasıyla; 0.21, 0.21 ve 0.21 mg/g.sa olarak bulunurken endüstri atıksuyu ile yapılan çok bileşenli

çalışmada Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyon hızı sırasıyla; 0.18, 0.11 ve 0.19 mg/g.sa olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.54’de dolgulu kolon ve akışkan yataklı sürekli sistemlerden elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi) sunulmuştur.

Dolgulu kolon ve akışkan yataklı sürekli sistemlerden elde edilen q_k ; biyosorpsiyon kapasitesini (mg/g), v_k ; biyosorpsiyon hızını (mg/g.sa), t_b , %99 giderim veriminin sağlandığı zamanı (sa), t_e , C/C_0 ’ın 1 olduğu zamanı (sa), Δt ; Breakthrough zamanını (sa), Z ; Yatak yüksekliğini (cm), Z_m ; Kütle transfer zonunun uzunluğunu (cm), V_{eff} ; Kolon toplam çıkış hacmini (L) göstermektedir.

Çizelge 5.54 Dolgulu kolon ve akışkan yataklı sürekli sistemlerden elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi)

	q_k (mg/g)	v_k (mg/g.sa)	t_b (sa)	t_e (sa)	Δt (sa)	Z (cm)	Z_m (cm)	V_{eff} (L)	Giderim Verimi (%)
DOLGULU KOLON SİSTEMİ									
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti									
Sentetik çözelti									
Cu(II)	33.20	0.21	85	156	71	20	9.10	18.72	89
Ni(II)	21.21	0.21	11	100	89	20	17.80	12.00	98
MB	90.29	0.23	164	388	224	20	11.55	46.56	97
Endüstri Atıksuyu									
Cu(II)	25.03	0.21	31	118	87	20	14.74	14.16	94
Ni(II)	4.81	0.16	-	31	31	20	20.00	3.72	70
MB	68.09	0.22	100	304	204	20	13.42	36.48	96
Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur Biyosorbenti									
Sentetik çözelti									
Cu(II)	3.54	0.08	-	46	46	20	20	5.52	49
Ni(II)	1.86	0.04	-	44	44	20	20	5.28	26
MB	4.15	0.08	-	52	52	20	20	6.24	50
Endüstri Atıksuyu									
Cu(II)	2.82	0.05	-	63	63	20	20	7.56	38
Ni(II)	2.79	0.04	-	66	66	20	20	7.92	31
MB	6.14	0.08	-	73	73	20	20	8.76	54

Çizelge 5.54 Dolgulu kolon ve akışkan yataklı sürekli sistemlerden elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi) (devam)

AKIŞKAN YATAK SİSTEMİ									
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti									
Sentetik çözelti									
Cu(II)	46.96	0.21	1	225	224	20	19.	27.00	87
								91	
Ni(II)	22.24	0.21	-	107	107	20	20.	12.84	87
								00	
MB	49.68	0.21	22	232	210	20	18.	27.84	89
								10	
Endüstri Atıksuyu									
Cu(II)	32.10	0.18	-	180	180	20	20	21.60	79
Ni(II)	4.23	0.11	-	40	40	20	20	4.80	48
MB	41.22	0.19	9	212	203	20	19.	25.44	84
								15	

Çizelge 5.54 incelendiğinde dolgulu kolon sistemi ile akışkan yataklı sistem giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu dolgulu kolon sistemi ile Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminin biraz daha yüksek olduğu, biyosorpsiyon kapasitelerinde ise Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının gideriminde akışkan yataklı sistemin daha yüksek olduğu, Cu(II) ve Ni(II) iyonları için sistemin doygunluğa ulaşma süresinin biraz daha uzun olduğu, MB gideriminde de dolgulu kolon sisteminin daha iyi olduğu görülmektedir. Çelik ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan dolgulu kolon ve akışkan yataklı kolon kullanarak doğal kil mineralleri ile amonyak giderim çalışmasından elde edilen sonuçlara göre dolgulu kolon sistemi akışkan yataklı sisteme göre daha kısa sürede doygunluğa ulaşmış, bu nedenle akışkan yataklı sistem amonyak ile daha fazla etkileşimde olduğundan dolayı verimi dolgulu kolona göre daha iyi çıkmıştır.

DAÇ ile Na-aljinat-A.Ç biyosorbentleri birbirleri ile karşılaştırıldığında ise, aktif çamurun doğal halinin, Na-aljinata tutuklandırılmış olan aktif çamurdan çok daha iyi bir giderim verimine ve biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Tüm çalışmanın Z_m değerlerine bakıldığında ise biyosorbent olarak Na-aljinat-A.Ç'nin kullanıldığı ve akışkan yataklı sistemlerde %99 giderim veriminin

sağlanamadığı, tüm yatağın kritik yatak yüksekliği olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu durum, yatak yüksekliğinin artırılması giderilebilir.

5.2.4 Dolgulu Kolon Modelleme Çalışmaları

Dolgulu kolonda elde edilen deneysel veriler, Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams sabit yatak modellerine uygulanarak model parametreleri bulunmuştur. Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams model parametreleri Çizelge 5.55, 5.56 ve 5.57'de sunulmuştur.

Çizelge 5.55 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Thomas modelinin parametreleri

	C_0 (mg/L)	Q (mL/dk)	k_T (mL/mg.dk)	q_0 (mg/g)	q_k (mg/g)	R^2
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	100	2	0.0110	31.91	33.20	0.943
Ni(II)	100	2	0.0100	17.32	21.21	0.856
MB	100	2	0.0042	86.23	90.29	0.964
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	94.25	2	0.0100	19.77	25.03	0.916
Ni(II)	92.14	2	0.0260	5.45	4.81	0.982
MB	96.82	2	0.0020	53.16	68.09	0.884
Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	95.90	2	0.0105	3.91	3.54	0.928
Ni(II)	98.35	2	0.0250	3.64	1.86	0.988
MB	97.12	2	0.0091	4.28	4.15	0.914
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	72.58	2	0.0190	3.15	2.82	0.961
Ni(II)	81.96	2	0.0100	2.74	2.79	0.938
MB	94.13	2	0.0130	6.46	6.14	0.984

Çizelge 5.56 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Yoon-Nelson modelinin parametreleri

	C_0 (mg/L)	Q (mL/dk)	k (L/dk)	τ (sa)	τ_{den} (sa)	R^2
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	100	2	1.83	120	125	0.9652
Ni(II)	100	2	$1.51 \cdot 10^{-3}$	58	74	0.9688
MB	100	2	$7.04 \cdot 10^{-4}$	299	362	0.8682
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	94.25	2	$1.213 \cdot 10^{-3}$	82	88	0.9905
Ni(II)	92.14	2	$1.986 \cdot 10^{-3}$	27	25	0.9726
MB	96.82	2	$5.088 \cdot 10^{-4}$	207	227	0.9343
Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	95.90	2	$2.385 \cdot 10^{-3}$	24	24	0.8850
Ni(II)	98.35	2	$2.538 \cdot 10^{-3}$	23	23	0.9805
MB	97.12	2	$1.319 \cdot 10^{-3}$	27	26	0.9795
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	72.58	2	$1.706 \cdot 10^{-3}$	25	26	0.9735
Ni(II)	81.96	2	$1.075 \cdot 10^{-3}$	23	21	0.9258
MB	94.13	2	$1.415 \cdot 10^{-3}$	39	42	0.9826

Çizelge 5.57 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Bohart-Adams modelinin parametreleri

	C_0 (mg/L)	Q (mL/dk)	K (L/mg.sa)	N_0 (mg/L)	D_{min} (cm)	R^2
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	100	2	0.132	27.75	0.16	0.9458
Ni(II)	100	2	0.185	11.76	0.27	0.8989
MB	100	2	0.405	26.43	0.06	0.9750
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	94.25	2	0.222	11.62	0.23	0.9659
Ni(II)	92.14	2	0.076	9.54	0.82	0.9920
MB	96.82	2	0.980	6.89	0.09	0.8940
Na-Aljinata Tutuklandırılmış Aktif Çamur Biyosorbenti						
Sentetik çözelti						
Cu(II)	95.90	2	0.116	6.21	0.82	0.9782

Çizelge 5.57 Dolgulu kolon sistemlerinden elde edilen Bohart-Adams modelinin parametreleri (devam)

				C>0.5C _o Model hesaplanamadı		
Ni(II)	98.35	2				
MB	97.12	2	0.124	5.92	0.81	0.9712
Endüstri Atıksuyu						
Cu(II)	72.58	2	0.231	3.59	0.72	0.9518
Ni(II)	81.96	2	0.080	7.63	0.97	0.9384
MB	94.13	2	0.146	8.48	0.48	0.9976

Thomas modeline göre hesaplanan q_0 değerlerinin, DAÇ ve Na-aljinat-A.Ç biyosorbentleri ile yapılan dolgulu kolon çalışmasında elde edilen deneysel q_k değerlerine yakın çıktığı görülmektedir.

Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan τ 'nin teorik değerleri ile DAÇ ve Na-aljinat-A.Ç biyosorbentleri ile yapılan dolgulu kolon çalışmasında elde edilen deneysel τ_{den} değerlerine oldukça uyumlu gözükmektedir. Bu nedenle Yoon-Nelson modeli Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin dolgulu kolonda biyosorpsiyonu için iyi bir model eşitliği olarak tanımlanabilir.

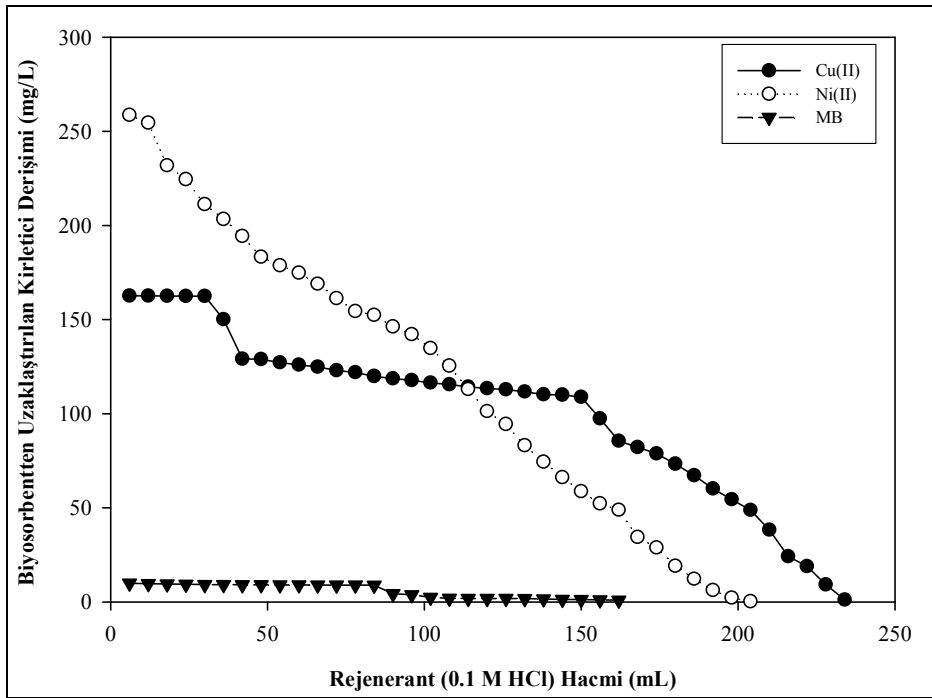
Bohart-Adams modeli ise sabit yataktaki biyosorpsiyonun ilk anları için uygulanan bir modeldir. Bu model uygulanırken C/C_0 değerlerinin 0.5 olduğu ana kadar olan kısmın grafiği çizilmiştir. $\ln(C_0/C_0-1)$ -t grafiği çizilerek hesaplamalar yapılmıştır. Bundan dolayı Bohart-Adams eşitliğinin lineer formu olan Eşitlik 3.30 ve 3.31 kullanılarak K , N_0 ve D_{min} değerleri bulunmuştur.

5.2.5 Rejenerasyon Çalışmaları ve Yeniden Kullanım

Endüstriyel uygulamalarda biyosorbentın tekrar kullanımı oldukça önemlidir. Bir biyosorbentın yeniden kullanılabilirliğini değerlendirilmesi, sorpsiyon işleminin sorpsiyon/desorpsiyon çevrimlerinde başarılı sonuçlar vermesine bağlıdır (Kiran ve Kaushik, 2008). Dolgulu kolonda, DAÇ ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi çalışması sonucunda doyumluğa ulaşan DAÇ biyosorbenti 0.1 M HCl ile rejenere edilmiş ve rejenerasyon sonunda aynı biyosorbent 2. kez Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde kullanılmıştır.

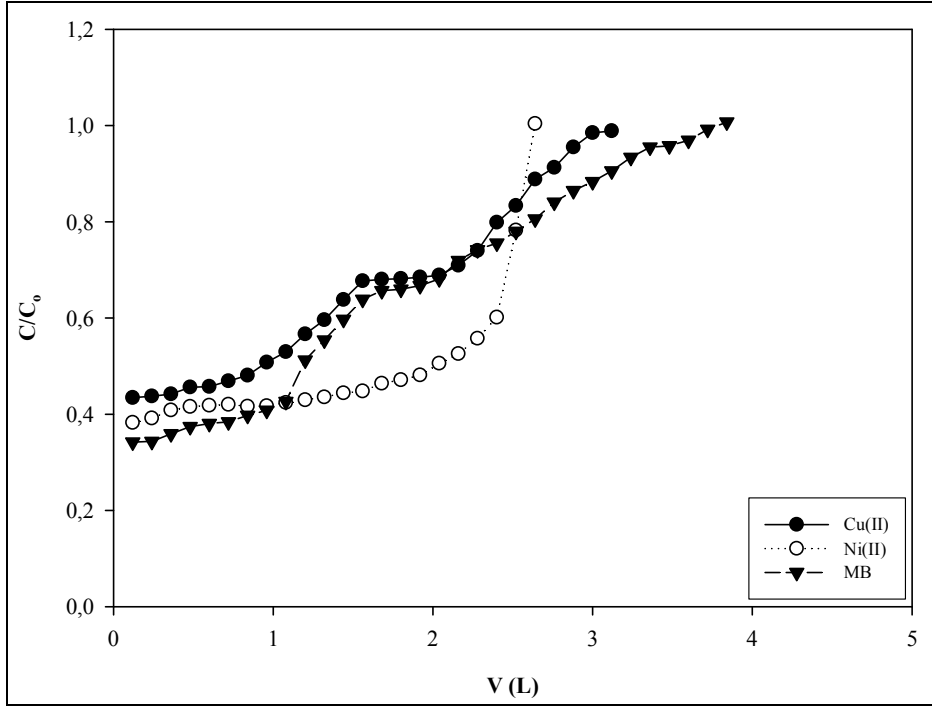
0.1 M HCl'in kullanılma sebebi ise, kesikli sistem çalışmalarında yapılan DAÇ'nin desorpsiyon çalışmalarında en iyi verimi sağlamış olmasıdır. Desorpsiyon çalışmalarında 0.1 M HCl 24 saatlik temas süresinde en iyi verimi sağlamıştır. Bu

nedenle rejenerasyon çalışmalarında da temas süresi 24 saat seçilmiştir. Bu durumda 0.1 mL/dk debide, 0.1 M HCl kullanarak sistem çalıştırılmıştır. Kolon çıkışındaki Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişimi 0 (sıfır) olana dek işleme devam edilmiştir. Şekil 5.217’de DAÇ’den çözeltiye geçen Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişimleri verilmiştir. Rejenere edilen DAÇ 2. kez, endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde kullanılmıştır (Şekil 5.218).



Şekil 5.217 DAÇ’den çözeltiye geçen Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin derişimleri

Çizelge 5.58, DAÇ’nin dolgulu kolonda 2. kez kullanımında elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi) ile ilk kullanımında elde edilen biyosorpsiyon parametreleri karşılaştırma amacı ile sunulmuştur. Çizelge 5.58’e bakıldığında DAÇ’nin 2. kez kullanımında biyosorpsiyon kapasitesinin ve giderim veriminin oldukça düştüğü görülmektedir. Bu durumda, DAÇ ucuz ve kolay elde edilebilir bir biyosorbent olduğundan dolayı rejenerasyon işlemi yerine yenisinin temin edilmesinin daha ekonomik ve verimli olabileceği söylenebilir.



Şekil 5.218 Dolgulu kolon sisteminde 2. kez kullanılan DAÇ biyosorbenti ile Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi

Çizelge 5.58 Dolgulu kolonda DAÇ'nin 1. ve 2. kez kullanımında elde edilen çeşitli biyosorpsiyon parametreleri (q_k , v_k , t_b , t_e , Δt , Z , Z_m , V_{eff} , % giderim verimi)

	q_k (mg/g)	v_k (mg/g.sa)	t_b (sa)	t_e (sa)	Δt (sa)	Z (cm)	Z_m (cm)	V_{eff} (L)	Giderim Verimi (%)
DOLGULU KOLON SİSTEMİ									
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti (1. Kullanım)									
Endüstri									
Atıksuyu									
Cu(II)	25.03	0.21	31	118	87	20	14.74	14.16	94
Ni(II)	4.81	0.16	-	31	31	20	20.00	3.72	70
MB	68.09	0.22	100	304	204	20	13.42	36.48	96
Doğal Aktif Çamur Biyosorbenti (2. Kullanım)									
Endüstri									
Atıksuyu									
Cu(II)	0.097	$3.73 \cdot 10^{-3}$	-	26	26	20	20	3.12	34
Ni(II)	0.112	$5.587 \cdot 10^{-3}$	-	22	22	20	20	2.64	51
MB	0.118	$3.71 \cdot 10^{-3}$	-	32	32	20	20	3.84	33

6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, üç farklı biyosorbentin (DAÇ, *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.*) doğal ve ön işlemde geçirilmiş halleri kullanılarak Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışmalar kesikli ve sürekli sistem olarak iki şekilde yürütülmüştür. Kesikli sistemde, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin doğal aktif çamur, işlem görmüş aktif çamur, *S. cerevisiae*, işlem görmüş *S. cerevisiae*, *Spirogyra sp.* ve işlem görmüş *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunu etkileyen faktörler araştırılmıştır. Biyosorpsiyon izoterm modelleri, termodinamik parametreler ve biyosorpsiyon kinetikleri hesaplanmıştır. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları, biyosorbentlerin Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği, Cu(II), Ni(II) ve MB biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi ile iki bileşenli giderim çalışmaları yapılmıştır.

Sürekli sistem çalışmalarında ise, doğal aktif çamur ve Na-aljinata tutuklandırılmış olan aktif çamur biyosorbent olarak kullanılarak dolgulu kolon ve akışkan yataklı sistemlerde sentetik çözelti ve metal kaplama sanayinden getirilen atıksu ile Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen verilere, Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleri uygulanmıştır. Ayrıca dolgulu kolon sisteminde rejenerasyon ve yeniden kullanım çalışması yapılmıştır.

Öncelikle Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tüm biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonundan elde edilen biyosorpsiyon verimleri genel olarak %70-%100 aralığında bulunmuştur. Bu durum, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin kullanılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunun kuvvetli olduğunu ve çalışmada denenen tüm biyosorbentlerin biyosorbent olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Çalışmada, tüm biyosorbentlerin Cu(II), Ni(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesi ile biyosorpsiyonlarından önceki ve sonraki durumları hakkında yorum yapabilmek amacıyla FT-IR spektrumları ile SEM görüntüleri çekilmiştir.

Kesikli sistem çalışmalarında, Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin kullanılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunda pH'nın, başlangıç kirletici derişiminin, biyosorbent dozajının, temas süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenerek, her bir biyosorbent için elde edilen en iyi koşullar Çizelge 6.1'de sunulmuştur.

Çizelge 6.1 Kesikli sistem çalışmalarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin kullanılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunda elde edilen en iyi koşullar

DOĞAL AKTİF ÇAMUR BİYOSORBENTİ					
	pH	C₀ (mg/L)	X₀ (g/L)	Temas Süresi (dakika)	Sıcaklık (°C)
Cu(II)	4.0	100	5.0	60	30-50
Ni(II)	6.0	100	10	1440	20
Metilen Blue	4.0	100	10	30	20-40
0.1 M NaOH İLE ÖN İŞLEMDEN GEÇİRİLMİŞ AKTİF ÇAMUR BİYOSORBENTİ					
Cu(II)	4.0	300	10	30	20-50
Ni(II)	4.0	100	10	30	20
Metilen Blue	4.0	300	5.0	15	40-50
<i>S. cerevisiae</i> BİYOSORBENTİ					
Cu(II)	5.0	100	10	1440	20
Ni(II)	5.0	100	10	60	20
Metilen Blue	5.0	250	10	90	20
DETERJAN İLE ÖN İŞLEMDEN GEÇİRİLMİŞ <i>S. cerevisiae</i> BİYOSORBENTİ					
Cu(II)	5.0	100	7.0	1440	20
Ni(II)	5.0	100	10	1440	20
Metilen Blue	5.0	100	10	1440	20
<i>Spirogyra sp.</i> BİYOSORBENTİ					
Cu(II)	5.0	100	10	1440	20
Ni(II)	5.0	25	10	1440	50
Metilen Blue	5.0	100	10	1440	20
0.1 M NaOH İLE ÖN İŞLEMDEN GEÇİRİLMİŞ <i>Spirogyra sp.</i> BİYOSORBENTİ					
Cu(II)	5.0	100	7.0	120	20
Ni(II)	5.0	100	7.0	60	50
Metilen Blue	5.0	100	1.0	60	20

Kesikli sistem deneylerinden elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tüm biyosorbentlerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uyum gösterdiği belirlenmiştir.

k_F ve n değerlerinin büyük olması Cu(II), Ni(II) ve MB boyar maddesinin çalışılan biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunun ilgisinin fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca biyosorpsiyonun elverişliliğini bulmak için tüm biyosorbentlerin R_L değerleri hesaplanmış ve tüm R_L değerleri 0 ila 1 arasında çıkmıştır. Bu da

biyosorpsiyonun elverişlilik durumunun sağlandığına işaret etmektedir (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

D-R izoterm modelinden hesaplanan E değerlerine bakıldığında ise bu değerlerin tüm biyosorbentler için 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjisi (E) değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, biyosorpsiyonun kimyasal nitelikte olduğunu kanıtlamaktadır (Sawalha vd., 2006; Çabuk vd., 2007).

Ayrıca biyosorbentlerin PZC noktaları; DAÇ için pH_{PZC} 5.90, İAÇ için pH_{PZC} 5.19, *S. cerevisiae* için pH_{PZC} 5.07, DİM için pH_{PZC} 7.50, *Spirogyra sp.* için pH_{PZC} 7.36 ve Ş.Alg için pH_{PZC} 7.53 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin altındaki pH değerlerinde biyosorbentlerin (+) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin biyosorbent üzerindeki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirdiği, bu değerlerin üzerindeki pH değerlerinde ise biyosorbentlerin (-) yüklü olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonları ile MB boyar maddesinin karboksil, amino ve fosfat gibi negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturduğu düşünülmektedir.

Biyosorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde sözde birinci derece ve sözde ikinci derece hız ifadeleri kullanılmış ve tüm biyosorbentler için Cu(II), Ni(II) ve MB biyosorpsiyonunu sözde ikinci dereceden hız eşitliğinin temsil ettiği belirlenmiştir. Bu durum, biyosorbent ile çözünen arasındaki iyon değişimini ya da kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı basamak olduğu ve biyosorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999, Smiciklas vd., 2006; Şenol, 2008). Ayrıca Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunda, tanecik içi (Weber-Morris modeli) difüzyon için hız sabiti değerleri $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen q_t (mg/g) değerlerinin lineer kısmının eğiminden bulunmuş ve sonuçlar çizelgeler halinde sunulmuştur. Tüm biyosorbent-adsorbatlar için elde edilen Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmiştir (birincisi biyosorbent yüzeyine hızlı difüzyon (sınır tabakası difüzyonu), ikincisi ise tanecik içine difüzyon ile ilgili) (Smiciklas ve ark., 2006; Şenol, 2008).

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunda termodinamik parametreler termodinamik denge sabitinin (K_d) sıcaklıkla değişen verileri kullanılarak Gibbs enerjisi ΔG (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS (kJ/mol K) hesaplanmıştır. Cu(II), Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin tüm biyosorbentlere biyosorpsiyonunun spontane geliştiği belirlenmiştir.

Cu(II), Ni(II) ve MB ile biyosorpsiyon işleminde doyunluğa ulaşan tüm biyosorbentlere desorpsiyon işlemi uygulanmış ve her biyosorbent için en iyi desorbent çözeltisi ve temas süresi belirlenmiştir. Tüm biyosorbentler için HCl iyi bir desorbent olarak görülmektedir. Bu durum, literatür ile uyum göstermektedir. Bu durumdan tek farklı olarak, Cu(II) ile doyunluğa ulaşan *S. cerevisiae* biyosorbenti deterjan ile desorbe edildiğinde iyi sonuç vermiştir.

Tüm biyosorbentlerin, Cu(II), Ni(II) ve MB seçiciliği çalışılmış ve genelde biyosorbentlerin ilgisinin sırasıyla MB>Cu(II)>Ni(II) olduğu görülmüştür. Cu(II), Ni(II) ve Metilen Blue biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi, 0.01-1.0 mol L⁻¹ derişim aralığında NaCl kullanılarak araştırılmıştır. Ağır metallerin artan tuz derişiminden olumsuz etkilendikleri, MB'nin ise önemli derecede etkilenmediği bazı durumlarda belli tuz derişimine kadar olumlu yönde etkilendiği görülmüştür. Doğan ve arkadaşları (2009) bu olayı, tuzun protonlaşmayı kolaylaştırması sebebiyle boya moleküllerinin ayrılmasına ve biyosorpsiyon kapasitesinin artmasına sebep olabileceği şeklinde açıklamışlardır (Tekin vd., 2005; Blockhous vd., 1997; Vermöhlen vd., 2000; Özdemir vd., 2006).

Tek bileşenli kesikli sistem çalışmalarından bulunan en iyi koşullar (pH, X₀ ve temas süresi) kullanılarak iki bileşenli çalışmalar yürütülmüş ve iki bileşenli çalışmalardan elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Ağır metallerin iki bileşenli biyosorpsiyon çalışmalarında, Cu(II)-Ni(II) ikili metal iyonlarının karışımları seçilmiştir. Ayrıca, ağır metal ve boya ikili karışımlarının da, iki bileşenli biyosorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneyler, aynı pH, X₀ ve temas süresinde kirletici iyondan birinin başlangıç derişimi sabit tutulurken diğlerinin başlangıç derişimi değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. İki bileşenli karışımların dengede biyosorplanan kirletici miktarları ve çözeltilerden giderilen kirleticinin giderim verimleri tek bileşenli durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır. İki bileşenli biyosorpsiyon çalışmalarında ortam pH'ı biyosorbentin seçiciliğini ve verimliliğini doğrudan etkileyen en önemli parametrelerdendir. Cu(II), Ni(II) ve MB için tek bileşenli sistem çalışmalarında en iyi biyosorplanmanın gerçekleştiği pH değeri genellikle aynı olduğundan (DAÇ biyosorbenti ile bulunan koşullar hariç) biyosorbentlerin pH'a bağlı seçimli biyosorpsiyonu olduğu pek düşünülmemektedir. Burada, her iki kirleticinin de biyosorbentin aktif bağlanma alanlarına biyosorplanmak üzere bir yarışı söz konusu olabilir. Bu da genelde, tam yarışmalı bir biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak iki bileşenli çalışmalarda kirleticilerden birinin

derişimi sabit tutularak, diğ erinin derişimi arttırıld ığında, sabit tutulan kirletici iyonun dengede biyosorbent tarafından biyosorplanan miktarının azald ığı görölmektedir. Bu durumda, biyosorbentın biyosorplama kapasitesinin bir kısmı bir kirletici, diğ er kısmı öteki kirletici tarafından kullanılmaktadır. Aynı sonuçlara ağır metal-ağır metal karışımlarında ve ağır metal-boya karışımlarında rastlanmıştır. Bu olay, antogonistik yani birbirinin etkisini azaltıcı olarak açıklanabilir.

İki bileşenli biyosorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich biyosorpsiyon modellerine uyumluluğ unu araştırmak ve biyosorpsiyon sabitlerini saptamak amacıyla bilgisayarda MS Excel programı kullanılmıştır. Bu program yardımıyla hesaplanan biyosorpsiyon sabitleri kullanılarak teorik q_d değerleri bulunmuş, bu değerler deneysel q_d değerleriyle karşılaştırılmıştır. Genelde kirletici derişimi arttıkça sapmaların arttığı görölmüştür.

Sürekli sistem çalışmaları ise, biyosorbent olarak, kesikli sistem çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve MB giderimini en iyi sağlayan aktif çamur kullanılmıştır. Aktif çamur biyosorbenti, doğal halde ve Na-aljinata tutuklandırılarak çalışmalar yürütölmüştür. Sürekli sistem koşulları, doğal aktif çamur biyosorbenti ile yapılan kesikli sistem çalışmalarından elde edilen optimum koşullar kullanılarak sürdürölmüştür (C_o 100 mg/L, pH 5.0). Temas süresi ise kinetik çalışmalardan elde edilen k_2 değeri kullanılarak yarılanma süresi hesaplanmış ve 70 dk olarak bulunmuştur (C_d değeri 0 mg/L olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır). Sürekli sistem çalışmaları, 3 cm iç çapındaki kolonda, yatak yüksekliğı 20 cm, 50 g DAÇ ve 73 g Na-aljinat-A.Ç kullanılarak yürütölmüştür. Kolon hacmi 141 cm³ ve debi (Q) 2 mL/dk olarak hesaplanmıştır.

Sürekli sistem çalışmaları dolgulu kolonda ve akışkan yataklı kolonda her bir kirletici için tek tek çalışılmıştır. Ayrıca metal kaplama sanayinden getirilen atıksu ile dolgulu kolon ve akışkan yataklı sistemde çalışmalar yürütölmüştür. Sentetik atıksu ile yapılan tek bileşenli çalışmalar ile atıksu ile yapılan çalışmaları karşılaştırabilmek için atıksuyun karakterizasyonu CuSO₄.5H₂O ve Metilen Blue boyar maddesi ilavesi ile Cu(II), Ni(II) ve MB başlangıç derişimi 100 mg/L, pH 5.0 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Dolgulu kolon sistemi ile akışkan yataklı sistem karşılaştırıld ığında (Bkz. Çizelge 5.84) giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğı dolgulu kolon sistemi ile Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminin biraz daha yüksek olduğı, biyosorpsiyon kapasitelerinde ise Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının gideriminde akışkan yataklı sistemin daha yüksek olduğı, Cu(II) ve Ni(II) iyonları için sistemin doygunluğ a ulaşma süresinin

biraz daha uzun olduğu, MB gideriminde de dolgulu kolon sisteminin daha iyi olduğu görülmektedir.

DAÇ ile Na-aljinat-A.Ç biyosorbentleri birbirleri ile karşılaştırıldığında ise aktif çamurun doğal halinin Na-aljinata tutuklandırılmış olan aktif çamurdan çok daha iyi bir giderim verimine ve biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Dolgulu kolon sisteminde elde edilen verilere Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleri uygulanarak model parametreleri bulunmuştur.

Dolgulu kolonda, DAÇ ile endüstri atıksuyundan Cu(II), Ni(II) ve MB giderimi çalışması sonucunda doygunluğa ulaşan DAÇ biyosorbenti 0.1 M HCl ile rejenere edilmiş ve rejenerasyon sonunda aynı biyosorbent 2. kez Cu(II), Ni(II) ve MB gideriminde kullanılmıştır. HCl kullanılmasının sebebi; kesikli sistem çalışmalarında yapılan DAÇ'nin desorpsiyon çalışmalarında en iyi verimi sağlamış olmasıdır. DAÇ'nin 2. kez kullanımında biyosorpsiyon kapasitesinin ve giderim veriminin Cu(II), Ni(II) ve MB için sırasıyla; %94'den %34'e, %70'den %51'e ve %96'dan %33'e düştüğü görülmektedir.

Sonuç olarak, çeşitli sebeplerle sulara karışan Cu(II), Ni(II) ağır metal iyonları ile Metilen Blue katyonik boyar maddesinin biyosorpsiyonunda çalışılan tüm biyokütlelerin biyosorbent olarak kullanılabilir özellikte oldukları, özellikle aktif çamurun yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Büyük ölçekli pratik uygulamalarda, biyosorbent olarak seçilecek olan materyalin kolay temin edilebilmesi, ucuz olması, devamlılığının olması, patojen olmaması göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir. Bu faktörler de göz önüne alındığında biyosorpsiyon kapasitesi daha yüksek olan aktif çamurun doğal halinin sadece kurutularak, ağır metal ve boya gideriminde rahatlıkla biyosorbent olarak kullanılabileceği görülmektedir. Bunun yanı sıra doğal ortamdan toplanan *Spirogyra sp.* (Yeşil alg)'i de ağır metal ve özellikle boya gideriminde kullanılabilir olduğu, atık maya olarak temin edilen *Saccharomyces cerevisia*'nın da yine ağır metal ve boya gideriminde kullanılacak özellikte olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında yatak derinliği, başlangıç kirletici derişimi, pH, biyosorbentin tane çapı gibi parametreler sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Bu çalışmanın aşağıda belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi halinde pratik uygulamalara yönelik daha kapsamlı bilgiler elde edilebilir.

- Sürekli akışlı sistemlerinde farklı yüzeysel hidrolik yüklemeler, başlangıç kirletici derişimleri, başlangıç pH ve yatak derinliklerinin araştırılması

- Kolonlarda farklı tane çapında biyosorbent kullanımının etkisinin incelenmesi
- Pratiğe yönelik seri kolon sistemlerinin kurulması

KAYNAKLAR

- Acar, F.N. and Eren, Z. (2006). Removal of Cu(II) Ions by Activated Poplar Sawdust (Samsun Clone) From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 909–914.
- Açikel, Ü. (1996). Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal İyon Karışımlarının Yeşil Alglerden *C. Vulgaris*'e Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Ahuja, P., Gupta, R. and Saxena, R.X. (1999). Sorption and Desorption of Cobalt by *Oscillatoria Anguistissima*, *Current Microbiology*, 39, 49–52.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R. and Ahmad, J. (2000). Adsorption Studies on Citrus Reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) From Electroplating Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, B79, 117–131.
- Akar, T. and Tunalı, S. (2006). Biosorption Characteristics of *Aspergillus flavus* Biomass for Removal of Pb(II) and Cu(II) Ions From an Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, 97, 15, 1780-1787.
- Akar, T., Kaynak, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G. and Akar Tunalı, S. (2009). Enhanced Biosorption of Nickel(II) Ions by Silica-Gel-Immobilized Waste biomass: Biosorption Characteristics in Batch and Dynamic Flow Mode, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1134–1141.
- Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anılan, B., Çabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A. and Gedikbey, T. (2009). Removal of Copper(II) Ions From Synthetic Solution and Real Wastewater by the Combined Action of Dried *Trametes versicolor* Cells and Montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97, 98–104.
- Akın, A. B. (2006). Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Ankara.
- Akkaya, G. (2005). Supranol Red 3BW (Acid Red 274) boyar maddesinin *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Aksu, Z. (1988). Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzendeki Karıştırılmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens, Ankara.
- Aksu, Z. and Kutsal, T. (1990). A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *Chlorella vulgaris*, *Environ. Technol.*, 11, 979-987.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T. (1990). A Comparative Study of the Adsorption of Chromium(VI) Ions to *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, *Environ. Technol.*, 11, 33-44.
- Aksu, Z., Kutsal, T., Gun, S., Haciosmanoglu, N. and Gholaminejad, M. (1991). Investigation of Biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions to Activated Sludge Bacteria, *Environ. Technol.*, 12, 915–921.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T. (1992). The Biosorption of Copper(II) by *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, *Environ. Technol.*, 13, 579-586.
- Aksu, Z., Sağ, Y., Niurbakhsh, M ve Kutsal, T. (1994). Atıksulardaki Bakır (II), Krom (VI) ve Kurşun (II) İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalara Adsorplanarak

- Giderilmesinin Karşılaştırılmalı Olarak İncelenmesi, Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, Yayın No:20.
- Aksu, Z., Eğretli, G. and Kutsal, T. (1998). A Comparative Study of Copper(II) Biosorption on Ca-Alginate, Agrose and Immobilized *C. vulgaris* in a Packed-Bed Coloumn, Process Biochemistry, 33, 4, 393-400.
- Aksu, Z. and Akpınar, D. (2000). Modelling of Simultaneous Biosorption of Phenol and Nickel(II) Onto Dried Aerobic Activated Sludge, Separation and Purification Technology, 21, 87–99.
- Aksu, Z. and Yener, J. (2001). A Comperative Adsorpton/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols on to Various Sorbents, Waste Managment, 21, 695-702.
- Aksu, Z. (2001). Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Biochemical Eng. J., 7, 79-84.
- Aksu, Z. (2002). Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parametres of the Biosorption of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella vulgaris*, Process Biochem., 38, 89-99.
- Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E. aAnd Tezer, S. (2002). Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) Onto Dried Activated Sludge, Water Research, 36, 3063-3073.
- Aksu, Z. and Dönmez, G. (2003). A Comparative Study on the Biosorption Characteristics of Some Yeasts for Remazol Blue Reactive Dye, Chemosphere, 50, 1075–1083.
- Aksu, Z. (2005). Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: a Review, Process Biochemistry, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. and Tezer, S. (2005). Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella vulgaris*, Process Biochem., 40, 1347–1361.
- Aksu, Z. and Dönmez, G. (2006). Binary Biosorption of Cadmium(II) and Nickel(II) Onto Dried *Chlorella vulgaris*: Co-Ion Effect on Mono-Component Isotherm Parameters, Process Biochem., 41, 4, 860–868.
- Aksu, Z. and Çağatay, S.S. (2006). Investigation of Biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G Reactive Dye by Dried *Rhizopus arrhizus* in Batch and Continuous Systems, Sep. Purif. Technol., 48, 24–35.
- Al-Asheh, S., Banat, F. and Al-Rousan, D. (2003). Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals From Wastewater, Journal of Cleaner Production, 11, 321-326.
- Al-Rub, F.A. , El-Naas, M.H., Ashour, I. and Al-Marzouqi, M. (2006). Biosorption of Copper on *Chlorella vulgaris* From Single, Binary and Ternary Metal Aqueous Solutions, Process Biochemistry, 41, 457–464.
- Al-Saraj, M., Abdel-Latif, M.S., El-Nahal, I. and Baraka, R. (1999). Bioaccumulation of Some Hazardous Metals by Sol–Gel Entrapped Microorganisms, J. Non-Cryst. Solids, 248, 137–40.
- Alp, T. (2007). Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Sivas.
- Al-Qodah, Z. (2006). Biosorption of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution by Activated Sludge. Desalination, 196, 164-176.
- Amini, M., Younesi, H. and Nader Bahramifar. (2009). Biosorption of Nickel(II) From Aqueous Solution by *Aspergillus niger*: Response Surface Methodology and Isotherm Study, Chemosphere, 75, 1483–1491.

- Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M. and Tabrizi, N.S. (2005). Removal of Dyes From Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies, *J. Coll. Int. Sci.*, 288, 371–376.
- Aravindhan, R., Rao, J.R. and Nair, B.U. (2007). Removal of Basic Yellow Dye From Aqueous Solution by Sorption on Green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *J. Hazard. Mater.*, 142, 68–76.
- Arda, M. (1980). Mikoloji, A.Ü. Veteriner Fak. Yayınları, 366, Ankara.
- Atdor, I., Fourest, E. and Volesky, B. (1995). Desorption of Cadmium From Algal Biosorbent, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 516–522.
- Atımtay, A. ve Yetiş, Ü. (1992). Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı İçinden, (Editörler; Tanyolaç, A., Çelebi, S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83, Ankara.
- Bag, H., Lale, M. and Turker, A.R. (1998). Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae*, *Talanta*, 47, 689–696.
- Baig, K.S., Doan, H.D. and Wu, J. (2009). Multicomponent Isotherms for Biosorption of Ni(II) and Zn(II), *Desalination*, 249, 429–443.
- Bakkaloğlu, I., Butter, T.J., Evison, L.M., Holland, F.S. and Hancock, I.C. (1998). Screening of Various Types Biomass for Removal and Recovery of Heavy Metals (Zn, Cu, Ni) by Biosorption, Sedimentation and Desorption, *Water Sci. Technol.*, 38, 269–277.
- Balcı, B. (2007). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Adana.
- Banat, I., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. (1996). Microbial Decolorization of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Biosource Technology*, 58:217-227.
- Bansala, M., Garg, U., Singh, D. and Garg, V.K. (2009). Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Pre-Consumer Processing Agricultural Waste: A Case Study of Rice Husk, *J. Hazard. Mater.*, 162, 312–320.
- Basci, N., Kocadagistan, E. and Kocadagistan, B. (2004). Biosorption of Copper(II) From Aqueous Solutions by Wheat Shell, *Desalination*, 164, 135–140.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). Boyar madde Kimyası, Marmara Üni., Yayın No: 482, 214s, İstanbul.
- Başbüyük, M. and Forster, C.F. (2003). An Examination of Adsorption Characteristics of Basic Dye on to Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38, 1311-1316.
- Batzias, F.A. and Sidiras, D.K. (2004). Dye Adsorption by Calcium Chloride Treated Beech Sawdust in Batch and Fixed-Bed Systems, *J. Hazard. Mater.*, 114, 167–174.
- Bayhan, Y.K. (1996). Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemi Kullanılarak *S. cerevisiae* ile Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal Giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. ABD, Erzurum.
- Bayramoğlu, G., Çelik, G., Yalçın, E., Yılmaz, M. and Arıca, M.Y. (2005). Modification of Surface Properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by Physical and Chemical Methods: Evaluation of Their Cr(VI) Removal Efficiencies From Aqueous Medium, *J. Hazard. Mater.*, 119, 219–229.
- Bektaş, N. and Kara, S. (2004). Removal of Lead From Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite: Equilibrium and Kinetic Studies, *Separ. Purif. Technol.*, 39, 189–200.

- Bellot, J.C. and Condoret, J.S. (1993). Modelling of Liquid Chromatography Equilibria, *Process Biochemistry*, 28, 365-376.
- Benguell, B. and Benissa, H. (2002). Cadmium Removal From Aqueous Solution by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies, *Water Res.*, 36, 2463–2439.
- Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L. and Vegliò, F. (2006). Ionic Strength Effect on Copper Biosorption by *Sphaerotilus natans*: Equilibrium Study and Dynamic Modelling in Membrane Reactor, *Water Res.*, 40, 144–52.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Kavitha, D., Swaminathan, K., Yun, S.E. and Mun, S.P. (2007). Experimental and Isothermal Studies on Sorption of Congo Red by Modified Mycelial Biomass of Wood Rotting Fungus, *Clean*, 35, 143–150.
- Bishnoi, N.R., Pant, A. and Garima. (2004). Biosorption of Copper From Aqueous Solution Using Algal Biomass, *J. Sci. Ind. Res.*, 63, 813–816.
- Bishnoi, N.R., Kumar, R., Kumar, S. and Rani, S. (2007). Biosorption of Cr(III) From Aqueous Solution Using Algal Biomass *Spirogyra sp.*, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 142–147.
- Blockhaus, F., Sequaris, J.M., Narres, H.D. and Schwuger, M.J. (1997). Adsorption-Desorption of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals, *J. Colloid. Interface Sci.*, 186, 234–247.
- Brady, D. and Duncan, J.R. (1994). Binding of Heavy Metals by the Cell Walls of *Saccharomyces cerevisiae*, *Enzyme Microb. Technol.*, 16, 633–8.
- Brierley, J.A. (1990). Production and Application of a *Bacillus*-Based Product for Use in Metals Biosorption, *Biosorption of Heavy Metal*, (Volesky, B.,-ed), 305-312, CRC Basimevi, Boca Raton, FL.
- Brierley, C.L. (1990). Bioremediation of Metal-Contaminated Surface and Groundwater, *Geomicrobiol. J.*, 8, 201–223.
- Borrok, D.M. and Fein, J.B. (2005). The Impact of Ionic Strength on the Adsorption of Protons, Pb, Cd, and Sr Onto the Surfaces of Gram Negative Bacteria: Testing Nonelectrostatic, Diffuse and Triple-Layer Models, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 110–26.
- Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M. and Montiel, A. (2008). A Study on Removal Characteristics of Copper From Aqueous Solution by Sewage Sludge and Pomace Ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845.
- Brown, M.A., and Devitoli, S.C. (1993). Predicting Azo Dye Toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249-324.
- Bulut, Y. and Aydın, H. (2006). A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells, *Desalination* 194, 259–267.
- Bustard, M., McMullan, G. and McHale, AP. (1998). Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived From *Kluyveromyces marxianus IMB3*, *Bioprocess Eng.*, 19, 427-30.
- Bustard, M. and McHale, A.P. (1998). Biosorption of Heavy Metals by Distillery Derived Biomass, *Bioprocess Eng.*, 19, 351–3.
- Cabral, J.P.S. (1992). Selective Binding of Metal Ions to *Pseudomonas syringae* Cells, *Microbios*, 71, 47–53.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. and Tosti, G. (2003). Metal Ion Removal Water by Sorption on Paper Mill Sludge, *Chemosphere*, 51, 9, 797-803.
- Can O. T. (2002). Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Müh. ve Fen Bil.Ens., GEBZE.

- Carmona, M., Silva, M. and Leite, S. (2004). Biosorption of Chromium Using Factorial Experimental Design, *Process Biochem.*, 21, 1671-1678.
- Ceyhan, Ö. and Baybaş, D. (2001). Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, *Turk J Chem.*, 25, 193-200, TÜBİTAK.
- Chand, S., Agarwal, V.K. and Kumar, P. (1994). Removal of Hexavalent Cr From Wastewater by Adsorption, *Indian J. Environ. Health*, 36, 151–158.
- Chauhan, K., Chauhan, G.S. and Ahn, J.H. (2009). Synthesis and Characterization of Novel Guar Gum Hydrogels and Their Use as Cu(II) Sorbents, *Bioresour. Technol.*, 100, 3599–3603.
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Huang, C.C., Liang, Y.M. and Huwang, S.C.J. (2003), Decolorization of Azo Dye Using PVA-Immobilized Microorganisms, *J. Biotechnol.*, 101, 241-252.
- Chen, J.P. and Wang, L. (2004). Characterization of Metal Adsorption Kinetic Properties in Batch and Fixed-Bed Reactors, *Chemosphere*, 54, 397–404.
- Chen, J.P. and Yang, L. (2005). Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake During Metal Biosorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (26), 9931–9942.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X. and Chen, Y.X. (2005). Biosorption of Copper(II) and Zinc(II) From Aqueous Solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 46, 101–7.
- Cheng, W., Wang, S.G., Lu, L., Gong, W.X., Liu, X.W., Gao, B.Y. and Zhang, H.Y. (2008). Removal of Malachite Green (MG) From Aqueous Solutions by Native and Heat-Treated Anaerobic Granular Sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 39, 538–546.
- Cho, D.H., Yoo, M.Y. and Kim, E.Y. (2005). Biosorption of Lead (PbII) From Aqueous Solution by *Rhodotorula aurantiaca*, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 14, 250–5.
- Choy K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F. (1999). Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.
- Chu, H.C. and Chen, K.M. (2002). Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes on Biomass, *Process Bio.*, 37, 1129-1134.
- Chu, K.H. (2004). Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption, *Chem. Eng. J.*, 97, 233–9.
- Chubar, N., Carvalho, J.R. and Correia, M.J.N. (2004). Heavy Metals Biosorption on Cork Biomass: Effect of the Pre-Treatment, *Colloid. Surf.*, A238, 51–58.
- Cossich, E.S., da Silva, E.A, Tavares, C.R.G., Filho, L.C. and Ravagnani, T.M.K. (2004). Biosorption of Chromium(III) by Biomass of Seaweed *Sargassum sp.* in a Fixed-Bed Column, *Adsorption*, 10, 129–38.
- Crist, H.R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M. (1981). Nature of Bonding Between Metallic Ions and Algal Cell Wall, *Environ. Science Technol.*, 15,10, 1212-1217.
- Crist, H.R., Oberholser, K., Schwartz, D., Marzoff, J. and Ryder, D. (1988). Interactions of Metals and Protons With Algae, *Environ. Science and Technol.*, 22, 7, 755-760.
- Cruz, C.C.V., Da Costa, A.C.A, Henriques, C.A. and Luna, A.S. (2004). Kinetic Modelling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead *Sargassum sp.* Biomass, *Bioresource Technol.*, 91, 249–257.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunalı, S. and Gedikli, S. (2007). Biosorption of Pb(II) by Industrial Strain of *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized on the Biomatrix of Cone Biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and Mechanism Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 131, 293–300.

- Çalık, A. (1998). Atıksulardaki Demir(III)-Siyanür Kompleks İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Çelekli, A., Atmaca, M.Y. and Bozkurt, H. (2009). Kinetic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Red 120 From Aqueous Solution on *Spirogyra majuscula*, Chemical Engineering Journal, 152, 139–145.
- Çelekli, A., Atmaca, M.Y. and Bozkurt, H. (2010). An Eco-Friendly Process: Predictive Modelling of Copper Adsorption From Aqueous Solution on *Spirulina platensis*, Journal of Hazardous Materials, 173, 123–129.
- Çelik, M.S., Özdemir, B., Turan, M., Koyuncu, I., Atesok, G. and Sarikaya, H.Z. (2001). Removal of Ammonia by Natural Clay Minerals Using Fixed and Fluidised Bed Column Reactors, Water Science Tech., 1, 1, 81-88.
- Dakiky, Y., M., Khamiş, M., Manassra, A. and Mer'eb, M. (2002). Selective Adsorption of Chromium in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances In Environ. Res., 6, 533- 540.
- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T. and Lohi, A. (2009). Equilibrium and Kinetics of Biosorption of Cadmium (II) and Copper(II) Ions by Wheat Straw, Bioresource Technology, 100, 211-219.
- Das, N. (2010). Recovery of Precious Metals Through Biosorption — A Review, Hydrometallurgy, 103, 180–189.
- Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci, A. (2003). A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae, Water Research, 37, 4311–4330.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. and Zhu, X. (2007). Sorption and Desorption of Lead(II) From Wastewater by Green Algae *Cladophora fascicularis*, Journal of Hazardous Materials, 143, 220–225.
- Deo, N. and Ali, M.(1992). Optimization of a New Low Cost Adsorbent in Removal of Cr(VI) From Wastewater, Indian J. Environ. Prot., 12, 828–834.
- Dilek, F.B., Erbay, A. and Yetis, U. (2002). Ni(II) Biosorption by *Polyporous versicolor*, Process Biochem., 37, 723–726.
- Doğan, M. and Alkan, M. (2003). Removal of Methyl Violet From Aqueous Solution by Perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267, 1, 32-41.
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. ve Özdemir, Y., (2004). Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption Onto Perlite, Journal of Hazardous Materials, B 109, 141-148.
- Doğan, M., Abak, H. and Alkan, M. (2009). Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters, Journal of Hazardous Materials, 164, 172–181.
- Dönmez, G. and Aksu, Z. (1999). The Effect of Copper(II) Ions on Growth and Bioaccumulation Properties of Some Yeasts, Process Biochem., 35, 135–42.
- Dönmez, G.C., Aksu, Z., Ozturk, A. and Kutsal, T.A. (1999). Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae, Process Biochem., 34, 885–892.
- Dönmez, G. and Aksu, Z. (2002). Removal of Chromium(VI) From Saline Wastewaters by *Dunaliella species*, Process Biochem., 38, 751–62.
- Droste, R.L. (1997). Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley & Sons Inc., 799.
- Drzymala, J., Kapusniak, J. and Tomasik, P. (2003). Removal of Lead Minerals From Copper Industrial Flotation Concentrates by Xanthenes Flotation in the Presence of Dextrin, Int. J. Miner. Process. 70, 147-155.

- DSİ. (1980). Metal Kaplama Sanayi Atıksuları, DSİ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Kİ-703.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal., Chem. Zentr., 1, 875.
- Dubin, M.M., Zaverina, E.D. and Radushkevich, L.V. (1947). Sorption and Structure of Active Carbons, I. Adsorption of Organic Vapors, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 21, 1351–1362.
- Dursun, A.Y. (2006). A Comparative Study on Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biosorption of Copper(II) and Lead(II) Ions Onto Pretreated *Aspergillus niger*, Biochemical Engineering Journal, 28, 187–195.
- El-Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A. and Abdelwahab, O. (2006). Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution by Marine Green Alga *Ulva lactuca*, Chem. Ecol., 22, 2, 149–157.
- Eren, E. and Afşin, B. (2008). An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid-Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, DTA Study, Journal of Hazardous Materials, 151, 682–691.
- Erkan, B. (2008). Polianilin/Silisyum Dioksit Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Erkurt, F. (2006). Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni., Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Adana.
- Errasquín, E.L. and Vázquez, C. (2003). Tolerance and Uptake of Heavy Metals by *Trichoderma atroviride* Isolated From Sludge, Chemosphere, 50, 137–43.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C. and Veglio, F. (2001). Biosorption of Heavy Metals by *Sphaerotilus Natans*; an Equilibrium Study at Different pH and Biomass Concentrations, Hydrometallurgy, 60, 129–141.
- Esposito, A., Pagnanelli, F. and Veglio, F. (2002). pH-Related Equilibria Models for Biosorption in Single Metal Systems, Chem. Eng. Sci., 57, 307–13.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., and Athar, M. (2010). Biosorption of Heavy Metal Ions Using Wet Based Biosorbents – A Review of the Recent Literature, Bioresource Technology, 101, 5043–5053.
- Feng, D. and Aldrich, C. (2004). Adsorption of Heavy Metals by Biomaterials Derived From the Marine Alga *Ecklonia maxima*, Hydrometallurgy, 73, 1 –10.
- Fereidouni, M., Daneshi, A. and Younesi, H. (2009). Biosorption Equilibria of Binary Cd(II) and Ni(II) Systems Onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of Response Surface Methodology, Journal of Hazardous Materials, 168, 1437–1448.
- Filibeli, A. (2002). Arıtma Çamurlarının İşlenmesi, Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak. Yayınları, No:255, 3. Baskı, s. 10, İzmir.
- Frolund, B., Palmgren, R., Keiding, K. and Nielsen, P.H. (1996). Extraction of Extracellular Polymers From Activated Sludge Using a Cation Exchange Resin, Water Research, 30, 8, 1749–1758.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2000). Removal of a Dye From an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*, Water Qual. Res. J. Can., 35, 11–95.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001). Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a Review, Bioresource Tech., 79, 251-262.

- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2002). Dye Biosorption Sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technol.*, 82, 139–145.
- Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M. and Darnal, D.W. (1990). Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Groups on Metal Ion Binding, *Environ. Science and Technol.*, 24, 1372-1378.
- Garg V.K., Amita M., Kumar R. And Gupta R. (2004). Basic Dye (Methylene Blue) Removal From Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: a Timber Industry Waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- Genç, O., Yalçınkaya Buyuktuncel, Y., Denizlili, A., Arıca, M.Y. and Bektaş, S. (2003). Uranium Recovery by Immobilized and Dried Powdered Biomass Characterization and Comparison, *Int. J. Miner. Process*, 68, 93–107.
- German-Heins, J. and Flury, M. (2000). Sorption of Brilliant Blue FCF in Soils as Affected by pH and Ionic Strength, *Geoderma*, 97, 87–101.
- Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S.M., Zinatizadeh, A.A., Amini, M. and Daneshi, A. (2008). Application of Response Surface Methodology for Optimization of Cadmium Biosorption in an Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae*, *Chemical Engineering Journal*, 145, 267–275.
- Ghosh, D. and Bahttacharyya, K.G. (2002). Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite, *Applied Clay Science*, 20, 295– 300.
- Gong, R., Ding, Y., Lui, H., Chem, Q. and Liu, Z. (2005). Lead Biosorption and Desorption by Intact and Pretreated *Spirula maxima* Biomass, *Chemosphere*, 58, 125–130.
- Göksungur, Y., Üren, S. and Güvenç. U. (2003). Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass, *Turk. J. Biol.*, 27, 23–29.
- Göksungur, Y., Üren, S. and Güvenç, U. (2005). Biosorption of Cadmium and Lead Ions by Ethanol Treated Waste Baker's Yeast Biomass, *Bioresour. Technol.*, 96, 103–109.
- Gönenç, I. E. (1991). Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtması, Su Kirlenmesi Araştırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri No:1, İstanbul Sanayi Odası, 16-19.
- Gönen, F. (2000). Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının, Granüler Aktif Karbon ve Mikroorganizma Sistemlerine Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gönen, F. (2006). Atıksulardaki Tekstil Boyar maddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri ile Biyogideriminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gönlüm, A. (1994). Maya ve Benzeri Fungusların Klasik Yöntemler ve Hazır Kit Sistemleriyle Karşılaştırmalı İdentifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gülhane Tıp Akademisi, Askeri Tıp Fakültesi, Mikrobiyoloji ve Klinik Mikrobiyoloji ABD, Ankara.
- Graham, N., Chen, X.G. and Jeyaseelan, S. (2001). The Potential Application of Activated Carbon From Sewage Sludge to Organic Dyes Removal, *Water Sci. Technol.*, 34, 2, 245-252.
- Guibal, E., Roulph, C. and Cloirec, P. (1992). Uranium Biosorption by a Filamentous Fungus *Mucor miehei* pH Effect on Mechanisms and Performances of Uptakes, *Water Research*, 26, 1139-1145.

- Guibaud, G., Tixier, N., Bouju, A. and Baudu, M. (2003). Relation Between Extracellular Polymers Composition and Its Ability to Complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*, 52, 1701.
- Guo, Y., Yang, S., Fu, W., Qi, J., Li, R., Wang, Z. and Xu, H. (2003). Adsorption of Malachite Green on Micro and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon, *Dyes Pigments*, 56, 219–229.
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. and Jain, N. (2001). Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra Species*, *Water Research*, 35, 17, 4079-4085.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.K. and Jain, N. (2006). Biosorption of Copper(II) From Aqueous Solutions by *Spirogyra species*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 59–63.
- Gupta, V.K. and Rastogi, A. (2008a). Biosorption of Lead From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra species*: Kinetics and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 407–414.
- Gupta, V.K. and Rastogi, A. (2008b). Sorption and Desorption Studies of Chromium(VI) From Nonviable Cyanobacterium *Nostoc muscorum* Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347–354.
- Gülnaz, O., Kaya, A., Matyar, F. and Arıkan, B. (2004). Sorption of Basic Dyes From Aqueous Solution by Activated Sludge, *J. Hazard. Mater* B108, 183–188.
- Gülnaz, O., Saygıdeger, S. and Kusvuran, E. (2005). Study of Cu(II) Biosorption by Dried Activated Sludge: Effect of Physico-Chemical Environment and Kinetics Study, *Journal of Hazardous Materials* B120, 193-200.
- Gülnaz, O., Kaya, A. and Dinçer, S. (2006). The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye, *J. of Hazardous Materials*, B134, 190-196.
- Gürbüz, M.G. (2006). Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının *Enteromorpha prolifera*' ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üni. Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Haktanır, K. ve Arcaç, S. (1998). Çevre kirliliği, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:1503, 204-206, Ankara.
- Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L. and Muñoz, J.A. (2007). Biosorption of Heavy Metals by Activated Sludge and Their Desorption Characteristics, *Journal of Environmental Management*, 84, 419–426.
- Hamdaoui, O. (2006). Batch Study of Liquid-Phase Adsorption of Methylene Blue Using Cedar Sawdust and Crushed Brick, *J. Hazard. Mater.*, 135, 264–273.
- Hameed, B.H. (2009a). Removal of Cationic Dye From Aqueous Solution Using Jackfruit Peel as Non-Conventional Low-Cost Adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 162, 344–350.
- Hameed, B.H. (2009b). Spent Tea Leaves: a New Non-Conventional and Low-Cost Adsorbent for Removal of Basic Dye From Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.*, 161, 753–759.
- Hashim, M.A., Tan, H.N. and Chu, K.H. (2000). Immobilized Marine Algal Biomass for Multiple Cycles of Copper Adsorption and Desorption, *Separation and Purification Technology*, 19, 39–42.
- Hashim, M.A. and Chu, K.H. (2004). Biosorption of Cadmium by Brown, Green and Red Seaweeds, *Chemical Engineering Journal*, 97, 249-255.
- Hawari, A.H. and Mulligan, C.N. (2006). Biosorption of Lead(II), Cadmium(II), Copper(II) and Nickel(II) by Anaerobic Granular Biomass, *Biores. Technol.*, 97, 692–700.

- Heidmann, I., Christl, I., Leu, C. and Kretzschmar, R. (2005). Competitive Sorption of Protons and Metal Cations Onto Kaolinite: Experiments and Modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 282, 270–282.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Forster, C.F. (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat, *Environ. Technol.*, 17, 71–77.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, 451–465.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000). The Kinetics of Sorption of Divalent Metals Onto *Sphagnum moss Peat*, *Water Res.*, 34, 735–742.
- Ho, Y.S. (2003). Removal of Copper Ions From Aqueous Solution by Tree Fern, *Water Research*, 37, 2323–2330.
- Ho, Y.S. and McKay, G., (2003), Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents, *Process Biochem.*, 38, 1047–1061.
- Ho, Y.S. and Wang, C.C. (2004). Pseudo-Isotherms for The Sorption of Cadmium Ions Onto Tree Fern., *Process Biochem.*, 39, 759–763.
- Hong, P.K.A., Li, C., Banerjiand, S.K., and Regmi, T. (1999). Extraction, Recovery and Biostability of EDTA for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil, *Journal of Soil Contamination* 8, 81–103.
- Huang, C.P., Huang, C.P. and Morehart, A.L. (1990). The Removal of Cu(II) From Dilute Aqueous Solution by *S. cerevisiae*, *Water Res.*, 24, 433–439.
- Huang, C. ve Huang, C.P. (1996). Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal, *Water Research*, 9, 1985–1990.
- Huang, C.P., Huang, C.P. and Morehart, A.L. (1999). The Removal of Cu(II) From Dilute Aqueous Solutions by *Saccharomyces cerevisiae*, *Water Res.*, 24, 433–439.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel K. and Moawa, H. (2004). Biosorption of Heavy Metals From Waste Water Using *Pseudomonas sp*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 1, 7, 38–46.
- Işık, M. (2008). Biosorption of Ni(II) From Aqueous Solutions by Living and Non-Living Ureolytic Mixed Culture, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62, 97–104.
- İlhan, S., Çabuk, A., Filik, C. and Çalışkan, F. (2004). Effect of Pretreatment on Biosorption of Heavy Metals by Fungal Biomass, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5, 1, 11–17.
- İlhami, T., Gulay, B., Emine, Y. and Gokben, B. (2005). Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) Ions Onto Micro Algae *Chlamydomonas reinhardtii*, *J. Environ. Manag.*, 77, 85–92.
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Jain, S. and Suhas. (2003). A Comparative Assessment of Adsorbents Prepared From Industrial Wastes for the Removal of Cationic Dye, *J. Indian Chem. Soc.*, 80, 267–270.
- Jianglong, W., Xinmin, Z., decai, D. and Ding, Z. (2001). Bioadsorption of lead(II) From Aqueous Solution by Fungal Biomass of *Aspergillus niger*, *J. Biotechnol.*, 87, 273–277.
- Ju, D.J., Byun, I.G., Park, J.J, Lee, C.H., Ahn, G.H. and Park, T.J. (2008). Biosorption of a Reactive Dye (Rhodamine-B) From an Aqueous Solution Using Dried Biomass of Activated Sludge, *Bioresource Technology*, 99, 7971–7975.
- Kannan, K., Sundaram, M.M. (2001). Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study, *Dyes Pigments*, 51, 25–40.

- Kapdan, I. ve Kargı, F. (1998). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences, 24,161-169.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1995). Fungi Biosorption—an Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: a Review, Bioresour. Technol., 53, 195–206.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997a). Heavy Metal Biosorption Sites in *Aspergillus niger*, Biores. Technol., 61, 221–227.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997b). Fungi as Biosorption. In: Wase DAJ, Forster C.F, editors, Biosorbents for Metal Ions, London, UK: Taylor & Francis, p. 67–85.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1998). Biosorption of Heavy Metals on *Aspergillus niger*: Effect of Pretreatment, Biores. Technol. 63, 109–113.
- Kargı, F. (1993). Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 234, İzmir.
- Kaushik, P. and Malik, A. (2009). Fungal Dye Decolourization: Recent Advances and Future Potential, Environment International, 35, 127–141.
- Kawabara, T. and Yazawa, A. (1993). Elution of Gold, Silver and Cobalt Ion Adsorbed by Algae, Metallurgical Reviews MMII, 10, 58–71.
- Kertmen M. (2006). Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Biyoloji ABD, Kahramanmaraş.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster, C.F. (2003). Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum.*), Process Biochem., 39, 2, 179-183.
- Khalaf, M.A. (2008). Biosorption of Reactive Dye From Textile Wastewater by Non-iable Biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra sp.*, Bioresource Technology, 99, 6631–6634.
- Kılıç, M., Keskin, M.E, Mazlum, S. and Mazlum, N. (2008). Hg(II) and Pb(II) Adsorption on Activated Sludge Biomass: Effective Biosorption Mechanism, Int. J. Miner. Process., 87, 1–8.
- Kiran, B. and Kaushik, A. (2008). Cyanobacterial Biosorption of Cr(VI): Application of Two Parameter and Bohart Adams models for Batch and Column Studies, Chemical Engineering Journal, 144, 391-399.
- Kiefer, E., Sigg, L. and Schosseler, P. (1997). Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces, Environ. Sci. Technol., 31, 759–764.
- Kim, M.S., Cha, D.K., Wang, J. and Huang, C.P. (2002). Heavy Metal Removal by Activated Sludge: Influence of *Nocardia amarae*, Chemosphere, 46, 137-142.
- Kim, M.S., Hong, K.M. and Chung, J.G., (2003). Removal of Cu(II) From Aqueous Solutions by Adsorption Process with Anatase-Type Titanium Dioxide, Water Research, 37, 3524-3529.
- Kocasoy, G. (1994). Atıksu Arıtma Çamuru ve Katı Atık ve Kompost Örneklerinin Analiz Yöntemleri, Boğaz içi Üni. Çevre Bilimleri Ens., İstanbul, s. 9-11.
- Kogej, A. and Pavko, A. (2001). Comparison of *Rhizopus nigricans* in a Pelleted Growth Form With Some Other Types of Waste Microbial Biomass as Biosorbents for Metal Ions, World J. Microbiol. Biotechnol., 17, 677–85.
- Kovacevic, Z.F., Sipos, L. and Briksi, F. (2000). Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions Onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 From Aqueous Solutions, Food Tech. Biotech., 38, 211–216.

- Kumari, K. and Abraham, T.E. (2007). Biosorption of Anionic Textile Dyes by Nonviable Biomass of Fungi and Yeast, *Bioresour. Technol.*, 98, 1704–10.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E. (1998). Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniv. Fen-Edeb. Fak. Yay. No: 34, Konya, 264.
- Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.N. and Dagot, C., (2009). Flocs Surface Functionality Assessment of Sonicated Activated Sludge in Relation With Physico-Chemical Properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 488-494.
- Lee, S.M. and Davis, A.P. (2001). Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge, *Wat. Res.*, 35: 2, 534-540
- Li, X.M., Liao, D.X., Xu, X.Q., Yang, Q., Zeng, G.M., Zheng, W. and Guo, L. (2008). Kinetic Studies for the Biosorption of Lead and Copper Ions by *Penicillium simplicissimum* Immobilized Within Loofa Sponge, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 610–615.
- Li, H., Lin, Y., Guan, W., Chang, J., Xu, L., Guo, J. and Wei, G. (2010). Biosorption of Zn(II) by Live and Dead Cells of *Streptomyces ciscaucasicus* Strain CCNWHX 72–14, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 151–159.
- Lin, S.H. and Liu, W.Y. (1994). Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *Journal of Environ. Eng. ASCE*, 120, 437-446.
- Liu, Y., Xu, H., Yang S.F. and Tayi J.H. (2003). A General Model for Biosorption of Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} by Aerobic Granules, *Journal of Biotechnology*, 102, 2 233- 239.
- Liu, H., Chen, B., Lan, Y. and Cheng, Y. (2004). Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the Indigenous *Thiobacillus thiooxidans*, *Chem. Engineering J.*, 97, 195–201.
- Loukidou, M., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D. and Matis, K.A. (2004). Equilibrium and Kinetic Modelling of Chromium (VI) Biosorption by *Aeromonas caviae*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242, 93-104.
- Lu, Y.M. and Wilkins, E. (1997). Heavy Metal Removal by Caustic-Treated Yeast Immobilized in Alginate, *J. Hazard. Mater.*, 49, 165–79.
- Lu, W.B., Shi, J.J., Wang, C.H. and Chang, J.S. (2006). Biosorption of Lead, Copper and Cadmium by an Indigenous Isolate *Enterobacter sp. J1* Possessing High Heavy-Metal Resistance, *J. Hazard. Mater.*, 134, 80–6.
- Luo, S.L., Yuan, L., Chai, L.Y., Min, X.B., Wang, Y.Y., Fang, Y. and Wang, P. (2006). Biosorption Behaviors of Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} and Mixture by Waste Activated Sludge, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 16, 1431–1435.
- Macaskie, L. E. and Dean, A.C.R. (1989). Microbiol Metabolizm, Desolubilization and Deposition of Heavy Metals, Metal Uptake by Immobilized Cell and Application to the Detoxification of Liquid Wastes, *Biological Waste Treatment*, Alan, R.Liss Inc., 159-210.
- Machenbach, I. (1998). Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11.
- Malik, P.K. and Saha, S.K. (2003), Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 241-250.
- Malik, U.R., Hasany, S.M. and Subhani, M.S. (2005). Sorptive Potential of Sunflower Stem for Cr(III) Ions From Aqueous Solutions and Its Kinetic and Thermodynamic Profile, *Talanta*, 66, 166–173.
- Malkoç, E. and Nuhoglu, Y. (2006). Removal of Ni(II) Ions From Aqueous Solutions Using Waste of Tea Factory: Adsorption on a Fixed-Bed Column, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 328–336.

- Malkoç, E. (2006). Nickel(II) Removal From Aqueous Solutions Using Cone Biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater.*, 137, 899–908.
- Mapolelo, M. and Torto, N. (2004). Trace Enrichment of Metal Ions in Aquatic Environments by *Saccharomyces cerevisiae*, *Talanta*, 64: 39–47.
- Marques, P.A., Pinheiro, H.M., Teixeira, J.A. and Rosa, M.F. (1999). Removal Efficiency of Cu(II), Cd(II), Pb(II) by Waste Brewery Biomass: pH and Cation Association Effects, *Desalination*, 124, 137–144.
- Mathialagan, T. and Viraraghavan, T. (2002). Adsorption of Cadmium From Aqueous Solutions by Perlite, *J. Hazard. Mater.*, 94, 291–303.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K. and Hancock, I.C. (2003). Sorptive Flotation for Metal Ions Recovery, *Int. J. Miner. Process*, 70, 99-108.
- Mattuschka, B. and Straube, G. (1993). Biosorption of Metals by a Waste Biomass, *J. Chem. Technol. Biot.*, 58, 57–63.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother. E. (2006). Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH, *Bioresour. Technol.*, 97, 512–21.
- Mavruz, S. (2004). Tekstilde Suyun, Jet Makinelerinde Uygulanan Reaktif Boyamalara Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği ABD, Adana.
- Metcalf, L. and Eddy, H.P. (1991). *Wastewater Engineering*, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Mishra, G. and Tripathy, M. (1993). A Critical Review of the Treatment for the Colorization of Textile Effluent, *Colourage*, 40, 35-38.
- Mohan, S.V., Ramanaiah, S.V. and Sarma, P.N. (2008). Biosorption of Direct Azo Dye From Aqueous Phase Onto *Spirogyra sp. I02*: Evaluation of Kinetics and Mechanistic Aspects, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 61–69.
- Muhamad, H., Doan, H. and Lohi, A. (2010). Batch and Continuous Fixed-Bed Column Biosorption Cd⁺² and Cu⁺², *Chemical Engineering Journal*, 158, 369-377.
- Muraleedharan, T.R., Iyengar, L. and Venkobachar, C. (1991). Biosorption: an Attractive Alternative for Metal Removal and Recovery, *Curr. Sci.*, 61, 379–85.
- Müjde, B. ve Özer, A. (2003). Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu, *F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15 (2), 233-243.
- Nacera, Y. and Aicha, B. (2006). Equilibrium and Kinetic Modeling of Methylene Blue Biosorption by Pretreated Dead *Streptomyces rimosus*: Effect of Temperature, *Chem. Eng. J.*, 119, 121–5.
- Nadeem, R., Ansari, T.M. and Khalid, A.M. (2008). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization and Optimization of Pb(II) Biosorption by Fish (*Labeo rohita*) Scales, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 64–73.
- Nakiboğlu, T. (2005). Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Isparta.
- Netpradit, P., Thiravetyan S. and Towprayoon S. (2004). Evaluation of Metal Hydroxide Sludge for Reactive Dye Adsorption in a Fixed-Bed Column System, *Water Research*, 38, 71-78.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R. (2000). Physical Removal of Textile Dyes and Solid State Fermentation of Dye Adsorbed Agricultural Residues, *Bioresour. Technol.*, 72, 219-226.

- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, Y., Ash, P. and Van Der Meeren P., Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Nuhoğlu, Y., Malkoç, E., Gürses, A. and Canpolat, N. (2002). The Removal of Cu(II) From Aqueous Solutions by *Ulothrix zonata*, *Bioresource Technol.*, 85, 331–333.
- Ofomaja, A.E. and Ho, Y.S. (2007). Effect of pH on Cadmium Biosorption by Coconut Copra Meal., *J. Hazard. Mater.*, 139, 356–362.
- Onyancha, D., Mavura, W., Nagila, J.C., Ongoma, P. (2008). Joseph Chacha Studies of Chromium Removal From Tannery Wastewaters by Algae Biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I. and Moran, A. (2003). Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal From Solution by Adsorbent Materials Produced From Sewage Sludges, *Biochemical Eng. Journal*, 15, 59-68.
- Özçelik, S. (1998). Genel Mikrobiyoloji, Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:1, s. 259, Isparta.
- Özdemir, T. (2006). Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşımının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Elazığ.
- Özdemir, Y., Doğan, M. and Alkan, M. (2006). Adsorption of Cationic Dyes From Aqueous Solutions by Sepiolite, Microporous and Mesoporous Materials, 96, 419–427.
- Özer, A. and Özer, D. (2003). Comparative Study of the Biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions Onto *S. cerevisiae*: Determination of Biosorption Heats, *J. Hazard. Mater. B.*, 100, 219–229.
- Özer, A., Özer, D. ve Özer, A. (2004a). The Adsorption of Copper(II) Ions on to Dehydrated Wheat Bran (DWB): Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters, *Process Biochemistry*, 39, 2183-2191.
- Özer, A., Özer, D. and Ekiz, H.I. (2004b). The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on *Cladophora crispata*, *Adsorpt-J Int. Adsorpt. Soc.*, 10, 317–26.
- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik, M. (2006a). The Removal of Acid Red 274 From Wastewater: Combined Biosorption and Biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*, *Dyes and Pigments*, 71, 83-89.
- Özer, A., Akkaya, G. and Turabik, M. (2006b). The Removal of Acid Blue 290 (AB290) and Acid Blue 324 (AB324) Dyes on *Spirogyra rhizopus*, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 355–364.
- Özer, A., Gürbüz, G., Çalimli, A. and Körbahti, B.K. (2008). Investigation of Nickel(II) Biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization Using Response Surface Analysis, *J. Hazard. Mater.*, 152, 778–788.
- Öztürk, A., Artan, T. and Ayar, A. (2004). Biosorption of Nickel(II) and Copper(II) Ions From Aqueous Solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2), *Colloid Surf. B*, 34, 105–111.
- Öztürk, A. (2007). Removal of Nickel From Aqueous Solution by the Bacterium *Bacillus thuringiensis*, *J. Hazard. Mater.*, 147, 518–523.
- Özvardarlı, A. (2006). Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Edirne.

- Padmavathy, V., Vasudevan, P. and Dhingra, S.C. (2003). Biosorption of Nickel(II) Ions on Baker's Yeast, *Process Biochem.*, 38, 1389–1395.
- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of Nickel(II) Ions by Baker's Yeast: Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies, *Bioresource Technology*, 99, 3100–3109.
- Pamukoğlu, M.Y. and Kargı, F. (2006). Removal of Copper(II) Ions From Aqueous Medium by Biosorption Onto Powdered Waste Sludge, *Process Biochemistry*, 41, 1047-1054.
- Panda, G.C., Dasa, S.K., Chatterjee, S., Maity, P.B., Bandopadhyay, T.S. and Guha, A.K. (2006). Adsorption of Cadmium on Husk of *Lathyrus sativus*: Physicochemical Study, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 50, 49–54.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S. and Marhaba, T.F., (2006). Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} Using Dried Marine Green Macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 97, 18, 2321-2329.
- Peregol, P. and Howell, S.B. (1997). Molecular Mechanisms Controlling Sensitivity to Toxic Metal Ions in Yeast, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 147, 312–8.
- Petrucci, R.H. (1989). Spontaneous Change: Entropy and Free Energy, in: *General Chemistry*, fifth ed., Macmillan, New York, 1989, Chapter 20, 714–750.
- Prakasam, R.S., ChandraReddy, P.L., Manisha, A. and Ramakrishna, S.V. (1998). Defluoridation of Drinking Water Using Eichhornia SP, *IJEP*, 19, 2, 119–124.
- Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars C. J., Perry, R. (1992). Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment a Review, *The Science of Total Environment*, 116, 31-52.
- Rangsayatorn N., Pokethitiyook P. and Upatham E.S. (2004). Kinetic Modeling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead *Sargassum sp.* Biomass, *Bioresource Technology*, 91, 249–257.
- Rao, R.A.K. and Khan, M.A. (2008). Biosorption of Bivalent Metal Ions From Aqueous Solution by an Agricultural Waste: Kinetics, Thermodynamics and Environmental Effects, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332, 121-128.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K. and Yi, J. (2004). Removal of Copper From Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous Aluminas: Kinetics and Equilibrium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 14-21.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Sağ, Y. (1993). Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması için En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Sağ, Y., Açikel, Ü. ve Kutsal, T. (1998). İkili Metal Karışımlarından Krom(VI), Demir(III) ve Bakır(II) İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e Yarışmalı Biyosorpsiyonu, *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 22, 145-154.
- Sağ, Y. and Kutsal, T. (2000). Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145-151.
- Salehzadeh, H. and Shojsadati, S.A. (2003). Removal of Metal Ions From Aqueous Solution by Polysaccharide Produced From *Bacillus firmus*, *Water Res.*, 17, 4231–4235.

- Sameer, A., Banat, F. and Abu-Aitah, L. (2003). Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites, *Separation and Purification Technology*, 33, 1, 1–10.
- Saravanane, R., Sundararajan, T. and Sivamurthyreddy, S. (2002). Efficiency of Chemically Modified Low Cost Adsorbents for the Removal of Heavy Metals From Wastewater, *Indian J. Environ. Health*, 44, 78–81.
- Sarı, A., Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M. (2008). Biosorption of Cd(II) and Cr(III) From Aqueous Solution by moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 144, 1–9.
- Sarioğlu, M. and Atay, U.A. (2006). Removal of Methylene Blue by Using Biosolid, *Global Nest Journal*, 8, 2, 113-120.
- Sarkar M., Acharya P.K. and Bhattacharya B. (2003). Modelling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 28-32.
- Sawalha, M.F., Videá, J.R.P., Gonz’alez, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2006). Biosorption of Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by Saltbush (*Atriplex canescens*) Biomass: Thermodynamic and Isotherm Studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 100–104.
- Sawyer, C.N. and McCarty P.L. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw Hill Inc., Singapore, s. 519.
- Say, R., Denizil, A. and Arica, M.Y. (2001). Biosorption of Cadmium(II), Lead(II) and Copper(II) With the Filamentous Fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Biores. Technol.*, 76, 67–70.
- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M.Z. and Chergui, A. (2004). Biosorption of Fe(III) From Aqueous Solution by a Bacterial Dead *Streptomyces rimosus* Biomass, *Process Biochemistry*, 39, 1643–1651.
- Sheng, P.X., Yen-Peng, T., Paul C.J. and Liang H. (2004). Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanisms, *J. Coll. Inter. Sci.*, 275, 131–141.
- Sheng, J. and Duvnjak, Z. (2004). Effects of Temperature and pH on Adsorption Isotherms for Cupric and Cadmium Ions in Their Single and Binary Solutions Using Corncob Particles Adsorbent, *Sep. Sci. Technol.*, 13, 3023–3041.
- Shu-juan, D., De-zhou, W., Dong-qin, Z., Chun-yun, J., Yu-juan, W. and Wen-gang L. (2008). Removing Cadmium From Electroplating Wastewater by Waste *Saccharomyces cerevisiae*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 1008-1013.
- Shumate, S.E., Standberg, G.W., McWhirter, D.A., Parrott, J.R., Bagacki, G.M. and Locke, B.R. (1980). Separation of Heavy Metals From Aqueous Solutions Using Biosorbents-Development of Contacting Devices for Uranium Removal, *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 10, 27-34.
- Singh, S., Rai, B.N. and Rai, L.C. (2001). Ni(II) and Cr(VI) Sorption Kinetics by Microcystis in Single and Multimetallic System, *Process Biochem.*, 36, 1205–13.
- Singh T.S. and Pant K.K. (2004). Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, *Separation and Purification Technology*, 36, 139-147.
- Singh, A., Kumar, D. and Gaur, J.P. (2007). Copper(II) and Lead(II) Sorption From Aqueous Solution by Non-Living *Spirogyra neglecta*, *Bioresource Technology*, 98, 3622–3629.

- Slokar, Y.M., and Marechal, A.M.L. (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37, 4, 335-356.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I. and Mitric, M. (2006). Removal of Co^{2+} From Aqueous by Hydroxyapatite, Water Res., 40, 2267-2274.
- Smith, J.M. and Van Ness, H.C. (1987). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th ed. McGraw-Hill, Singapore.
- Solisio, C., Lodi, A., Converti, A. and Borghi, M.D. (2000). The Effect of Acid Pre-Treatment on the Biosorption of Chromium(III) by *Sphaerotilus natans* From Industrial Wastewater, Water Res., 34, 3171-8.
- Southichak, B., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N. and Nishimura, O. (2006). *Phragmites australis*: a Novel Biosorbent for the Removal of Heavy Metals From Aqueous Solution, Water Res., 40, 2295-2302.
- Stephen, I.B., Chien, J.T., Ho, G.H., Yang, J. and Chen, B.H. (2006). Equilibrium and Kinetic Studies on Sorption of Basic Dyes by a Natural Biopolymer Poly (c-glutamic acid), Biochem. Eng. J., 31, 204-215.
- Su Kirliliği Yönetmeliği. (1988). Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Suh, J.H. and Kim, D.S. (2000). Effects of Hg^{+2} and Cell Conditions on Pb^{+2} Accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, Bioprocess Eng., 23, 327-9.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. and Chayabutra, S. (2007). Chromium Removal From Electroplating Wastewater by Coir Pith, J. Hazard. Mater., 141, 637-644.
- Sun, G. and Xu, X. (1997). Sunflower Stalk as Adsorbents for Color Removal From Textile Wastewater, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 808-812.
- Sun, Q. and Yang, L. (2003). The Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle, Water Res., 37, 1535-1544.
- Sun, X.F., Wang, S.G., Liu, X.W., Gong, W.X., Bao, N., Gao, B.Y. and Zhang, H.Y. (2008). Biosorption of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: Kinetic and Equilibrium Studies, Bioresource Technology, 99, 3475-3483.
- Şahan, A. (2007). Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Çevre Mühendisliği ABD, Adana.
- Şeker, A., Shahwan, T, Eroglu, E.A. Yılmaz, S., Demirel, Z and Conk Dalay, M. (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.
- Şencan, A. (2006). Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Çevre Mühendisliği ABD, Isparta.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A. (2001). Çevre Kimyası Kitabı, s 232, İzmir.
- Şenol, Z.M. (2008). Poliakrilamit-Bentonit/Zeolit Kompozitlerine TI^{+} ve TI^{3+} Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üni., Kimya ABD., Sivas.
- Tabakçı, M. (2006). Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya ABD, Konya.
- Tekin, N., Demirbaş, Ö. and Alkan, M. (2005). Adsorption of Cationic Polyacrylamide Onto Kaolinite, Micropor. Mesopor. Mater., 85, 3, 340-350.
- Tewari, N., Vasudevan, P. and Guha, B.K. (2005). Study on Biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*, Biochem. Eng. J., 23, 185-92.

- Ting, Y.P. and Sun, G. (2000). Use of Polyvinyl Alcohol as a Cell Immobilization Matrix for Copper Biosorption by Yeast Cells, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75, 541–6.
- Tunalı, S. and Akar, T. (2006). Zn(II) Biosorption Properties of *Botrytis cinerea* Biomass, *J. Hazard. Mater.*, 131, 1-3, 137–145.
- Tunalı, S., Çabuk, A. and Akar, T. (2006). Removal of Lead and Copper Ions From Aqueous Solutions by Bacterial Strain Isolated From Soil, *Chem. Eng. J.*, 115, 203–11.
- Tünay, O. ve Kapdaşlı, N.I. (1996). *I. Fiziksel Kimya*, ISBN: 975-561-087-1, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 168s.
- Tsezos, M. and Volesky, B. (1981). Biosorption of Uranium and Thorium., *Biotechnol. and Bioeng.*, 23, 583-604.
- Tsezos, M. (1984). Recovery of Uranium From Biological Adsorbents-Desorption Equilibrium, *Biotechnol. Bioeng.* 26, 973-981.
- Uslu, G. and Tanyol, M. (2006). Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Single and Binary Mixture Biosorption of Lead(II) and Copper(II) Ions Onto *Pseudomonas Putida*: Effect of Temperature, *Journal of Hazardous Materials B135*, 87–93.
- Vadivelan, V. and Kumar, K.V. (2005). Equilibrium, Kinetics, Mechanism and Process Design for Sorption of Methylene Blue Onto Rice Husk, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 286, 90–100.
- Vasudevan, P., Padmavathy, V. and Dhingra, S.C. (2002). Biosorption of Monovalent and Divalent Ions on Baker's Yeast, *Bioresour. Technol.*, 82, 285–9.
- Vasudevan, P., Padmavathy, V. and Dhingra, S.C. (2003). Kinetics of Biosorption of Cadmium on Baker's Yeast, *Bioresour. Technol.*, 89, 281–7.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of Metals by Biosorption: A Review, *Hydrometallurgy.* 44, 301-316.
- Venkata Mohan, S., Vijaya Bhaskar, Y. and Karthikeyan, J. (2003). Biological Decolorization of Simulated Azo Dye in Aqueous Phase by Algae *Spirogyra species*, *Int. J. Environ Pollut.*, 21, 3, 211–222.
- Venkata Mohan, S., Ramanaiah, S.V., Rajkumar, B. And Sarma P.N. (2007). Removal of Fluoride From Aqueous Phase by Biosorption Onto Algal Biosorbent *Spirogyra sp. IO2*: Sorption Mechanism Elucidation, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 465–474.
- Venkata Mohan, S., Ramanaiah, S.V. and Sarma P.N. (2008). Biosorption of Direct Azo Dye From Aqueous Phase Onto *Spirogyra sp. IO2*: Evaluation of Kinetics and Mechanistic Aspects, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 61–69.
- Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.D. and Schwuger, M.J. (2000). Adsorption of Polyelectrolytes Onto Oxides the Influence of Ionic Strength, Molar Mass and Ca^{+2} Ions, *Coll. Surf. A*, 163, 45–53.
- Vianna, L.N.L., Andrade, M.C. and Nicoli, J.R. (2000). Screening of Waste Biomass From *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae* and *Bacillus lentus* Fermentations for Removal of Cu, Zn and Cd by Biosorption, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 16, 437–40.
- Vieiral, R.H.S.F. and Volesky, B. (2000). Biosorption: A Solution to Pollution, *International Microbiol.*, 3,17–24.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan, M. (2005a). Batch and column of Copper From Aqueous Solution Using a Brown Marine Alga *Turbinaria ornata*, *Chemical Engineering Journal*, 106, 177-184.

- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan, M. (2005b). Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva reticulata* in a Packed Column, *Chemosphere*, 60, 419–426.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. and Velan, M. (2006). Biosorption of Copper(II) and Cobalt(II) From Aqueous Solutions by Crab Shell Particles, *Biores. Technol.*, 97, 1411–9.
- Vijayaraghavan, K. (2008). Biosorption of Nickel From Synthetic and Electroplating Industrial Solutions Using a Green Marine Algae *Ulva reticulata*, *Clean*, 36, 299–305.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
- Vinitnantharat, S., Kositchaiyong, S. and Chiarakorn, S. (2010). Removal of Fluoride in Aqueous Solution by Adsorption on Acid Activated Water Treatment Sludge, *Applied Surface Science*, 256, 5458–5462
- Volesky, B. (1987). Biosorbents for Metal Recovery, *TIBTECH.*, 5, 96–101.
- Volesky, B. (1990a). Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption, In: Volesky, B. (Ed.), *Bioabsorbents and Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL.
- Volesky, B. (1990b). Biosorption by Fungal Biomass. In: Volesky B, editor. *Biosorption of Heavy Metals*, Florida: CRC press; 140–71.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of Metal-Bearing Effluents Biosorption for the Next Century, *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
- Volesky, B. (2003). Sorption and Biosorption, BV Sorbex Inc., Montreal, St. Lambert, Quebec, Canada.
- Volesky, B., Weber, J. and Park, J.M. (2003). Continuous-Flow Metal Biosorption in a Regenerable *Sargassum* Column, *Water Res.*, 37, 297–306.
- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of Heavy Metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A Review, *Biotechnology Advances*, 24, 427–451.
- Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q.B. and Yu, H.Q. (2006). Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Dye Biosorption by Anaerobic Sludge, *Sep. Purif. Technol.*, 50, 1–7.
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–60.
- Weber, J.R. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, USA.
- Weng, C.H. (2002). Treatment of Metal Industrial Wastewater by Fly ash and Cement Fixation, *J. Environ. Eng. ASCE*, 128 (8), 716–722.
- Wilde, E.W. and Benemann, J.R. (1993). Bioremoval of Heavy metals by the Use of Microalgae, *Biotechnol. Adv.*, 11, 781–812.
- Wilén, B.M., Jin, B. and Lant, P., (2003), The Influence of Key Chemical Constituents in Activated Sludge on Surface and Flocculating Properties, *Water Research*, 37 (9), 2127–2139.
- Williams, C.J. and Edyvean, R.G.J. (1997). Ion Exchange in Nickel Biosorption by Seaweed Materials, *Biotechnol. Prog.*, 13, 424–428.
- Willmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G. (1998). The Biotechnology Approach to Colour Removal From Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- Wu, J., and Wang, T. (2001). Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35, 4, 1093-1099.

- Wu, C. H. (2007). Studies of Equilibrium and Thermodynamics of the Adsorption Cu^{+2} Onto As-Produced and Modified Carbon Nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 338-346.
- Xuejiang, W., Ling, C., Siqing, X., Jianfu, Z., Chovelon, J. M. and Renault, J. (2006). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) From Aqueous Solutions by Dried Sludge, *Minerals Engineering*, 19, 968-971.
- Yan, G. and Viraraghavan, T. (2000). Effect of Pretreatment on the Bioadsorption of Heavy Metals on *Mucor rouxii*, *Water SA.*, 26, 119–123.
- Yan, G. and Viraraghavan, T. (2001). Heavy Metal Removal in a Biosorption Column by Immobilized *M. rouxii* Biomass, *Biores. Technol.*, 78, 243-249.
- Yan, C., Li, G., Xue, P., Wei, Q. and Li, Q. (2010). Competitive Effect of Cu(II) and Zn(II) on the Biosorption of Lead(II) by *Myriophyllum spicatum*, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 721–728.
- Yang, J. and Volesky, B. (1999). Modeling the Uranium-Proton Ion Exchange in Biosorption, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4079–85.
- Yazıcı, H., Kılıç, M. and Solak, M. (2008). Biosorption of Copper(II) by *Marrubium globosum* sub sp. *Globosum* Leaves Powder: Effect of Chemical Pretreatment, *Journal of Hazardous Materials* 151, 669–675.
- Yoon, Y. H and Nelson, J.H. (1984). Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45, 509.
- Youssef, A.M. El-Nabarawy, T.H. and Samra, S.E. (2004). Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons: 1. Sorption of Cadmium(II) Ions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 235, 153–163.
- Yu, J.X., Tong, M., Sun, X.M. and Li, B.H. (2009). Enhanced and Selective Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by EDTA-Modified Biomass of Baker's Yeast, *Bioresour. Technol.*, 99, 2588–2593.
- Yu, J.X., Chi, R.A., Su, X.Z., He, Z.Y., Qi, Y.F. and Zhang, Y.F. (2010). Desorption Behavior of Methylene Blue on Pyromellitic Dianhydride Modified Biosorbent by a Novel Eluent: Acid TiO_2 Hydrosol, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 222–227.
- Zafar, M.N., Nadeem, R. and Hanif, M.A. (2007). Biosorption of Nickel From Protonated Rice Bran, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 478–485.
- Zepp, R.G. (1992). Hydroxyl Radical Formation In Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron(II) With Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Trans II, Environ. Sci Technol.*, 26, 313-319.
- Zeroual, Y., Kim, B.S., Kim, C.S., Blaghen, M. and Lee, K.M. (2006). Biosorption of Bromophenol Blue From Aqueous Solutions by *Rhizopus stolonifer* Biomass, *Water Air Soil Pollut.*, 177, 135–46.
- Zhang, Y., Fan, C., Meng, Q., Diao, Z., Dong, L., Peng, X., Ma, S. and Zhou, Q. (2009). Biosorption of Pb(II) by *Saccharomyces cerevisiae* in Static and Dynamic Adsorption Tests, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83, 708–712.
- Zhang, Y., Liu, W., Xu, M., Zheng, F. and Zhao, M. (2010). Study of the Mechanisms of Cu(II) Biosorption by Ethanol/Caustic-Pretreated Baker's Yeast Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 1085–1093.
- Zhao, M. and Duncan, J.R. (1997). Use of Formaldehyde Cross-Linked *Saccharomyces cerevisiae* in Column Bioreactors for Removal of Metals From Aqueous Solutions, *Biotechnol. Lett.*, 19, 953–5.

- Zhao, M., Duncan, R. and Van Hile, R.P. (1999). Removal and Recovery of Zinc From Solution and Electroplating Effluent Using *Azolla filiculoides*, *Water Res.*, 33, 1516–22.
- Zhou, J.L. and Banks, C.J. (1993). Mechanism of Humic Acid Colour Removal From Natural Waters by Fungal Biomass Biosorption, *Chemosphere*, 27, 607-620.
- Zhou, J.L., Huang, P.L. and Lin, R.G. (1998). Sorption and Desorption of Cu(II) and Cd(II) by Macroalgae and Microalgae, *Environ. Pollut.*, 101, 67–75.
- <http://aof.anadolu.edu.tr>
- <http://homepage.uludag.edu.tr>
- <http://istanbul.edu.tr/fen/notlar/1260108301.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Ülker Aslı GÜLER
Doğum Yeri ve Tarihi	Dikili, 12/08/1977
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	asli.atay@cumhuriyet.edu.tr

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Dikili Lisesi, 1994
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 1999
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2002
Doktora	Cumhuriyet Üniversitesi, 2010

İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma görevlisi, 2004-

EKLER

EK 1: Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları*			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal parametreler				
1. Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3. Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	8	6	3	< 3
4. Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5. Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400 ^b	> 400
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁻² /L)	200	200	400	> 400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
10. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13. Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1. KOI (mg/L)	25	50	70	> 70
2. BOI (mg/L)	4	8	20	> 20
3. Organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4. Toplam Kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
5. Emülsifiye yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9. Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri^d				
1. Civa (µg Hg/L)	0.1	0.5	2	> 2
2. Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	> 10
3. Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	> 50
4. Arsenik (µg As/L)	20	50	100	> 100
5. Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	> 200
6. Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	> 200
7. Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	-	20	50	> 50
8. Kobalt (µg Co/L)	10	20	200	> 200
9. Nikel (µg Ni/L)	20	50	200	> 200
10. Çinko (µg Zn/L)	200	500	2000	> 2000
11. Siyanür (toplam) (µg CN/L)	10	50	100	> 100
12. Florür (µg F ⁻ /L)	1000	1500	2000	> 2000
13. Serbest klor (µg Cl ₂ /L)	10	10	50	> 50
14. Sülfür (µg S ⁼ /L)	2	2	10	> 10
15. Demir (µg Fe/L)	300	1000	5000	> 5000
16. Mangan (µg Mn/L)	100	500	3000	> 3000
17. Bor (µg B/L)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18. Selenyum (µg Se/L)	10	10	20	> 20
19. Baryum (µg Ba/L)	1000	2000	2000	> 2000
20. Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1
21. Radyoaktivite (pCi/L)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyolojik parametreler				
1. Fekal koliform (EMS/100 ml)	10	200	2000	> 2000
2. Toplam koliform (EMS/100 ml)	100	20000	100000	> 100000

*I: İçme ve kull. suyu; II: Yüzme, balıkçılık ve rekreasyon suları; III: End., tarım ve balıkçılıkta kullanılan sular; IV: Soğutma suyu

**EK 2: Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar
(Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)**

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
PH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) (mg/L)	4000	600
SO ₄ ⁼ (Sülfat) (mg/L)	1000	1000
Toplam Sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- ^(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- ^(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN ⁻) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadminyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/L)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

EK 3: Literatürde gerçekleştirilmiş ağır metal biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997)

Metal	Biyosorbent Metal ^a	Q _{max} (mg/g)	İşletme Şartları			
			pH	T (°C)	C ₀	Biyomas (g/L)
Krom ⁺³	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	10.6	5.5	30	0.5-52 (i)	3.5
Krom ⁺³	<i>Halimeda opuntia</i> (4)	40	4.1	26	n.a. ^d	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Aktif çamur bakterileri</i> (1)	24	1	25	15-200(e)	0.5
Krom ⁺⁶	<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	3	2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	4.5	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	3	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	3.5	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Krom ⁺⁶	<i>Clodophara crispata</i> (4)	3	1-2	25	25-400(i)	n.a.
Kobalt	<i>Arthrobacter simplex</i> (1)	11	6.5	30	2.5(i)	0.15
Kobalt	<i>Pseudomonas saccharophilia</i> (1)	11	6.5	30	2.5(i)	0.15
Kobalt	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	1.2	5.8	30	0.6-60(i)	3.5
Kobalt	<i>Aspergillus niger</i> (2)	96	4-5	23	8.5-1000(i)	n.a.
Kobalt	<i>Aspergillus niger</i> (2)	2.4	6.5	30	2.5(i)	0.15
Kobalt	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	2.9	6.5	30	2.5(i)	0.15
Kobalt	<i>Saccaromyces cerevisiae</i> (3)	5.8	6.5	30	2.5(i)	0.15
Kobalt	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	156	4-5	23	8.5-1000(i)	n.a.
Nikel	<i>Aktif çamur bakterileri</i> (1)	37	5	25	15-20(i)	0.5
Nikel	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	6	n.a.	22	0-12(i)	0.28
Nikel	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	0.8	5.9	30	06-60(i)	3.5
Nikel	<i>Arthrobacter sp</i> (1)	13	5-5.5	30	150(e)	1.4
Nikel	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	18.7	6-7	n.a.	10-600(i)	3
Nikel	<i>Fucus vesiculosus</i> (4)	17	3.5	25	200(e)	n.a.
Nikel	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	70	6	25	200(e)	n.a.
Bakır	<i>Aktif çamur bakterileri</i> (1)	50	5	25	15-200(e)	0.5
Bakır	<i>Zooglea ramigera</i> (1)	270	5.5	n.a.	0-500 (e)	0.83
Bakır	<i>Zooglea ramigera</i> (1)	29	4	25	25-125(i)	n.a.
Bakır	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	25.4	n.a.	22	0-13(i)	0.28
Bakır	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	9	5.5	30	0.6-65(i)	3.5
Bakır	<i>Arthropacter sp</i> (1)	148	3.5-6	30	180(e)	0.4
Bakır	<i>Cladosporium lesinae</i> (2)	16	5.5	25	1-320(i)	1
Bakır	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	3	5.5	25	10-50(e)	6.5
Bakır	<i>Aureobasidium pullulans</i> (2)	6	5.5	25	1-320(i)	1
Bakır	<i>Melanin of Aureobasidium pullulans</i>	9	5.5	25	1-320(i)	1
Bakır	<i>Melanin of Cladosporium lesinae</i>	25.4	5.5	25	1-320(i)	1

EK 3: Literatürde gerçekleştirilmiş ağır metal biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997) (devam)

Bakır	<i>Aspergillus niger</i> (2)	4	5	n.a	5-100(e)	n.a
Bakır	<i>Ganoderma lucidum</i> (2)	24	5	n.a	5-50(e)	n.a
Bakır	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	9.5	5.5	25	06-25(i)	n.a
Bakır	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	0.4	4	25	3.2(i)	2
Bakır	<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	42.9	4	25	10-260(i)	n.a
Çinko	<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	8	n.a	22	0-13(i)	0.28
Çinko	<i>Stereomyces noursei</i> (1)	1.6	5.8	30	0.6-65(i)	3.5
Çinko	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	13.5	6-7	n.a	10-600(i)	3
Çinko	<i>Rhizopus nigricans</i> (2)	14	n.a	n.a	5-200(e)	n.a
Çinko	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	17	n.a	n.a	5-200(e)	n.a
Çinko	<i>Aktif çamur</i>	1.38	6-8	20	25-450(i)	0.38
Kadmiyum	<i>Alcaligenes sp.</i> (1)	10	4-8	25	10(i)	0.38
Kadmiyum	<i>Arthrobacter globiformis</i> (1)	0.2	7	20	1(i)	0.6
Kadmiyum	<i>Arthrobacter viscosus</i> (1)	1.4	7	20	1(i)	0.6
Kadmiyum	<i>Exopolisaccarides of Arthrobacter viscosus</i>	3.3	7	20	1(i)	0.6
Kadmiyum	<i>Gram pozitive bacteria</i> (1)	18.5	6.6	30	10(i)	0.2
Kadmiyum	<i>Gram negative bacteria</i> (1)	13.5	6.6	30	10(i)	0.2
Kadmiyum	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	3.4	6	30	1-110(i)	3.5
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	26.8	6-7	n.a ^d	10-600(e)	3
Kadmiyum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	25	3.5	26	10-400(e)	n.a
Kadmiyum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	1	5	25	5.6(i)	2
Kadmiyum	<i>Sargassum natans</i> (4)	115	3.5	26	10-400(e)	n.a
Kadmiyum	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	195	4.9	26	10-600(e)	2-5
Kadmiyum	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	125	3.5	26	10-600(e)	2-5
Gümüş	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	38.6	6	30	1-100(i)	3.5
Altın	<i>Aspergillus niger</i> (2)	200	2.5	23	8.5-1000(i)	n.a
Altın	<i>Sargassum natans</i> (4)	420	2.5	23	8.5-1000(i)	n.a
Kurşun	<i>Streptomyces noursei</i> (1)	36.5	6.1	30	2-207(i)	3.5
Kurşun	<i>Arthrobacter sp.</i> (1)	130	5-5.5	30	250(e)	1.4
Kurşun	<i>Penicillium digitatum</i> (2)	5.5	5.5	25	10-50(e)	6.5
Kurşun	<i>Penicillium chrysogenum</i> (2)	116	4.5	23	2-20(e)	n.a
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	75	3.5	26	10-300(e)	n.a
Kurşun	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	55.6	5-7	n.a	10-600(i)	3
Kurşun	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	2.7	5	25	10.4(i)	2
Kurşun	<i>Sargassum natans</i> (4)	310	3.5	26	10-300(e)	n.a
Kurşun	<i>Ascophyllum nodosum</i> (4)	280	6	25	200(e)	n.a
Toryum	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (1)	15	4.5	23	30-1000(i)	n.a

EK 3: Literatürde gerçekleştirilmiş ağır metal biyosorpsiyon çalışmaları (Veglio ve Beolchini, 1997) (devam)

Toryum	<i>Saccharomyces niveus</i> (1)	34	4-5	23	30-1000(i)	n.a
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	22	2-5	23	30-1000(i)	n.a
Toryum	<i>Aspergillus niger</i> (2)	162	0-1	25	100-700(e)	0.3-9
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	185	2-5	23	30-1000(i)	n.a
Toryum	<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	116	0-1	25	50-1000(i)	n.a
Toryum	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (3)	116	0-1	25	30-1000(i)	n.a
Uranyum	<i>Streptomyces niveus</i> (1)	40	4-5	23	100-700(e)	0.8-24

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

EK 4: Literatürde gerçekleştirilmiş boya biyosorpsiyon çalışmaları (Fu ve Viraraghavan, 2001; Kertmen, 2006)

Biyosorbent	Boya ve Derişimi	Biyosorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
<i>Aspergillus niger</i>	Basic Blue 9 (50mg/L)	10.49-18.54
<i>Aspergillus niger</i>	Acid Blue 29 (50mg/L)	1.44-13.82
<i>Aspergillus niger</i>	Reactive Brilliant Red (250 mg/L)	14.2
<i>Botrytis cinerea</i>	Reactive Blue 19, atık boya	42
<i>Cryptococcuss heveanensi</i> (yeast)	Reactive Black 5, atık boya	76
<i>Cryptococcuss heveanensi</i> (yeast)	Sulfur Black 1, atık boya	360
<i>Cryptococcuss heveanensi</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	23
<i>Candida rugosa</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	8
<i>Candida rugosa</i> (yeast)	Sulfur Black 1, atık boya	407
<i>Dekkera bruxellensis</i> (yeast)	Reactive Black 5, atık boya	36
<i>Dekkera bruxellensis</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	19
<i>Dekkera bruxellensis</i> (yeast)	Sulfur Black 1, atık boya	589
<i>Endothiella aggregata</i>	Reactive Black 5, atık boya	44
<i>Endothiella aggregata</i>	Reactive Blue 19, atık boya	4
<i>Endothiella aggregata</i>	Sulfur Black 1, atık boya	307
<i>Fomitopsis carnea</i>	Basic Violet 16 (50mg/L)	503.1
<i>Fomitopsis carnea</i>	Basic Blue 1 (50mg/L)	545.2
<i>Fomitopsis carnea</i>	Basic Red 18 (50mg/L)	643.9
<i>Geotrichum fici</i>	Reactive Black 5, atık boya	45
<i>Geotrichum fici</i>	Reactive Blue 19, atık boya	17
<i>Geotrichum fici</i>	Sulfur Black 1, atık boya	37
<i>Kluyveromyce waltii</i> (yeast)	Reactive Black 5, atık boya	72
<i>Kluyveromyce waltii</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	14
<i>Laminaria digitata</i>	Reactive Brilliant Red (250 mg/L)	20.5

EK 4: Literatürde gerçekleştirilmiş boya biyosorpsiyon çalışmaları (Fu ve Viraraghavan, 2001; Kertmen, 2006) (devam)

<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Congo Red (500mg/L)	90*
<i>Pichia carsonii</i> (yeast)	Reactive Black 5, atık boya	32
<i>Pichia carsonii</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	5
<i>Pichia carsonii</i> (yeast)	Sulfur Black 1, atık boya	549
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Humic Acid	NR
<i>Rhizopus oryzae</i> (26668)	Reactive Brilliant Red (250 mg/L)	102.6
<i>Rhizopus oryzae</i> (57412)	Reactive Brilliant Red (250 mg/L)	37.2
<i>Rhizopus oryzae</i>	Reactive Black 5, atık boya	452
<i>Rhizopus oryzae</i>	Sulfur Black 1, atık boya	3008
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (yeast)	Reactive Blue 19, atık boya	69
<i>Tremella fuciformis</i>	Reactive Black 5, atık boya	79
<i>Tremella fuciformis</i>	Reactive Blue 19, atık boya	35
<i>Tremella fuciformis</i>	Sulfur Black 1, atık boya	892
<i>Xeromyces bisporus</i>	Reactive Black 5, atık boya	1
<i>Xeromyces bisporus</i>	Reactive Blue 19, atık boya	60
<i>Xeromyces bisporus</i>	Sulfur Black 1, atık boya	60
<i>Candida</i>	Remazol Brilliant Blue (100mg/L)	98.7*
<i>Ganoderma sp.</i>	Acid Red, atık boya	81-98*
<i>Ganoderma sp.</i>	Orange(II), atık boya	25-91*
<i>Ganoderma sp.</i>	10B (blue), atık boya	58-98*
<i>Sagenomella striatispora</i>	Atık boya	74*
<i>Aspergillus niger</i>	Atık boya	10-25*
<i>Aspergillus foetidus</i>	Atık boya	90-95*
<i>Aspergillus niger</i>	Basic Blue 9	13.71
<i>Aspergillus niger</i>	Acid Blue 29	17.55
<i>Aspergillus niger</i>	Congo Red	14.72
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cibacron Brilliant Red	70*
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Remazol Brilliant Blue R	85*
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Remazol Brilliant Orange 3R	96*
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Black B	88.5
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Blue	84.6
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Remazol Red RB	48.8
<i>Candida quilliermendi</i>	Remazol Brilliant Blue R (100mg/L)	102
<i>Candida quilliermendi</i>	Remazol Brilliant Blue R (300mg/L)	152
<i>Candida utilis</i>	Remazol Brilliant Blue R (100mg/L)	90
<i>Candida utilis</i>	Remazol Brilliant Blue R (300mg/L)	113
<i>Candida tropicalis</i>	Remazol Brilliant Blue R (100mg/L)	89

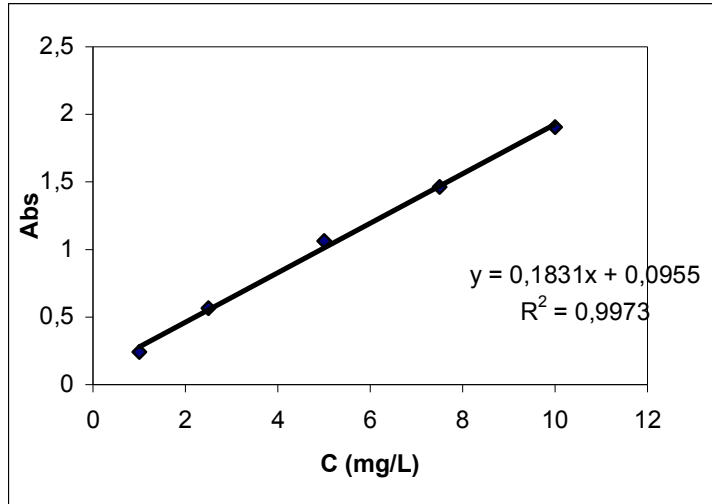
EK 4: Literatürde gerçekleştirilmiş boya biyosorpsiyon çalışmaları (Fu ve Viraraghavan, 2001; Kertmen, 2006) (devam)

<i>Candida tropicalis</i>	Remazol Brillant Blue R (400mg/L)	101
<i>Candida lipolytica</i>	Remazol Brillant Blue R (100mg/L)	169
<i>Candida lipolytica</i>	Remazol Brillant Blue R (400mg/L)	180
Aktif Çamur	Levafix Rot	90*
Aktif Çamur	Levafix Brillant Blue	>95*
Aktif Çamur	Direkt Yellow 12	>95*
Aktif Çamur	Levafix Red	>95*
Aktif Çamur	Everzol Orange	>95*
Aktif Çamur	Direkt Red 28	>95*
<i>Phenerochaeta chrysosporium</i> (küf mantarı)	Reaktif Blue 4 (600mg/L)	132
<i>Phenerochaeta chrysosporium</i> (küf mantarı)	Reaktif Blue 4 (600mg/L)	156.9

*% boya giderimi

Ek 5: Metilen Blue Boyar Madde Tayini

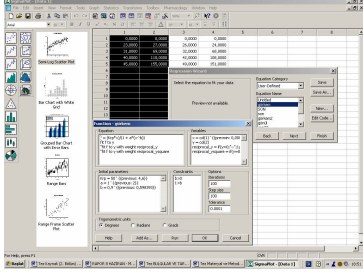
Metilen Blue derişimi doğrudan ya da seyreltilerek hazırlanmış çözeltilerin spektrofotometrik olarak 663 nm’de absorbans değerlerinin okunmasıyla bulunmuştur. Şekil E 1.1’de Metilen Blue boyar maddesi için kullanılan çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil E 1.1 Metilen Blue boyar maddesinin spektrofotometrik çalışma grafiği

EK 6: Sigma Plot 8.0 Programının Özellikleri

Sigma Plot 8.0 eğitim amaçlı kullanılan, bilimsel bir çok araştırmada kullanılmakta olan detaylı hesaplama sistemidir. Cebirsel denklemleri çözen, doğrusal denklemleri çözen, çoklu-doğrusal ve doğrusal olmayan regrasyon hesapları yapan, belirtilen verilerle ilgili tüm bilimsel grafikleri çizilebilmeyi sağlayan bir programdır (Şekil E 1.2).



Şekil E 1.2 Sigma Plot 8.0 programının örnek ekran görüntüsü

EK 7: Biyosorbentlerin R_L Değerleri

Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ, İAÇ, *S. cerevisiae*, DİM, *Spirogyra sp.* ve *Ş.Alg'*e biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri Çizelge E 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6'da sunulmuştur.

Çizelge E 1.1 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.808
50	0.678
75	0.584
100	0.513
150	0.412
200	0.345
250	0.300
300	0.297
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.355
50	0.275
75	0.155
100	0.121
150	0.084
200	0.064
250	0.052
300	0.044
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.171
50	0.093
75	0.064
100	0.049
150	0.033
200	0.025
250	0.020
300	0.017

Çizelge E 1.2 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin İAÇ'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.435
50	0.277
75	0.204
100	0.161
150	0.113
200	0.087
250	0.071
300	0.060
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.342
50	0.206
75	0.148
100	0.115
150	0.080
200	0.060
250	0.049
300	0.041
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.029
50	0.015
75	0.009
100	0.007
150	0.004
200	0.003
250	0.003
300	0.003

E 1.3 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *S. cerevisiae*'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.784
50	0.645
75	0.547
100	0.476
150	0.377
200	0.313
250	0.267
300	0.233
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.755
50	0.606
75	0.506
100	0.434
150	0.339
200	0.278
250	0.235
300	0.204
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.597
50	0.426
75	0.331
100	0.270
150	0.198
200	0.156
250	0.129
300	0.110

Çizelge E 1.4 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin DİM'e biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.43
50	0.27
75	0.20
100	0.16
150	0.11
200	0.09
250	0.07
300	0.06
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.23
50	0.13
75	0.09
100	0.07
150	0.05
200	0.04
250	0.03
300	0.02
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0,26
50	0,15
75	0,10
100	0,08
150	0,06
200	0,04
250	0,03
300	0,03

Çizelge E 1.5 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin *Spirogyra sp.*'ye biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.482
50	0.318
75	0.237
100	0.189
150	0.134
200	0.104
250	0.085
300	0.072
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.714
50	0.556
75	0.455
100	0.385
150	0.294
200	0.238
250	0.200
300	0.172
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.488
50	0.323
75	0.241
100	0.192
150	0.137
200	0.106
250	0.087
300	0.074

Çizelge E 1.6 Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile MB boyar maddesinin Ş.Alg'e biyosorpsiyonunda bulunan R_L değerleri

Cu(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	R_L Değerleri
25	0.381
50	0.235
75	0.170
100	0.133
150	0.093
200	0.071
250	0.058
300	0.049
Ni(II)'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.816
50	0.690
75	0.597
100	0.526
150	0.426
200	0.357
250	0.308
300	0.270
MB'nin başlangıç derişimleri (mg/L)	
25	0.520
50	0.351
75	0.265
100	0.213
150	0.153
200	0.119
250	0.098
300	0.083