

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BOY GRUPLARINDA
FİTOPLANKTONİK ORGANİZMALAR
KULLANILARAK ATIKSULARDAN Cr⁺⁶
BİYOSORPSİYONU**

SELAY AKSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BOY GRUPLARINDA
FİTOPLANKTONİK ORGANİZMALAR
KULLANILARAK ATIKSULARDAN Cr⁺⁶
BİYOSORPSİYONU**

SELAY AKSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Güleda ENGİN

GEBZE
2008



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/01/2008 tarih ve 2008/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/02/2008 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selay AKSOY'un tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Güleda ENGİN

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tezin Başlığı: Farklı Boy Gruplarında Fitoplanktonik Organizmalar Kullanılarak Atıksulardan Cr⁺⁶ Biyosorpsiyonu

Yazar Adı: Selay AKSOY

Son yıllarda artan çevre kirliliği ile birlikte su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Krom pek çok endüstri dalında kullanıldığı ve endüstriyel deşarjlar ile çevreye karıştığı için halk sağlığı ve su kirliliği kontrolü bakımından dikkat edilmesi gereken metallerin başında gelmektedir. Kromun giderimi için birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda ağır metal içeren atıksuların antımında biyolojik yöntemler; etkili, pratik ve ekonomik olmaları nedeniyle diğer fiziksel-kimyasal antım yöntemlerine tercih edilmekte ve bilimsel araştırmalar bu yönde ağırlık kazanmaktadır. Cr⁺³ ve Cr⁺⁶, nın gıda ve havaya göre, su ortamında bulunma potansiyelinin daha fazla olmasından dolayı bu tez çalışmasında Cr⁺⁶, nın su ortamından uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada *Chlorella elipsoide* ve *Spirulina platensis* organizmaları kullanılarak, atıksulardan Cr⁺⁶ metalinin biyosorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Cr⁺⁶, *Spirulina platensis*, *Chlorella elipsoide*.

SUMMARY

Thesis Title: Biosorption of Chromium (VI) from Wastewater by Using Different Sized Groups of Phytoplanktonic Organisms

Author Name: Selay AKSOY

In recent years the control of water pollution has become very important with increasing environmental pollution. Chrome is used in many branches of industry and it interferes with environment by industrial discharges. Therefore it comes first among the other important metals from point of view of public health and controlling water pollution. Many physical, chemical and biological processes are used for removal of chrome. Nowadays biological processes, which are used for purification of waste water containing heavy metal, are very effective, practical and economical. For this reason biological processes are preferred to the other physical chemical purification processes and nevertheless scientific researches gain importance in this way. In this study it's aimed to remove Chromium (VI) from aqueous solution due to potential of existing for Chromium (III) and Chromium (VI) in aqueous solution is much more than food and the air. In this study it is aimed to remove Chromium (VI) metal from waste water by biosorption process using *Chlorella elipsoide* and *Spirulina platensis* organisms.

Key Words: Biosorption, Cr⁺⁶, *Chlorella elipsoide*, *Spirulina platensis*

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Güleda ENGİN'e yürekten teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ndeki çalışmalarım süresince bana her tür kolaylığı sağlayan GYTE-Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU Başkanlığında tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım ve tezimin yazımı esnasında her türlü yardım ve desteklerini benden esirgemeyen Ayşegül MORGÜL ve Arş. Gör. Kaan YETİLMEZSOY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Saygılarımla
Selay AKSOY

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. KROMLU ATIKSULAR VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2. Ağır Metaller ve Krom Metalinin Kaynakları	4
2.3. Kromun Doğada Bulunan Formları	5
2.4. Kromun Endüstride Kullanımı	5
2.5. Kromun Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	7
2.6. Kromlu Atıksuların Arıtım Yöntemleri	9
3. METAL GİDERİMİNDE BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ	11
3.1. Biyosorpsiyonun Mekanizması ve Özellikleri	12
3.2. Metal Biyosorpsiyonunun Moleküler Temeli	14
3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
3.4. Biyosorpsiyon Dengesi	21
3.4.1. Langmuir İzotermi	22
3.4.2. Freundlich İzotermi	23
3.4.3. Temkin İzotermi	24
3.5. Biyosorpsiyon Kinetiği	26
3.5.1. Lagergren Kinetik Modeli	27
3.5.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	27
3.5.3. Elovich Kinetik Modeli	28

3.6. Biyosorbent Maddeler	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMA METODU	32
4.1. Materyal	32
4.2. Deney Düzenegi	33
4.3. Deneysel İşlem	34
4.3.1. Krom Çözeltilerinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	34
4.3.2. Kinetik Deneyleri	35
4.3.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	35
4.3.4. İzoterm Deneyleri	36
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	37
5.1. Kinetik Deneyleri	37
5.1.1. Lagergren Kinetik Model	39
5.1.2. Elovich Kinetik Model	40
5.1.3. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model	41
5.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	43
5.2.1. pH	43
5.2.2. Sıcaklık	44
5.2.3. Başlangıç Biyosorbent Miktarı	45
5.2.4. Karıştırma Hızı	46
5.3. İzoterm Deneyleri	48
5.3.1. Langmuir İzotermi	48
5.3.2. Freundlich İzotermi	49
5.3.3. Temkin İzotermi	50
5.4. Termodinamik Parametrelerin Hesapları	52
6. DEĞERLENDİRME	54
7. KAYNAKLAR	56
8. ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Birim

DSİ: Devlet Su İşleri	
MTA: Maden Etüt ve Arama Dairesi	
WHO: Dünya Sağlık Örgütü	
R_R : Krom Giderim Verimi	%
t: Zaman	dk.
T: Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$, K
λ : Dalga Boyu	nm
m: Biyosorbent Miktarı	mg, gr
qe: Biyosorpsiyon Kapasitesi	$\mu\text{g/g}$, mg/g
qt: t Anında Adsorplanan Madde Konsantrasyonu	mg/g
C_0 : Başlangıç Krom Konsantrasyonu	$\mu\text{g/L}$, mg/L
C_e : Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Madde Konsantrasyonu	$\mu\text{g/L}$, mg/L
K.H: Karıştırma Hızı	rpm
K_{ad} : Lagergren Kinetik Model Hız sabiti	dk^{-1}
k: 2. Mertebeden Kinetik Model Hız Sabiti	g/mg.dk
α : Elovich Kinetik Model Adsorpsiyon Hız Sabiti	mg/g.dk
β : Elovich Kinetik Model Desorpsiyon Sabiti	g /mg
Q° : Adsorpsiyon Kapasitesi	mg/g
b: Adsorpsiyon Enerjisi	L/mol
n: Adsorpsiyon Şiddetinin Ölçüsü	
R: Gaz Sabiti	J/mol K
a_T : Toth Sabiti	L/g
ΔG° : Standart Serbest Enerji	kJ/mol
ΔH : Reaksiyonun Entalpi Değişimi	kJ/mol
ΔS : Entropi Değişimi	kJ/mol/K

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kromun Değişik Endüstri Dallarında Kullanımı	6
2.2. Türkiye Krom Rezervlerinin Bölgelere Göre Dağılım Oranları	7
2.3. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınimleri	7
2.4. Krom Bileşiklerinin Genel Olarak Canlı Bünyesine Alınması ve Birikme Yolları	8
3.1. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu	12
3.2. Metal ile Mikroorganizma Arasındaki Etkileşim Mekanizmaları	14
3.3. Langmuir İzoterminin Grafikselsel Gösterimi	23
3.4. Freundlich İzoterminin Grafikselsel Görünümü	24
4.1. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Sistemi	33
4.2. Cr ⁺⁶ İçin Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi	34
5.1. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları (Co=1000 µg/L, T=25 ⁰ C, K.H=250 rpm, pH=6.43 Orijinal, m=0,1 gr)	37
5.2. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları (Co=5000 µg/L, T=25 ⁰ C, K.H=250 rpm, pH=6.43 Orijinal, m=0,1 gr)	38
5.3. Lagergren Kinetik Model (Co=1000 µg/L)	39
5.4. Lagergren Kinetik Model (Co=5000 µg/L)	39
5.5. Elovich Kinetik Model (Co=1000 µg/L)	40
5.6. Elovich Kinetik Model (Co=5000 µg/L)	40
5.7. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model (Co=1000 µg/L)	41
5.8. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model (Co=5000 µg/L)	41
5.9. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine pH'nın Etkisi (Co=2000 µg/L, T=25 ⁰ C, K.H=250 rpm, m=0,1 gr)	44
5.10. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi (Co=2000 µg/L, K.H=250 rpm, pH=Orijinal, m=0,1 gr)	45
5.11. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Biyosorbent Miktarının Etkisi (Co=2000 µg/L, T=25 ⁰ C, K.H=250 rpm, pH=Orijinal)	46

5.12. Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Karıştırma Hızının Etkisi (Co=2000 µg/L, T=25 ⁰ C, pH=Oriijinal, m=0,1 gr)	47
5.13. Langmuir İzotermi	48
5.14. Langmuir İzoterminin Doğrusal Gösterimi	49
5.15. Freundlich İzoterminin Doğrusal Gösterimi	49
5.16. Temkin İzotermi Doğrusal Gösterimi	50
5.17. Termodinamik Parametreleri	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri	4
3.1. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasiteleri	20
3.2. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyonundaki İzoterm Sabitleri	26
3.3. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr ⁺⁶ Biyosorpsiyonundaki Kinetik Model Katsayıları	30
3.4. Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılan Organizmalar	31
5.1. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri (Co=1000 µg/L)	42
5.2. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri (Co=5000 µg/L)	42
5.3. Kullanılan İzoterm Sabitlerinin Değerleri	51
5.4 Termodinamik Parametre Hesapları	53

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Çevre kirliliği ve sebep olduğu zararların azaltılması uzun zamandır çalışılan konuların başında gelmektedir. Ülke sanayimizin de mevcut su kaynaklarını kirletmesi zaten bulunan susuzluk sorununu iyice artırmış ve son yıllarda ülkemiz için en büyük sorunlardan biri haline getirmiştir. Çevre kirliliğinin artmasına ve ekolojik dengenin bozulmasına en büyük sebeplerden biri atıksularında ağır metal içeren kuruluşların endüstriyel faaliyetleridir. Endüstri kuruluşlarının atıklarındaki çinko (Zn), civa (Hg), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), krom (Cr), gümüş (Ag), kadmiyum (Cd), nikel (Ni) gibi metal iyonları kalıcı etkilerinden dolayı belirli bir sınırı aşınca çevreye toksik etki göstermektedir. Ağır metaller özellikle sucul ortamlarda ayrışmazlar ve insana kadar ulaşabilecek zararlı etkilere sahiptirler.

Bu problemlerin çözümlenmesi için yapılan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına yeni ve değişik ürünler ortaya çıkarırken öte yandan da farklı ve artırımı gereken sıvı ve katı atıklar oluşturmaktadır. Bu atıkların artımında ekonomik ve pratik olacak artım yöntemlerine yönelik çeşitli bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Ağır metal içeren atıksulann artımında biyolojik yöntemler son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler; az enerji ve ekipman ihtiyacı, etkili, pratik ve ekonomik olmaları gibi diğer geleneksel fiziksel-kimyasal artım yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Bu sebeple bilimsel araştırmalar biyolojik artım yöntemleri ağırlıklı olarak devam etmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Krom birçok endüstri dalında kullanılmakta ve endüstriyel deşarjlar ile çevreye karışmaktadır. Çevreye karışan krom halk sağlığına olabilecek zararlı etkilerinden dolayı dikkat edilmesi gereken metallere dendir. Kromun en sıklıkla karşılaşılan kararlı formları Cr^{+3} ve Cr^{+6} 'dır. Bu formlardan Cr^{+6} daha toksik etkiye sahiptir. Bu sebeple Cr^{+6} ve Cr^{+3} 'ün çevre numunelerinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Cr^{+3} ve Cr^{+6} 'nın gıda ve havaya göre, su ortamında bulunma potansiyelinin daha fazla olmasından dolayı yapmış olduğumuz çalışmada krom (Cr^{+6})'nın su ortamından uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Son yıllarda biyosorpsiyon yönteminde mikroorganizmalar ile ağır metallerin arıtımı için birçok çalışma yapılmış ve yüksek ağır metal giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada da *Chlorella elipsiode* ve *Spirulina platensis* fitoplanktonik organizmaları kullanılarak, biyosorpsiyon yöntemiyle sulardan Cr^{+6} metalinin giderimi amaçlanmıştır.

2. KROMLU ATIKSULAR VE ÖZELLİKLERİ

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Krom ve bileşikleri de doğada en çok rastlanılan ağır metallere aittir. Küçük bir miktara kadar insan vücuduna gıdalar, içme suyu, hava yolu gibi yollarla girerler. Ağır metaller, su kaynaklarına ise endüstriyel atıklarla karışabilirler. Ayrıca asit yağmurlarının toprağın bileşimindeki ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin yüzey ve yeraltı sularına ulaşmasıyla da geçerler. Su kaynaklarını kirleten maddelerden olan ağır metaller, çevrede ve canlılarda birikip sağlık sorunlarına sebep olabilirler. Bu yüzden Hg, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu, gibi metaller küçük miktarlarda bile toksik etki yapabileceklerinden ayrıca önemlidirler ve mutlaka sulardan giderilmeleri gerekir.

2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Al, Mg, Fe, gibi yer kabuğunda en fazla bulunan elementler sıralamasında 6. sırada yer alan krom doğada genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur. Doğadaki krom bileşikleri genelde koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir. Alkali kromat ve bikromatlar (sodyum kromat, NaCrO_4 , sodyum di kromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, potasyum di kromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), çeşitli kromsülfatlar ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve kromik asit anhidrit (CrO_3) en çok bilinen krom bileşiklerindedir (Kimbrough et al., 1999).

Krom günümüzde özellikle alaşım (bir metal elementin başka metaller ya da başka elementler ile homojen karışımı) elementi olarak kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu (bir elementin kimyasal reaksiyonda elektron vererek yükseltgenmesi) ve ağaç, kâğıt gibi ürünlerin yanması sonucunda doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda kararlı iken (oksidasyon basamağı kararlı ve yükseltgen özellikte değil) ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri redüklenir (Kahvecioğlu, 2003). Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve yeniden toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Krom, en önemli kaynağı Rusya, Türkiye, İran, Finlandiya gibi ülkelerde bulunan kromit (Chromite, Cr_2O_3)'in alüminyumla indirgenmesinden elde edilir (Kimbrough et al., 1999).

2.3. Kromun Doğada Bulunan Formları

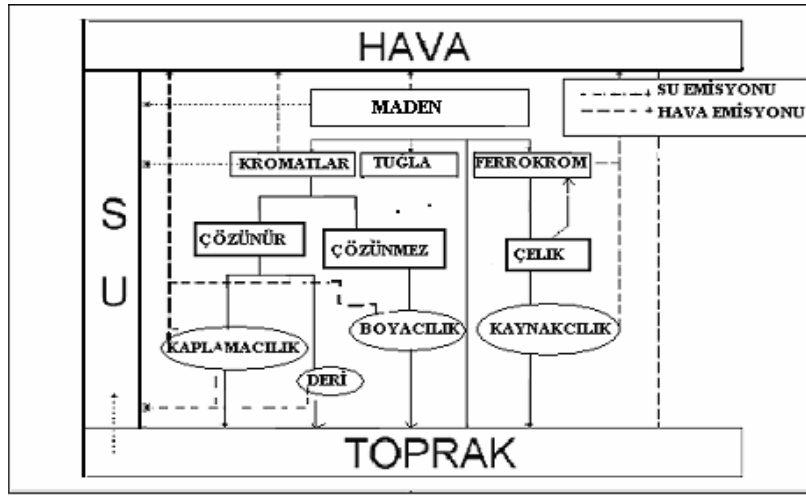
Krom iyonları genellikle +2, +3, ve +6 değerlidir. +3 ve +6 değerlikli krom çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. En kararsız olanı krom +2 değerlikli olanıdır. +3 değerlikli krom tuzlarından klorür ve sülfat suda kolayca çözülürken hidroksit ve karbonat az çözünür. Kromat formlarında ise krom +6 değerliklidir. +6 değerlikli krom indirgen maddeler vasıtasıyla kolayca +3 değerliğine indirgenebilir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Suda kolayca çözünen +6 değerlikli krom tuzları, metal piklaj işlemlerinde, deri endüstrisinde, duvar boyalarının yapısında, kumaş boyalarında, seramiklerde, patlayıcı maddelerde, silah yapımında, cam endüstrisinde, fotoğrafçılıkta ve birçok endüstrinin soğutma sularında korozyon engelleyici olarak kullanılmaktadır. Bu proseslerde kullanılan krom tuzları; yıkama suları, proses sularının boşaltılması, kazalar ve benzer nedenlerle atık sulara karışmaktadır (Rai et al., 1987). Doğal şartlarda kromit ($\text{Fe}^{+2}\text{CrO}_4$), kromatit (CaCrO_4), kalinit (ZnCr_2S_4), eskolit (Cr_2O_3), grimaldit ($\text{Cr}^{+3}\text{O}(\text{OH})$)'de rastlanılan krom minerallerindedir.

Sulardaki Cr^{+6} iyonu farklı iyon formlarında (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonları ortamda daha fazla bulunurken, pH 6'ya yaklaştıkça bikromat (HCrO_4^-) iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH ≥ 6 olan ortamlarda ise Cr^{+6} tamamen kromat (CrO_4^{2-}) iyonu halinde bulunmaktadır (Stasinakis et al., 2003).

2.4. Kromun Endüstride Kullanımı

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri genel olarak metalurji, refraktör madde üretim ve kimya endüstrisidir. Metalurji endüstrisinde krom ile metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesi olan paslanmaz çelik imalatı gerçekleştirilmektedir. Isı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, bir çok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kimbrough et al., 1999).

Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı genel olarak Şekil 2.1’de verilmiştir (Kimbrough et al., 1999).

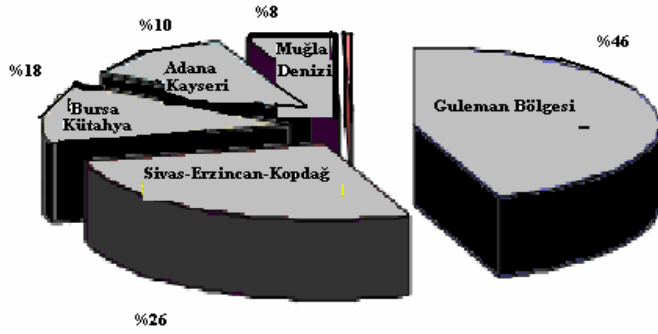


Şekil 2.1. Kromun Değişik Endüstri Dallarında Kullanımı (Kimbrough et al., 1999)

Krom, kimya endüstrisinde de sodyum kromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici kimyasallar ve organik sentetiklerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Krom camların yapısına katılarak onlara zümrüt yeşili rengini verir. Ayrıca yüksek erime sıcaklığı, yeterli ısıl genişleme ve kararlı bir kristal yapıya sahip olduğundan tuğla yapımında da kullanılır.

Krom sahip olduğu yüksek erime noktası (1857°C) sayesinde asit ve alkalilere, ısıya ve elektriğe karşı dayanıklı refraktör malzeme üretiminde de önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Westbrook, 1983).

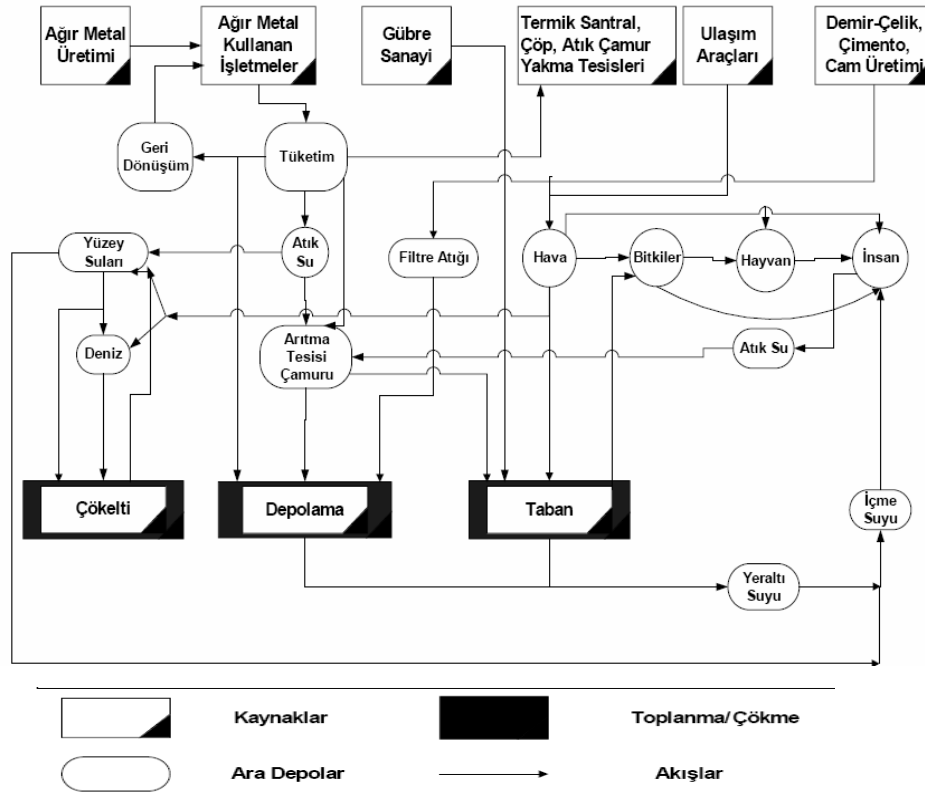
Ayrıca Türkiye’de 1000 kadar tek veya grup halinde krom yatakları bulunmaktadır. Krom yataklarının içinde bulunduğu peridotit genel ismiyle anılan ultrabazik kayalar, Türkiye’de geniş alanlar kaplarlar. Krom yataklarının dağılımı coğrafi yönden 6 bölgede toplanabilir. Aşağıda Şekil 2.2’de Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları verilmiştir (MTA, 2002).



Şekil 2.2. Türkiye Krom Rezervlerinin Bölgelere Göre Dağılım Oranları (MTA, 2002)

2.5. Kromun Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

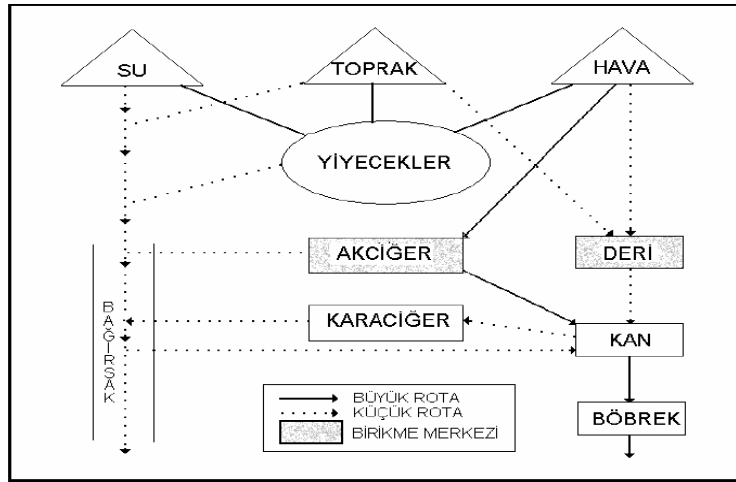
Ağır metallerin doğaya yayınımlarında çeşitli sektörlerin uyguladığı işlemlerden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.3'de değişik sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınımları (Rether, 2002)

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayımına en çok insanın neden olduğu görülmektedir. Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler (Kahvecioğlu ve ark, 2003).

Krom canlı bünyesine, genellikle, deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması ve birikme yolları genel olarak Şekil 2.4'de verilmiştir. (Kimbrough et al., 1999)



Şekil 2.4. Krom Bileşiklerinin Genel Olarak Canlı Bünyesine Alınması ve Birikme Yolları (Kimbrough et al., 1999)

Cr^{+6} insan ve diğer canlılarda hücre çeperlerinde deri yaralarına, akciğer kanserine, adale ve kaslarda rahatsızlıklara yol açar. Cr^{+6} bütün canlılara toksik etki yapabilir. Cr^{+6} kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşılık Cr^{+3} yükseltgen özellik göstermemektedir. Toksik özellikte olan Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e kıyasla hücre zarından daha hızlı geçtiği için çevre numunelerindeki analizi daha önemli olup Cr^{+3} 'e göre daha problemli krom formu olarak kabul edilmektedir (Cotton, 1988).

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada $> 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g}/\text{L}$ bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom (2 -60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer $4 \text{ g}/\text{kg}$ ' a kadar çıkmaktadır (WHO, 1996).

Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddeleri ile ilgilidir. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz $50-70 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{kg}$ 'dır. Yüksek dozda Cr^{6+} bileşiklerinin alımına bağlı olarak şiddetli ve sıklıkla ölümle sonuçlanan patolojik değişimler ortaya çıkar (WHO, 1996).

Kromun, özellikle Cr^{6+} 'nın bu tür zararlı etkilerinin minimuma indirilebilmesi için, çeşitli otoriteler tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına bir sınır değeri konulmuştur. Gupta ve ark. (2001)'na göre içme suyu için bu sınır değerinin $0.05 \text{ mg}/\text{L}$ olması gerektiği belirtilmektedir.

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından içme suyu için Cr^{6+} sınır değeri $0.05 \text{ mg}/\text{L}$ olarak belirlenmiştir (WHO, 1988). Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından içme suyu için belirtilen sınır değeri Cr^{6+} için $0.011 \text{ mg}/\text{L}$ iken (EPA, 1999) Türk Standartları'na göre içme sularında bulunmasına izin verilen maksimum Cr^{6+} konsantrasyonu $0.050 \text{ mg}/\text{L}$ 'dir (TSE 266, 1984). Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı (FDA) tarafından besinler ile birlikte günlük alınmasına müsaade edilen toplam krom miktarı ise 0.120 mg olarak belirlenmiştir (FDA, 1999).

2.6. Kromlu Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Kahvecioğlu, 2003).

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Ağır metallerin gideriminde indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme, nötralizasyon-çökeltme, iyon değişimi ve adsorpsiyon en sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir (Patterson, 1977; D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980). Ağır metal gideriminde adsorpsiyon yöntemi ise son yıllarda diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve kolay uygulanabilir olması sebebiyle yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu çalışmada değinilen adsorpsiyonun en önemli tiplerinden biri olan biyosorpsiyon yöntemi de atıksularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gereğinden dolayı sıkça uygulanmaya başlanmıştır. Ölü organizmalarla yapılan adsorpsiyon işlemi genellikle biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Tsezos and Volesky, 1981).

Krom giderim yöntemleri genellikle Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgendikten sonra hidroksit şeklinde çökmesine dayanır. İndirgeme için pH değeri 2–3 aralığına getirilmelidir. Bu aşamadan sonra indirgeyici bir madde ile (SO_2 , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3) Cr^{+6} , Cr^{+3} haline indirgenir. İkinci kademedeki nötralizasyon ve OH^- ile çökeltme sağlanır (Tünay ve ark., 1991). Ayrıca, Cr^{+3} ve Cr^{+6} 'nın iyon değiştirici reçinelerde tutulmak sureti ile geri kazanımı için pek çok çalışma yapıldığı Sengupta ve ark., (1988) tarafından da belirtilmektedir.

Diğer giderim yöntemleri olarak elektrokimyasal çökeltme (Kongsricharoern et al., 1999), iyon değiştirme (Tiravanti et al., 1997), adsorpsiyon (Dakiky et al., 2002; Dahbi et al., 1999), solvent ekstraksiyonu (Pagilla et al., 1999), membran yöntemi ile ayırma (Chakravarti et al., 1995), köpük ile ayırma, ters osmoz, mikroorganizmalar üzerinde adsorplama ve buharlaştırma (Aksu ve ark., 1990) sayılabilir.

Kimyasal çöktürme gibi klasik metotlar, verimlerinin düşük olması nedeniyle pratik ve ekonomik olmamaktadır. Ayrıca, kimyasal yöntemler ile çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, çöktürme sonucu oluşan çamurun uzaklaştırılması da ayrı bir problem oluşturmaktadır (Göde, 2002). Bu yüzden adsorpsiyon ile ağır metal giderimine son yıllarda ağırlık verilmiş ve çalışmalar bu yönde ağırlık kazanmıştır.

Özellikle biyolojik adsorpsiyon ile krom gideriminde önemli sonuçlar elde edilmiş ve metallerin arıtımına yeni teknolojiler sunulmuştur. Bu çalışmada da Cr^{+6} gideriminde biyosorpsiyon yöntemi ile arıtım amaçlandığından biyosorpsiyon yöntemi Bölüm 3’de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3. METAL GİDERİMİNDE BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorbent denilmektedir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Çevre mühendisleri genellikle bir sıvı ile bir katı arasındaki arakesit tipi ile ilgilenirler. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir (Sawyer et al., 1978).

Fiziksel, kimyasal, değişim ve biyolojik olmak üzere 4 çeşit adsorpsiyon tipi vardır. Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals’ kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır (Sawyer et al., 1978).

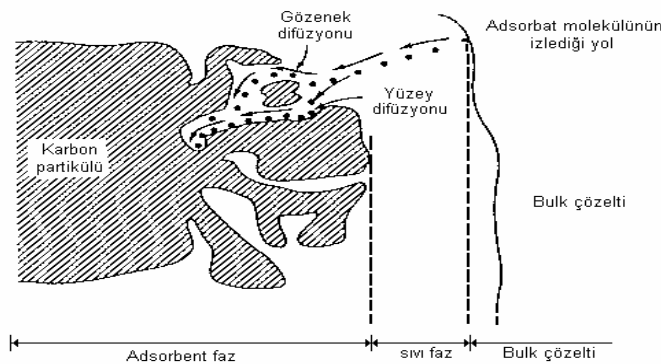
Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Biyolojik adsorpsiyon diğer adıyla biyosorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Metal iyonlarının sulu çözeltilerden mikroorganizmalar ile tutulmasına biyosorpsiyon denir. Su ve atıksulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütlelerin kullanılması var olan metotlara, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır (Aslan ve ark., 2007).

Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir (Horsfall et al., 2003).

3.1. Biyosorpsiyonun Mekanizması ve zellikleri

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda znmş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve üzücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Kirletici maddelerin, zltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbentler tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, zltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, zlti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya *film difüzyonu* denir. nc aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise *gözenek difüzyonu* denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir (Koby, 2006).

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek Şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliğinin yüzeye ve sınırlara bağlı olduğu Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Clark and Lykins, 1989).



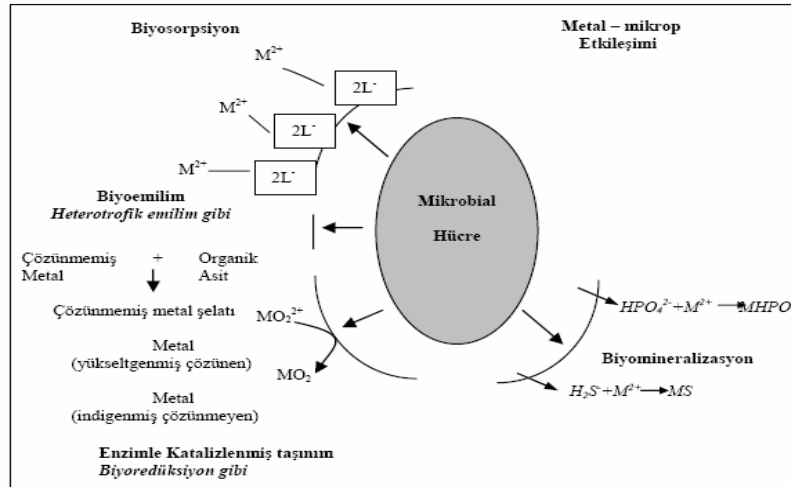
Şekil 3.1. Adsorbent içerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu (Clark and Lykins, 1989).

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları; atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler, metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir (Bayramoğlu ve ark., 2005).

Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; bakteri, alg, mantar, maya türleri gibi çok çeşitli türler ölü veya canlı olarak kullanılabilir (Kovacevic, 2000). Canlı biyokütleyle nazaran ölü biyokütle kullanılması, uzun süre oda sıcaklığında saklanabilme, metal toksisitesinden etkilenmeme ve nutriente ihtiyaç duymama gibi avantajlara sahiptir (Aslan ve ark., 2007).

Bunların dışında biyokütlenin fiziksel veya kimyasal işlemlerle öldürülmesi ve bazı ön işlemlere tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini arttırabilir. Biyosorpsiyon veya biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. Hücre yüzeyinde gerçekleşen giderim olayının mekanizması hücre metabolizmasından bağımsızdır. Bu prosesin giderim mekanizmaları metal ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanır (Kadukova and Vircikova, 2004). Biyosorpsiyon işlemi; metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma) proseslerinin ve fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikroçökeltme proseslerinin birleştirilmiş bir yöntemi olarak düşünülebilir (Göksungur ve ark., 2003). Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Ayrıca metal iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları bu gruplar ile fiziksel ve/veya kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler (Kadukova and Vircikova, 2004). Şekil 3.2’de metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.

Sıcaklık, iyonik kuvvetler, çözültideki metal iyonu konsantrasyonu, pH, tampon tipi, diğer kimyasallar, biyosorbentlere uygulanan ön işlemler, biyosorbent kültürünün yaşı ve diğer kimyasal ve fiziksel faktörler biyosorpsiyon işlemi etkiler (Stanley et al., 2003).



Şekil 3.2. Metal ile Mikroorganizma Arasındaki Etkileşim Mekanizmaları (Lloyd, 2002)

3.2. Metal Biyosorpsiyonunun Moleküler Temeli

Ağır metallerin biyolojik moleküllerle alımı bazı aşamalar içermektedir. Yapılan bilimsel araştırmalar ağır metallerin metal bağlama verimliliğinin ilk aşamada çok hızlı bir şekilde cereyan etmekte olduğu ve bu olayda metal iyonlarının hücre duvarlarına temas eder etmez hemen yüzey adsorpsiyonu ile mikroorganizmaların hücre yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Yüzey adsorpsiyonun fiziko-kimyasal bir olay olduğu, birçok biyolojik moleküllerin örneğin hücre duvarı bileşenleri olan polisakkaritlerin, proteinlerin ve lipidlerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar ile gerçekleştiği de belirtilmiştir. Bu fonksiyonel gruplar amino, karboksilik, sülfidril, fosfat ve tiol grupları olup metalleri bağlamada farklı affinite ve özgüllüğe sahiptirler (Ting et al.,1991).

Yüzey alımında bazı mikroorganizmalar, yüzeylerinde yüksek moleküler ağırlıklı polifosfatlara benzeyen grupları ile metallerle kompleks oluşturarak metali bağlayabilmektedirler. Yüzey alımını takiben ikinci metal bağlama aşaması gerçekleşmektedir. Bu aşama yavaş cereyan etmekte ve metaller hücre membranının transport özelliğine bağlı olarak sitoplazmaya geçmektedirler (Holan et al., 1993). Yapılan çalışmalar metal derişimlerinin artışıyla paralel metal bağlayıcı proteinlerin arttığını da göstermektedir.

Bakterilerle yapılan metal biyosorpsiyonu çalışmalarında bir metalin diğer bir metalin birikim miktarını sinerjik ve antagonistik (diğer metalin etkisini yok etmeyen ve eden) şekilde etkileyebildiği görülmüştür. Mayalar ve mantarlar ağır metalleri biriktirme yetenekleri yönünden oldukça etkili görüldüklerinden biyoteknolojik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedirler. Metal bağlama verimliliği bu mikroorganizmalarda genellikle bifaziktir; metallerin başlangıç aşamasında hızlı bir şekilde hücre duvarlarının negatif yüklü bölgelerine bağlanmaları düşük bir enerji ile başarılmakta ve sonra metabolik aktiviteye bağlı olarak yavaş bir şekilde sitoplazmik bileşenlere bağlanmasını izlemektedir (Blais et.al., 1993; Yazgan et al., 1993).

Sonuç olarak; metallerin biyolojik yöntemlerle uzaklaştırımı ve geri kazanımı, kullanılan klasik fiziksel-kimyasal arıtım yöntemlerine kıyasla ekonomik, pratik olması; yüksek verimlilik içermesi nedeniyle tercih edilmekte ve ilgili biyoteknolojik süreçlerde kullanılmaktadır (Sağlam ve Cihangir, 1995). Biyolojik moleküllerle yapılan ileri metal biyosorpsiyon çalışmalarında immobilize (tutsaklanmış) edilmiş hücre tekniklerinin (alg, maya, bakteri, mantar immobilizasyonu) metal bağlama ve metal uzaklaştırımında serbest moleküllere kıyasla daha etkin oldukları gözlenmiştir (Costa and Leite, 1991).

3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Biyosorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçaçık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey akımı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentten sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Ayrıca adsorpsiyon hızı, adsorbentten partikül boyutu azaldıkça artmaktadır (Koby, 2006).

Adsorbat molekülünün büyüklüğü, moleküler boyut da adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Mikroporların ($d < 2$ nm) hacminde adsorbat içerisinde yer tutması yüzey alanının büyük olmasını sağlayarak, küçük moleküllerin adsorbe edilmesini kolaylaştırır. Adsorbantta makroporların ($d > 50$ nm) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur.

Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur (Koby, 2006).

Metal iyonlarının biyosorpsiyonunda önemli etkenlerden biride biyosorbent materyaline uygulanan ön işlemdir. Metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla, mikrobiyal biyosorbentlere NaOH, metil alkol, asetik asit, formaldehit, ticari deterjanlar vb. çözeltilerle muamele ettirme, ısıtma, otoklav, sıcak suyla kaynatma vb. ön işlemler uygulanabilmektedir (Göksungur ve ark., 2003).

Seki ve ark. (2004), Cr^{+6} 'nın biyosorpsiyonu için metillenmiş maya biyokütlesi kullanmışlar ve normal koşullarda hazırlanmış maya biyokütlesi ile metillenmiş biyokütlenin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada doğal maya biyokütlesine nazaran metillenmiş maya kütlelerinin daha fazla sorpsiyon kapasitesi olduğu görülmüştür (Seki ve ark., 2005).

Tunalı ve ark. (2004), optimum koşullarda doğal *Neurospora crassa* mantar biyokütlesinin Cr^{+6} biyosorpsiyon kapasitesini 0.43 ± 0.22 mg Cr/g hücre olarak bulmuşlardır. Çalışmada ısıtma, NaOH ile muamele etme ve asetik asit ile muamele etme gibi farklı ön işlemler yapılmış ve biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9.15 mg Cr/g hücre, 15.85 mg Cr/g hücre olarak bulunmuştur (Tunalı ve ark., 2004).

Mikroorganizmaların çeşidine göre asitle ön işlemin biyosorpsiyon üzerine etkisi değişebilmektedir (Tunalı ve ark., 2005).

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı da çok önemli bir etken olup bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir (Kobyay, 2006). Metal alımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal kationları arasındaki rekabetle ilgilidir. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Metal alımı ve pH arasındaki ilişki bakteriyel hücre duvarındaki çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. Farklı pH'larda farklı adsorpsiyon hızlarının elde edilmesi metal iyonları ile biyokütle arasındaki kimyasal etkileşimin bir sonucudur. Düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitifdir ve H_3O^+ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal kationları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir. Karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligandların iyonik hali metal kationlarının biyokütleyle bağlanmasını hızlandırır. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda Cr^{+6} iyonları için de çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir (Şahin ve Öztürk, 2005).

Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Çoğu adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik (ısı açığa çıkan) reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır.

Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda da enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Bayramoğlu ve ark. (2004), 5-40°C arasındaki çalışma şartlarında *Lentinus sajor-caju* misellerinin Cr^{+6} biyosorpsiyonunu değerlendirmişler ve sıcaklığın artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin 1.4-1.5 kat arasında arttığını gözlemlemişlerdir (Bayramoğlu ve ark., 2005).

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatifse reaksiyon istemsizdir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH° negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji (ΔG°) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir (Koby, 2006).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T(\Delta S^{\circ})$$

Burada;

ΔG : reaksiyonun serbest enerji değişikliği, J

ΔG° : standart serbest enerji, J

R : standart gaz sabiti: 8.314 J/K.mol = 1.99 cal/K.mol

T : sıcaklık, °K (°C+273)

ΔH : entalpi değişimini ifade etmektedir.

Negatif ΔG^0 değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir (Stumm and Morgan, 1996).

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Bu denklemde de;

K_1 : denge sabiti

K_2 : denge sabiti

R : standart gaz sabiti: $8.314 \text{ J/K.mol} = 1.99 \text{ cal/K.mol}$

T_1 : sıcaklık, $^{\circ}\text{K} (^{\circ}\text{C}+273)$

T_2 : sıcaklık, $^{\circ}\text{K} (^{\circ}\text{C}+273)$

ΔH^0 : bir reaksiyonun entalpi değişimini ifade etmektedir.

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K) - (1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH_{ads}^0 belirlenebilir.

Zouboulis ve ark. (2003), metallerle kirlenmiş topraklardan elde ettikleri bakteri türleriyle yaptıkları çalışmada sıcaklığın artışıyla metal alımının artmasını, biyokütle üzerindeki metalle ilgili çekim gücünün artışıyla açıklamışlardır.

Cr⁺⁶ iyonları için çeşitli mikroorganizmalarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları Çizelge 3.1'de verilerek, her birinin çalışma şartlarına bağlı olarak biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Çizelgede pH, sıcaklık (T°C), giriş konsantrasyonu (Co), optimum sorpsiyon süresi (td) gibi işletme şartlarıyla birlikte biyosorpsiyon kapasiteleri (qd) verilmiştir (Aslan ve ark., 2006).

Çizelge 3.1. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasiteleri
(Aslan ve ark., 2006)

	Optimum İşletme Şartları				Max. Biyosorpsiyon Kapasitesi	Kaynak
	pH	T (°C)	C ₀ (mg/L)	t _a (saat)	q _d (mgCr VI /ghücre)	
<i>Ocimum basilicum</i>	1-1.5	25	190-250	24	205	Melo and Souza, 2004.
<i>Mucar hiemalis</i>	2	50	10-600	1.5	53.3	Tewari et.al., 2005.
<i>Lentinus sajor-caju</i>	2	25	20-600	4	31.87	Bayramoğlu ve ark., 2005.
<i>Rhizopus nigrican</i>	2	30	50-400	-	16.01	Bayramoğlu ve ark., 2005.
<i>Spirogyra sp.</i>	2	18	1-28	-	14.66	Bayramoğlu ve ark., 2005.
<i>Chlorella vulgaris</i>	1	25	0.85	-	1.52	Nakiboğlu ve Sevindir, 2006.
<i>Scenedesmus obliquus</i> (atıksu)	2	25	0.85	-	1.506	Nakiboğlu ve Sevindir, 2006.
<i>Scenedesmus obliquus</i>	2	25	0.85	-	1.54	Nakiboğlu ve Sevindir, 2006.
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	2	27	193.66	3	22.165	İlhan ve ark., 2004.
<i>Spirulina platensis</i>	1-5.5	25	50	-	42.27	Gokhale et.al, 2007.
<i>Bacillus megaterium</i>	2.7	28	50-200	-	31.98	Bayramoğlu ve ark., 2005.
<i>Chlorella vulgaris</i>	2	25	25-250	-	23.97	Bayramoğlu ve ark., 2005.
<i>Metil alkollü maya biyokütlesi</i>	6	30	-	-	28.6	Seki et.al., 2005.
<i>Peat (turba)</i>	5	22-25	5-200	12	22.36	Mai et.al., 2004.
<i>Aspergillus niger 405</i>	5	25	5-20	10	7.2	Kovacevic et.al., 2000.
<i>Pseudomonas sp.</i>	-	-	5-20	-	111.11	Hussein et. al, 2004.
<i>Bacillus laterosporus</i>	2.5	25	-	2	726	Zouboulis et.al.,2004.
<i>Bacillus licheniformis</i>	2.5	25	-	2	62	Zouboulis et.al.,2004.
<i>Neurospora crassa</i>	1	25	25-250	1.5	9-15	Tunali ve ark., 2005.
<i>Chlodophara crispata</i>	1-2	25	200	-	6.20	Tunali ve ark., 2005.
<i>Zoogloea ramigera</i>	1-2	25	75	-	3.40	Tunali ve ark., 2005.
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1-2	25	100	-	4.30	Tunali ve ark., 2005.
<i>Pilayella littoralis</i>	5.5	25	50	-	6.55	Tunali ve ark., 2005.
<i>Bacillus thuringiensis(kristal sporları)</i>	2	25	25-250	1	61.5	Sahin ve Ozturk, 2005.

3.4. Biyosorpsiyon dengesi

Biyosorpsiyon olayının kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak, organizma yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimini içerir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşir. Bu basamağa pasif giderim denir. Metal alımında ikinci basamağa ise aktif giderim denir. Bu basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır (Chong et.al., 2000).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.b.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon olayını ifade eden hız denklemleridir. Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır (Aksu ve ark., 1999).

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılır.

$$q_e m = V(C_o - C_e)$$

q_e : Adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g),

m : Kullanılan adsorbanın miktarı (g),

V : Solüsyonun hacmi (L),

C_o : Solüsyonun ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L),

C_e : Solüsyonun son konsantrasyonu (mg/L, meq/L).

Sabit sıcaklıkta, birim sorbant üzerinde biriken madde miktarı (q_e) ile çözültideki maddenin denge konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Aslan ve ark., 2007). Adsorpsiyon izotermi; adsorbentın verilen atıksuyun arıtımında ekonomik olup olmayacağı, adsorbentın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarı ve adsorbentın ömrünü tahmin etmede de kullanılır.

Biyosorpsiyon dengesi, su ve atıksu arıtma uygulamaları verilerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılabilen Langmuir, Freundlich veya Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilir.

3.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir. Langmuir izotermi grafiğinin ifadesi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Langmuir izotermi iki hipotez varsayar: Birincisi adsorpsiyon tek katta yani adsorbantın üzerinde belli miktarda tutulabilecek bölge mevcuttur ve adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Moleküllerin adsorbantın üzerine adsorplanma oranı moleküllerin adsorbanttan desorplanmasının oranına eşit olduğunda dengeye ulaşılmış olur. Langmuir sabitlerinin birbirine oran değeri bize adsorbantın kapasitesini verir (Benfield et.al., 1982). Langmuir izotermi ifade eden denklem; aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$q_e = (Q^{\circ} b C_e) / (1 + b C_e)$$

Bu ifade lineerize edildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

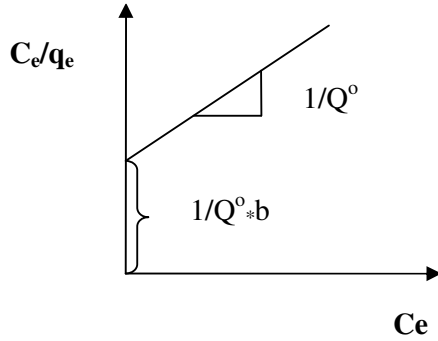
$$C_e / q_e = C_e / Q^{\circ} + 1 / Q^{\circ} * b$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

b : Adsorpsiyon enerjisi (L/mol),

Q^o : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).



Şekil 3.3. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi (Benefield et.al., 1982)

3.4.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich H. tarafından 1907'de önerilen Freundlich izoterminin genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır (Benefield et al., 1980).

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f 'nin, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Sağ, 1993). Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Freundlich izoterminin, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve şu denklemlerle ifade edilmektedir.

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

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

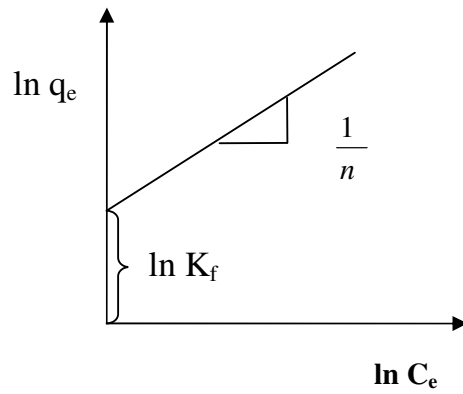
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{şeklindeki ifade elde edilir. Burada;}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsünü ifade etmektedir (Benefield et.al.,1980).



Şekil 3.4. Freundlich İzoterminin Grafiksel Görünümü

3.4.4. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri gözönüne alan bir izotermdir (Temkin and Pyzhev, 1940). Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e)$$

Bu eşitlik lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(R T)/b = B(K_T)$ şeklinde tanımlanırsa, şu eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e)$$

Bu eşitlikte;

R: gaz sabiti (J/mol K),

T: sıcaklık (K)

a_T : Toth sabiti (dm^3/g)'dir.

Deneysel adsorpsiyon verileri $q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e)$ eşitliğine göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

Cr^{+6} iyonları için çeşitli mikroorganizmalarla yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında Çizelge 3.2'de her birinin çalışma şartlarına bağlı olarak bulunan izoterm sonuçları karşılaştırılmıştır. Çizelgede pH, sıcaklık ($T^\circ\text{C}$), giriş konsantrasyonu (C_0), biyosorbent miktarı (m), optimum sorpsiyon süresi (td) gibi işletme şartlarıyla birlikte, Langmuir izotermi için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}), b sabiti, Freundlich izotermi için K_F , n katsayıları ve R^2 değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr⁺⁶ Biyosorpsiyonundaki İzoterm Sabitleri

Organizma	İşletme Koşulları					Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Kaynak
	T (°C)	pH	m (g/l)	t _d (dk)	Co (mg/L)	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F	n	R ²	
<i>Cystoseria indica</i>	-	3	0.5	180	-	31.96	0.046	0.951	0.481	1.96	0.85	Basha et al., 2007.
<i>Pseudomona sp.</i>	-	4	1	90	5-450	95	0.007	0.949	1.42	1.48	0.99	Ziagova et al., 2006.
<i>Ulva lactuca</i>	-	1	2	90	5-50	9.32	0.107	0.979	0.351	0.91	0.99	Sikaily et al., 2007.
<i>S.platensis</i>	25	1.5	1	5-600	25-250	188.68	0.027	0.96	16.95	0.46	0.98	Gokhale et al., 2007.
<i>Chlorella vulgaris</i>	25	1.5	1	5-600	25-250	163.93	0.036	0.96	18.9	0.42	0.98	Gokhale et al., 2007.
<i>Chroococcus sp.</i>	-	4	1	30	5-20	21.36	0.59	0.92	210.37	0.36	0.91	Anjana et al., 2007.
<i>N. calcicola</i>	-	3	1	30	5-20	12.23	0.97	0.77	40.07	0.44	0.88	Anjana et al., 2007.
<i>Dunaliella sp.</i>	25	2	1	1440	250-300	102.5	0.017	0.973	5.13	1.79	0.99	Dönmez and Aksu, 2002.

3.5. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan kinetik modelleri, Birinci mertebeden geri dönüşümlü kinetik modeli, Lagergen amprik kinetik modeli, Yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modelleridir. Kinetik çalışmalarının genel amacı bir sorpsiyon prosesi için gerekli olan zamanı tahmin etmektir.

Birinci Mertebeden Geri Dönüşümlü Kinetik Modelinde sıvı fazdan katı faza çözünenin (adsorbatın) sorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göz önüne alınır. Bu çalışmada; Lagergen amprik kinetik modeli, Yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modelleri üzerinde çalışılmıştır.

3.5.1. Lagergren Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampririk kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t) \text{ eşitliği sınır tabaka şartlarında (} t = 0 \text{ 'dan } t=t \text{ 'ye ve}$$

$q_t=0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse şu eşitlik elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303}t$$

Bu eşitlikte,

K_{ad} : Lagergren kinetik model hız sabiti (dak^{-1}),

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$ - t (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir (Lagergren, 1998).

3.5.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

Bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Bu eşitlikte;

k: Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g/mg.dak),

q_e: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

qt: t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g).

(Ho and Mckay, 1998).

Bu eşitliğe göre (t/qt) – t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

3.5.3. Elovich Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

Bu eşitlikte;

α: Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak.),

β: Desorpsiyon sabiti (g /mg),

qt: t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g) (Low, 1960).

Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$ eşitliğinde $(q_t) - \ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır (Low, 1960).

3.6. Biyosorbent Maddeler

Biyosorpsiyon işlemini daha etkili ve az maliyetli hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Özellikle kimyasal adsorpsiyonda aktif karbon, zeolit, kitosan, reçine ve killer sıklıkla kullanılmaktadır.

Metal biyosorpsiyonunda etkin olarak kullanılacak biyolojik moleküller ise oldukça geniş bir aralığa sahiptir. Özellikle mikroorganizma grubu içerisinde algler de dahil olmak üzere çeşitli bakteri, maya, mantar türlerini saymak mümkündür (Tablo 3.1). Örnek olarak bakterilerden *Arthrobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter* ve *Pseudomonas*; mayalardan *Saccharomyces*, *Kluyveromyces* ve *Candida*; mantarlardan *Neurospora*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus* ve *Pleurotus*; alglerden *Chlorella*, *Microcystis*, *Scenedesmus*, *Anabeana*, *Ascophyllum* türleri başlıcalarındandır (Mann, 1990).

Ayrıca bazı sucul bitkilerden *Eicbbornia crassipes*, *Ipomoeaquatica*, *Iris pseudocorus*, *Azolla pinnata*, *Lemna minor L.* ve *Salvina molesta* metal biyosorpsiyonu yeteneklerine sahiptir. (Mann, 1990).

Cr^{+6} iyonları için çeşitli mikroorganizmalarla yapılan kinetik çalışmalarında, her birinin çalışma şartlarına bağlı olarak elde edilen kinetik model katsayıları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Çizelgede pH, sıcaklık ($T^{\circ}C$), giriş konsantrasyonu (Co), optimum sorpsiyon süresi (t_d), biyosorbent dozajı (m) gibi işletme şartlarıyla birlikte uygulanan kinetik modellerin katsayıları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr^{+6} Biyosorpsiyonundaki Kinetik Model Katsayıları

Lagergren Kinetik Model								
Mikroorganizma	İşletme Koşulları					Model Katsayıları		
	Co (mg/L)	pH	t_d (dk.)	T ($^{\circ}C$)	m (gr)	K_{ad} (dk^{-1})	R^2	Kaynak
<i>Ulva lactuca</i>	20	1	40	25	2	($*10^3$)16.35	0.92	Sikaily et.al., 2007.
<i>Ulva lactuca</i>	50	1	40	25	2	($*10^3$)45.14	0.99	Sikaily et.al., 2007.
<i>Ulva lactuca</i>	20	1	40	25	5	($*10^3$)13.13	0.83	Sikaily et.al., 2007.
Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model								
Mikroorganizma	İşletme Koşulları					Model Katsayıları		
	Co (mg/L)	pH	t_d (dk.)	T ($^{\circ}C$)	m (gr)	k (g/mg.dk)	R^2	Kaynak
<i>Dunaliella</i>	56.6	2	4320	25	1	($*10^3$)8.24	0.99	Dönmez ve Aksu, 2002.
<i>Dunaliella</i>	108.7	2	4320	25	1	($*10^3$)5.35	0.99	Dönmez ve Aksu, 2002.
<i>Ulva lactuca</i>	20	1	40	25	2	($*10^3$)14.60	0.99	Sikaily et.al., 2007.
<i>Ulva lactuca</i>	50	1	40	25	2	($*10^3$)10.94	1.00	Sikaily et.al., 2007.
<i>Ulva lactuca</i>	20	1	40	25	5	($*10^3$)71.67	0.99	Sikaily et.al., 2007.

Çizelge 3.4. Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılan Organizmalar (Aksu ve Kutsal, 1991)

Organizma	Biyosorpsiyonu Gerçekleştirilen Metal
1) Bakteri Türleri <i>Enterobaeter aerogenes</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Citrobacter sp.</i> <i>Arthrobacter sp.</i>	Kadmiyum/nikel Kadmiyum/uranyum
2) Maya Türleri <i>Saecharomyees cereviciae</i> <i>Sporobolomyees roseus</i> <i>Kluyveromyces maxianus</i> <i>Candida utilis</i>	Çinko/bakır/uranyum/kadmiyum Bakır/kobalt/ gümüş
3) Fungus Türleri <i>Neurospora .erassa</i> <i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Rhizopus arrhizus</i> <i>Penieillium spinulosum</i> <i>Aspergillus niger</i>	Nikel/kadmiyum/bakır/uranyum
4) Alg Türleri <i>Chlorella homosphaera</i> <i>Chlorella vulgaris</i> <i>Aseophyllum nodosum</i> <i>Seenedesmus earinatus</i> <i>Sargassum natans</i>	Çinko/kurşun/kobalt Kadmiyum/ altın
5) Bitki Türleri <i>Azolla pinnata</i> <i>Eiehharnia erassipes</i> <i>Lyeopersiean eseulentum</i> <i>Nieotiana tobaeum</i>	Kurşun/çinko Kadmiyum/kurşun/civa

Ayrıca bazı sucul bitkilerden *Eicbbornia crassipes*, *Ipomoe aquatica*, *Iris pseudocorus*, *Azolla pinnata*, *Lemna minor L.* ve *Salvina molesta* metal biyosorpsiyonunu gerçekleştirmektedirler. Yine *Lycopercicon escu/entum* (domates) ve *Nicotiana tobaccum* (tütün) gibi bitkiler de metal birikimi yapabilmektedir. (Sen and Mondal, 1990).

Bu tez çalışmasında fitoplanktonik organizma gruplarından olan tatlı sularda yaşayan *Chlorella elipsoide* ve tuzlu sularda bulunan *Spirulina platensis* fitoplanktonları kullanılmıştır.

Plankton, suda bulunan, hareket yeteneği akıntıya bağımlı olan canlılara verilen genel isimdir. Genellikle mikroskobik boyutta ve tek hücreli oldukları varsayılsa da, denizanaları veya kopmuş yosunlar da okyanusbilimciler tarafından plankton olarak tanımlanır. Bitkisel planktonlara fitoplankton, hayvansal olanlarına ise zooplankton adı verilir. Göllerde, denizlerde ve akarsularda, hatta belirli şartlar altında buzullarda bulunabilirler. Tane boyutuna göre 2-20 mikron arası nanoplankton, 20 - 200 mikron arası mikroplankton olarak isimlendirilebilir.

Tam botanik ismi *Chlorella pyrenoidosa* olan Chlorella algi tatlı sularda uzun yıllardır yaşayan yeşil renkli bir nanoplanktondur. Doğadaki diğer bitkilerden en az dört misli fazla klorofil içerdiği için bu cins alglere genel olarak Chlorella adı verilmiştir. Doğal bir besin olarak da kullanılan Chlorella da fosfor, magnezyum, potasyum, kalsiyum, demir, karotin gibi vitamin ve mineraller bolca bulunmaktadır (Jin et al., 2003).

Mavi-yeşil alglerden olan Spirulina, 13 farklı türünden biri olan *Spirulina platensis* (botanikçiler tarafından bu tür için günümüzde daha ziyade *Arthrospira platensis* tanımı kullanılmaktadır) ticari boyutta geçerli isimdir. *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*), veya kısaca spirulina, bir gıda kaynağı olarak dünyanın pek çok yerinde yetiştirilen bir üründür ve çok zengin bir besin kaynağıdır (Hayashi et al., 1998).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA METODU

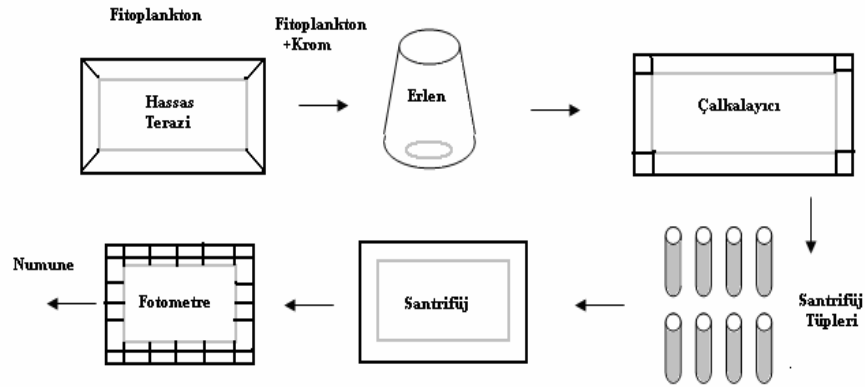
4.1. Materyal

Bu çalışmada biyosorpsiyon deneylerinde materyal olarak, farklı boy gruplarında planktonik organizmalar kullanılmıştır. Deneylerde İzmir ilinden temin edilen *Chlorella elipsoide* nanoplanktonu ve *Spirulina platensis* mikroplanktonu kullanılmıştır. *Spirulina platensis* ve *Chlorella elipsoide*'nin dış havuzlarda yetiştirildikten sonra plankton beziyle süzülerek hasatları yapılmıştır. *Spirulina platensis* 40⁰C etüvde *Chlorella elipsoide* ise oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Seyreltme işlemlerinde Aquapure marka saf su cihazından saf su kullanılmıştır. Tüm deneyler Standard Metodlar'a (1998) göre yapılmıştır.

4.2. Deney Düzenegi

Tez çalışması süresince kullanılan malzeme ve cihazlardan oluşan deney sistemi Şekil 4.1'de basit bir şekilde gösterilmiştir.



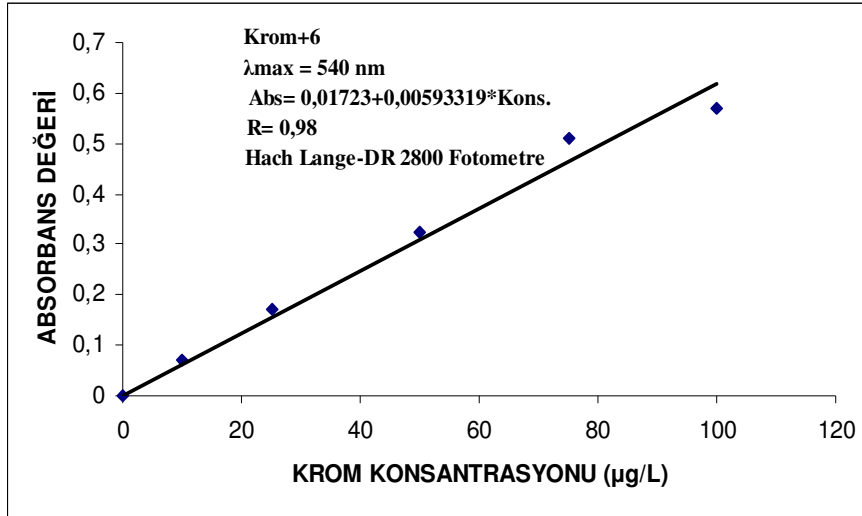
Şekil 4.1. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Sistemi

4.3. Deneysel İşlem

4.3.1. Krom Çözeltilerinin Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Tüm deneylerdeki krom çözeltileri standart potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiği için standart krom çözeltisinden saf su ile gerekli seyreltmeler yapılarak Cr^{+6} çözeltileri hazırlanmıştır.

Kalibrasyon grafiği için, stok krom çözeltisinden saf su ile seyrelterek hazırlanan 5 mg/L'lik standart krom çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp üzerlerine az miktarda saf su ve sonra fosforik asit (H_3PO_4) eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin pH'sı 0,2 normalite (N) sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak yaklaşık 1'e düşürüldükten sonra 100 mL'ye tamamlanarak 10, 25, 50, 75, 100 $\mu g/L$ 'lik Cr^{+6} çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 1,5-difenilkarbazid eklenerek kompleks oluşumundan sonra 540 nm dalga boyunda fotometrede (Hach-Lange DR-2800) absorbans okumaları yapılmıştır. Cr^{+6} için Şekil 4.2'de verilen Absorbans-Konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Cr^{+6} İçin Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi

4.3.2. Kinetik Deneyleri

0.1 gr *Chlorella elipsoide* ve *Spirulina platensis* hassas terazide (Explorerer Ohaus) tartıldıktan sonra her birinin üzerine 1000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ Cr^{+6} çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya (Heidolph Unimax 1010) yerleştirilerek 25°C sıcaklık, orijinal pH (6.43) ve 250 rpm karıştırma hızında 10, 20, 30, 60, 90, 120 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama sürelerinin sonunda numuneler santrifüjde (EBA 20- Hettich) 3000 devir/dk'da 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan numunelere ölçüm için gerekli işlemler yapıldıktan sonra fotometrede (Hach-Lange DR-2800) absorbans değerleri okunmuştur.

4.3.3. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Bu bölümde *Spirulina platensis* ve *Chlorella elipsoide*'nin biyosorpsiyonunu etkileyen; pH, sıcaklık, başlangıç biyosorbent miktarı, karıştırma hızı değişimi gibi faktörlerin Cr^{+6} giderimi üzerine etkilerini gözlemlemek için yapılan deneyler açıklanmıştır.

0.1 gr *Spirulina platensis* ve *Chlorella elipsoide* 2000 $\mu\text{g/L}$ Cr^{+6} ile muamele edilmiştir. Hazırlanan numunelerin pH'ları en iyi Cr^{+6} giderim veriminin elde edileceği pH değerini bulmak amacıyla 2, 4, 6 ve 8 değerlerine getirilmiştir. Farklı olarak hazırlanan numuneler dört farklı sıcaklıkta (25, 30, 35 ve 40°C) çalkalanmıştır. Biyosorbent miktarları 0.05, 0.1 ve 0.2 gr olmak üzere değiştirilerek Cr^{+6} giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi için numuneler 150, 200, 250, 300 rpm karıştırma hızlarında 120 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama işleminin ardından numuneler santrifüjde 5 dakika 3000 rpm devirde santrifüjlenmiştir. Santrifüjden alınan numunelere H_3PO_4 eklendikten sonra pH'ları 0,2 N H_2SO_4 ile yaklaşık 1'e düşürülmüştür. Ardından saf su ile 100 ml'ye tamamlanan numunelere 1,5-difenilkarbazid kimyasalı eklenerek, 540 nm dalga boyunda, fotometrede absorbans değerleri okunmuştur.

4.3.4. İzoterm Deneyleri

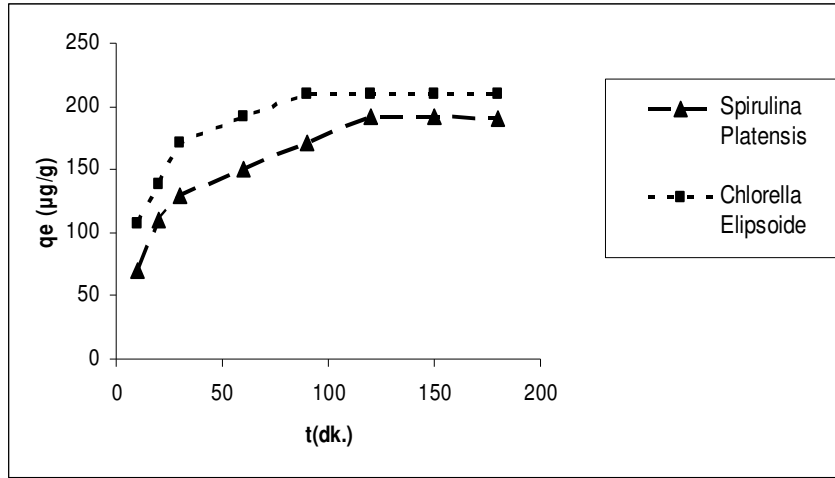
0.1 gr *Chlorella elipsoide* ve *Spirulina platensis* hassas terazide (Explorer Ohaus) tartıldıktan sonra her birinin üzerine 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ Cr^{+6} çözeltisi ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya (Heidolph Unimax 1010) yerleştirilerek 25 °C, orijinal pH (6.43) ve 250 rpm karıştırma hızında 120 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama sürelerinin sonunda numuneler santrifüjde (EBA 20- Hettich) 3000 devir/dk.'da 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjden alınan numunelere H_3PO_4 eklendikten sonra pH'ları 0,2 N H_2SO_4 ile yaklaşık 1'e düşürülmüştür. Ardından saf su ile 100 mL'ye tamamlanan numunelere 1,5-difenilkarbazid kimyasalı eklenerek, 540 nm dalga boyunda, fotometrede (Hach-Lange DR-2800) absorbans değerleri okunmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde *Chlorella elipsoide* ve *Spirulina platensis* kullanılarak Cr^{+6} biyosorpsiyonu için yürütülmüş olan kinetik çalışmaların sonuçları, biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerin incelenmesi ve izoterm çalışmalarının sonuçları sunulmuştur.

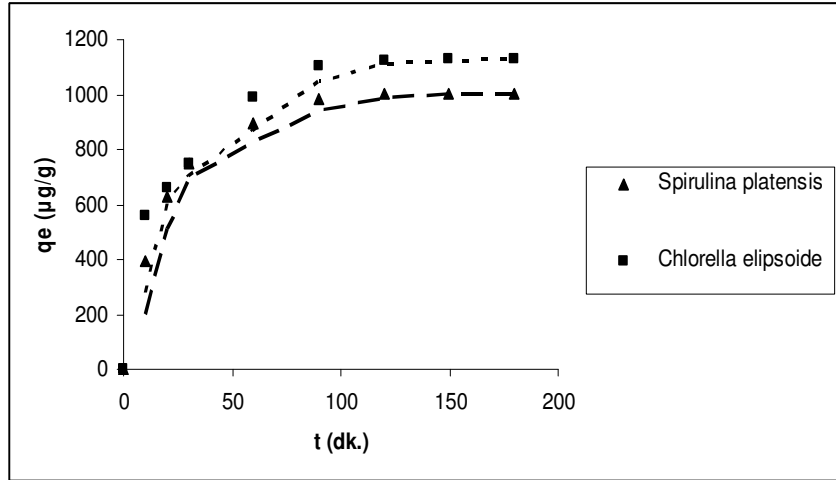
5.1. Kinetik Deneyleri

Cr^{+6} biyosorpsiyonuna dengeye ulaşma süresinin tesbiti maksadıyla kinetik deneyleri yapılmıştır. Görüldüğü gibi 120 dakika sonunda biyosorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Buna göre 1000 ve 5000 $\mu g/L$ Cr^{+6} konsantrasyonu için elde edilen deney sonuçları Şekil 5.1 ve 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Cr^{+6} Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları

($C_0=1000 \mu g/L$, $T=25^{\circ}C$, $K.H=250$ rpm, $pH=6.43$ (Orijinal), $m=0,1$ gr)



Şekil 5.2. Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları

(Co=5000 µg/L T=25⁰C, K.H=250 rpm, pH=6.43 Orijinal, m=0,1 gr)

Biyosorpsiyonun dengeye geliş süresini gösteren bu deneyler sonucunda 120 dakika sonunda maximum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ve bu süreden sonra iki tür fitoplankton türü için de metal alım kapasitesinin sabit kaldığı görülmüştür.

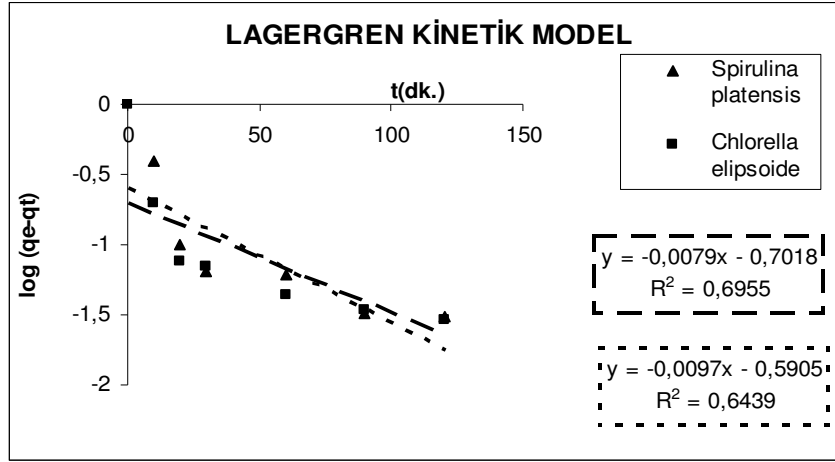
Kinetik çalışmalarının genel amacı bir sorpsiyon prosesi için gerekli olan zamanı tahmin etmektir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli modeller kullanılmaktadır. Sorpsiyonun gerçekleştiği banttaki sınır şartları tahmin etmek ve oluşan difüzyondan dolayı pratikte çok kolay olan prosesin zaman tahmininin matematik modellemesi oldukça komplekstir. Zaman tahmini için literatürdeki örneklerden faydalanılabilir ancak sorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kalınlığı, debi değişikliğinin yapacağı etki veya sorbentin büyüklüğünün tahmini için bazı kontrol prosesleri hakkında fikir sahibi olmak gereklidir. Genel olarak kullanılan üç model vardır:

- (i) Lagergren Kinetik Modeli
- (ii) Elovich Kinetik Modeli
- (iii) Yalancı (Pseudo) İkinci Dereceden Kinetik Model

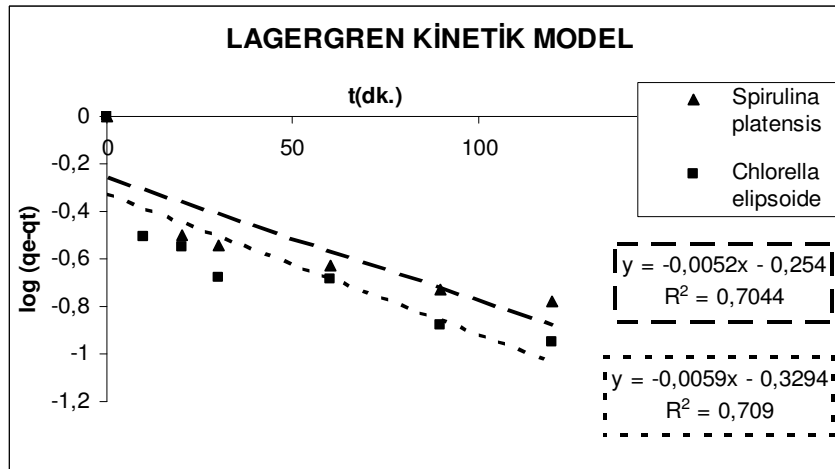
Bu üç modelin sonuçları aşağıda sunulmuştur.

5.1.1. Lagergren Kinetik Model

Kinetik çalışma sonuçları Lagergren Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Şekil 5.3 ve 5.4'de sırasıyla 1000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ Cr^{+6} konsantrasyonları için Lagergren Kinetik Model sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Lagergren Kinetik Model ($C_0 = 1000 \mu\text{g/L}$)

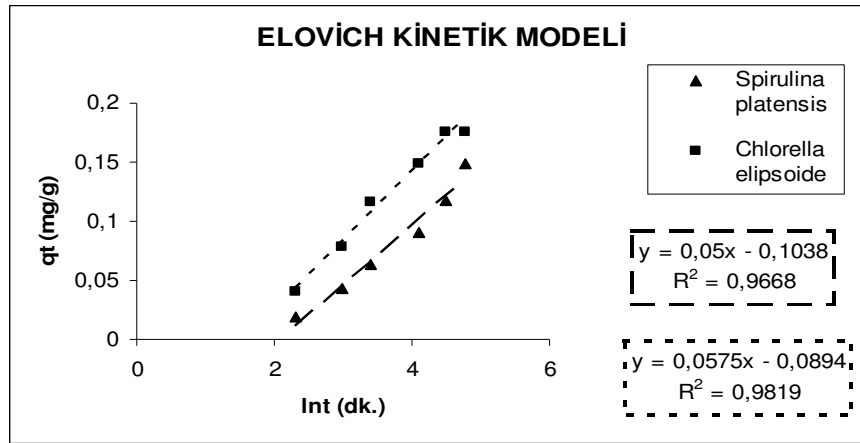


Şekil 5.4. Lagergren Kinetik Model ($C_0 = 5000 \mu\text{g/L}$)

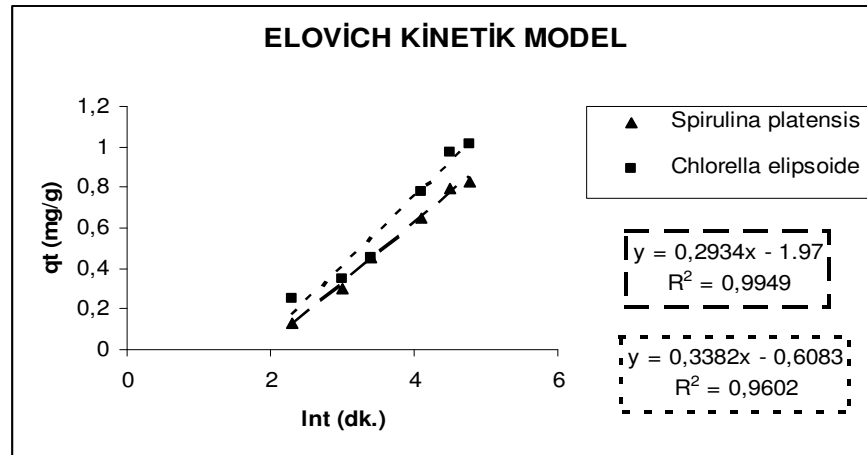
Lagergren eşitliğine göre K_{ad} , adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. Bölüm 3.5'de anlatılan Lagergren eşitliklerine göre $\log (q_e - q_t) - t$ (zaman) grafiğe geçirilerek lineer doğrunun eğiminden K_{ad} katsayısının değerleri hesaplanmıştır.

5.1.2. Elovich Kinetik Model

Benzer şekilde kinetik çalışma sonuçları Elovich Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Buna göre Şekil 5.5 ve 5.6'da Elovich Kinetik Model sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Elovich Kinetik Model (Co= 1000 µg/L)

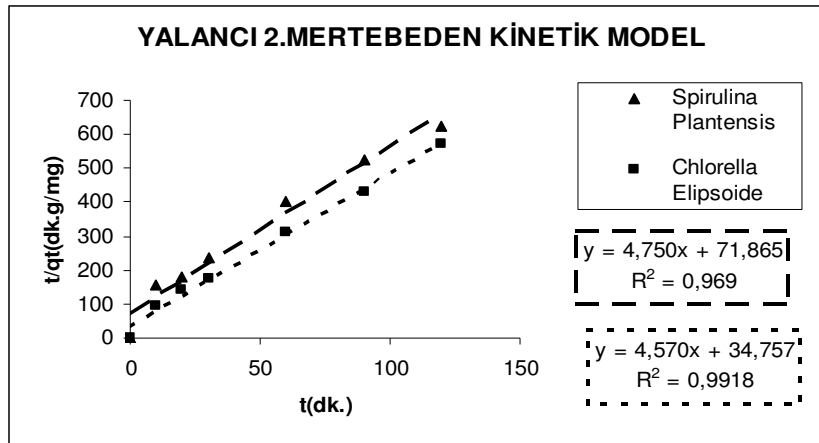


Şekil 5.6. Elovich Kinetik Model (Co= 5000 µg/L)

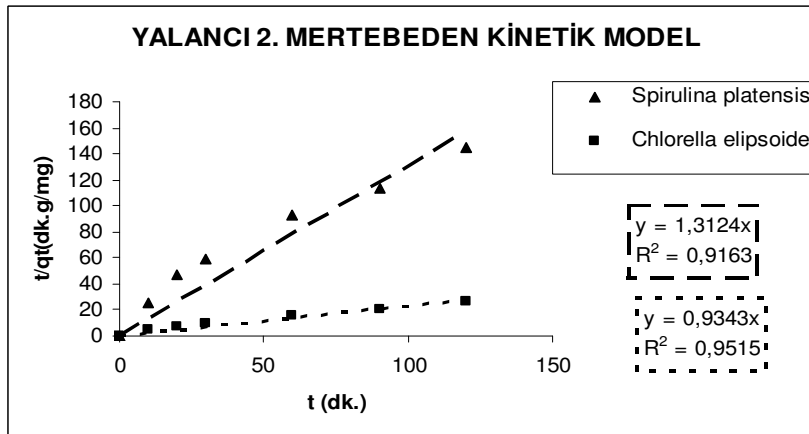
Elovich Kinetik Model için çizilen grafiklerin başlangıç kesim noktası $\ln\alpha\beta$ ve doğruların eğimi de $1/\beta$ değerlerini vermektedir. Buna göre α , β katsayıları hesaplanmıştır. Bu modelde her iki fitoplankton türü için 0.96 ve üzeri R^2 değerlerinin eldesiyle sonuçların Elovich Kinetik Model ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

5.1.3. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model

Kinetik çalışmaları sonuçları Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Şekil 5.7 ve 5.8'de sırasıyla 1000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ Cr^{+6} konsantrasyonları için Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ($C_0 = 1000 \mu\text{g/L}$)



Şekil 5.8. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ($C_0 = 5000 \mu\text{g/L}$)

Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model için çizilen grafiklerin eğimi k katsayısını vermektedir. Buna göre k katsayıları hesaplanmıştır. Bu modelde her iki fitoplankton türü için 0.92 ve üzeri R^2 değerlerinin eldesiyle sonuçların Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

Tüm kinetik model uygulamaları için hesaplanan sonuçlar Çizelge 5.1 ve 5.2’de aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri (Co= 1000 µg/L)

Lagergren Kinetik Modeli			
Fitoplankton	K_{ad} (dk⁻¹)	R²	
<i>Spirulina pl.</i>	0.01	0.70	
<i>Chlorella el.</i>	0.01	0.64	
Elovich Kinetik Modeli			
Fitoplankton	α (mg/g.dk)	β (g/mg)	R²
<i>Spirulina pl.</i>	0.06	19.99	0.97
<i>Chlorella el.</i>	0.06	17.39	0.98
Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model			
Fitoplankton	k (g/mg.dk)	R²	
<i>Spirulina pl.</i>	4.75	0.98	
<i>Chlorella el.</i>	4.57	0.99	

Çizelge 5.2. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri (Co= 5000 µg/L)

Lagergren Kinetik Modeli			
Fitoplankton	K_{ad} (dk⁻¹)	R²	
<i>Spirulina pl.</i>	0.01	0.70	
<i>Chlorella el.</i>	0.01	0.70	
Elovich Kinetik Modeli			
Fitoplankton	α (mg/g.dk)	β (g/mg)	R²
<i>Spirulina pl.</i>	0.04	3.45	0.99
<i>Chlorella el.</i>	0.06	2.96	0.96
Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model			
Fitoplankton	k (g/mg.dk)	R²	
<i>Spirulina pl.</i>	1.31	0.92	
<i>Chlorella el.</i>	0.93	0.95	

Gokhale ve ark. (2007), *Spirulina platensis* ve *Chlorella vulgaris* ile yaptıkları Cr^{+6} biyosorpsiyon çalışmasında 50 mg/L Cr^{+6} içeren atıksuda 25°C sıcaklık ve 1gr/L alg dozajında, 5-600 dakika arası kontakt sürelerinde, her iki tür için birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, k_1 değerini 0.0004 dk⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Sikaily ve ark. (2007), *Ulva lactuca* ile yaptıkları Cr^{+6} biyosorpsiyon çalışmasında ise 50 mg/L Cr^{+6} başlangıç konsantrasyonu, 2 gr/L alg dozajı, pH 1 ve 40 dakika kontakt süresinde 1. Dereceden Kinetik Model için; biyosorpsiyon kapasitesi, q_e değerini 4.62, model katsayısı, $K_1(*10^3)$ değerini 16.35, ve R^2 değerini 0.924; 2. Dereceden Kinetik Model için; q_e değerini 4.64, $K_2(*10^3)$ katsayısını 14.60 ve R^2 değerini 0.994 olarak bulmuşlardır.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan kinetik çalışmaların yaygın olarak kullanılan kinetik modellere uygulanması neticesinde biyosorpsiyonun uygulanan tüm kinetik modellere uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elovich Kinetik Modeliyle en iyi değerlerin elde edildiği görülmüştür.

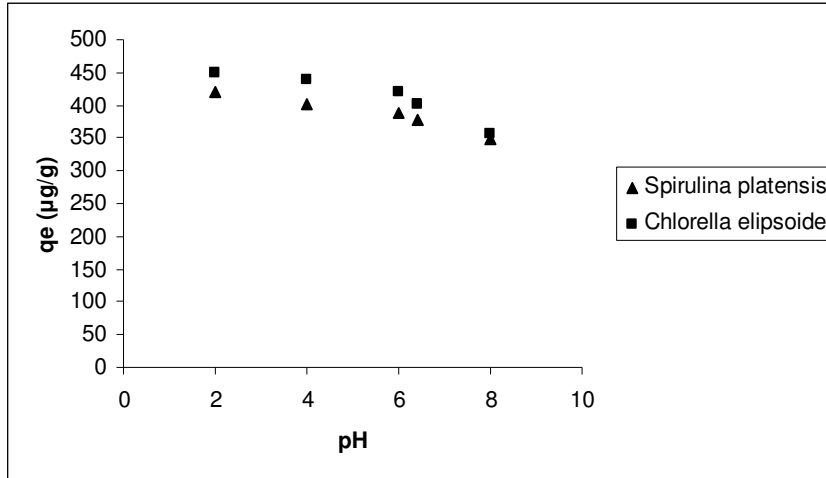
5.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bu bölümde pH, sıcaklık, biyosorbent miktarı değişimi, karıştırma hızı gibi biyosorpsiyonu etkileyebilecek faktörlerin Cr^{+6} biyosorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren deneylerin sonuçları verilmiştir.

5.2.1. pH

Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri pH'dır. Metal alımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal kationları arasındaki rekabetle veya negatif yüklü metal iyonları ile pozitif yüklü bağlanma bölgeleri arasındaki elektrostatik çekim ile ilgilidir.

Cr^{+6} biyosorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine pH'nın Etkisi

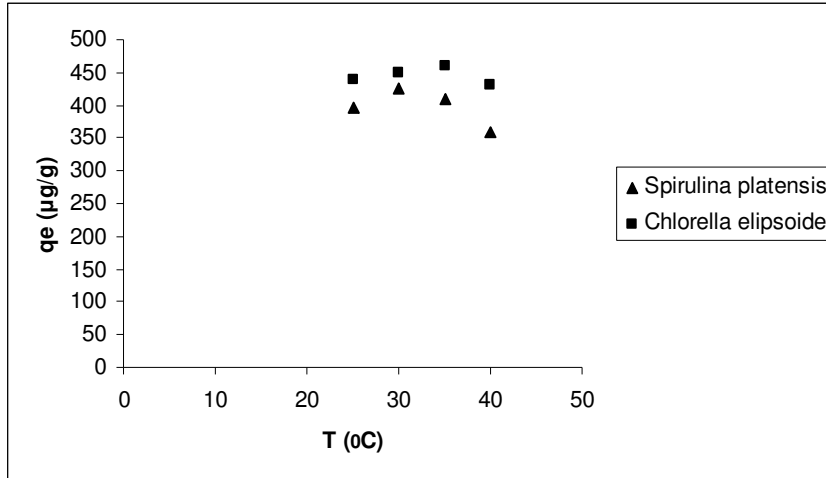
(Co=2000 µg/L, T=25⁰C, K.H=250 rpm, m=0,1 gr)

Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir.

Chlorella elipsoide ve *Spirulina platensis* ile yapılan Cr⁺⁶ giderim çalışmasında en yüksek kapasite yaklaşık pH 2 değerinde elde edilmiştir. Ancak özellikle çevre mühendisliği uygulamalarında ekonomik şartlar ön planda tutulması gerektiğinden izoterm çalışmalarında orijinal pH değerlerinde çalışılmıştır.

5.2.2. Sıcaklık

Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda gerçekleşen enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Cr⁺⁶ biyosorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

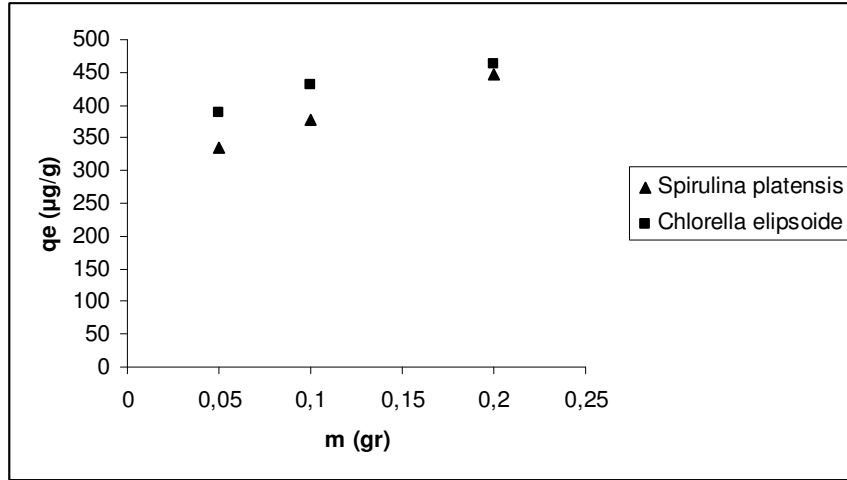


Şekil 5.10. Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi
(Co=2000 µg/L, K.H=250 rpm, pH=6.43 Orijinal, m=0,1 gr)

Chlorella elipsoide ve *Spirulina platensis* ile Cr⁺⁶ biyosorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 35 ve 30⁰C sıcaklıklarda elde edilmiştir. Sıcaklığın 25⁰C'den 35⁰C'ye çıkması ile *Chlorella elipsoide* ile yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesi bir miktar artmakla beraber, *Spirulina platensis* ile kapasitenin 35⁰C'den sonra düştüğü gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızının arttığı düşünülmektedir. 40⁰C'de biyosorpsiyonun azalması ise yüksek sıcaklığın biyokütlerdeki aktif bağlanma bölgelerine zarar vererek biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.

5.2.3. Biyosorbent Miktarı

Biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbent dozajı da önemli bir faktördür. Cr⁺⁶ biyosorpsiyon kapasitesine başlangıç biyosorbent miktarı değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

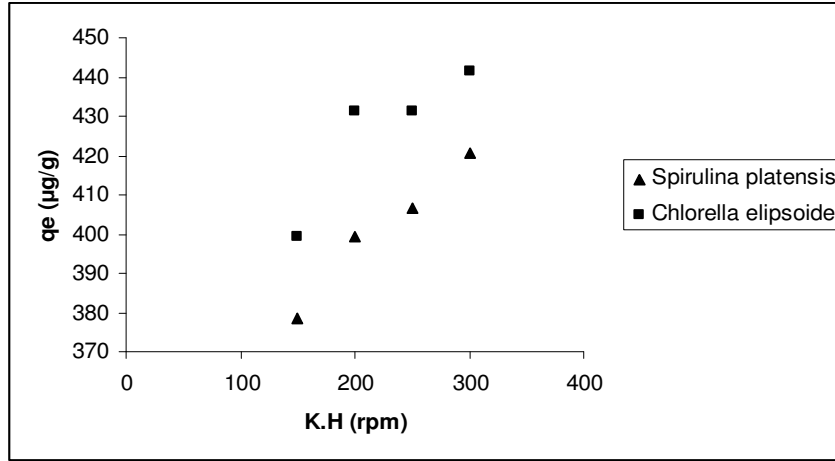


Şekil 5.11. Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Biyosorbent Miktarının Etkisi
(Co=2000 µg/L, T=25 °C, K.H=250 rpm, pH=Orijinal)

Biyosorpsiyon çalışmalarında genelde biyosorbent dozajı arttıkça daha fazla metal iyonu adsorbe olur. *Chlorella elipsoide* ve *Spirulina platensis* ile yapılan bu Cr⁺⁶ giderim çalışmasında da biyosorbent miktarı arttıkça Cr⁺⁶ iyonunun giderim verimi artmış ve her iki tür için de optimum dozaj 0,1 gr/L olarak belirlenmiştir.

5.2.4. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının Cr⁺⁶ ağır metal iyonunun biyosorpsiyonuna etkisi, numunelerin düşük, orta ve yüksek hızda çalkalanması ile belirlenmiştir. Çalkalama, solüsyondaki metal iyonları ile biyokütledeki bağlanma bölgelerinin etkileşimini hızlandırmaktadır. Cr⁺⁶ biyosorpsiyon kapasitesine karıştırma hızı değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Cr⁺⁶ Biyosorpsiyon Kapasitesine Karıştırma Hızının Etkisi
(Co=2000 µg/L, T=25 °C, pH=Orijinal, m=0,1 gr)

Spirulina platensis ve *Chlorella elipsoide* ile yapılan biyosorpsiyon deneylerinde karıştırma hızı artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Optimum karıştırma hızı 250 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

Gokhale ve ark. (2007), *Spirulina platensis* ve *Chlorella vulgaris* ile yaptıkları Cr⁺⁶ biyosorpsiyon çalışmasında 50 mg/L Cr⁺⁶ içeren atıksuda 25°C sıcaklık ve 1gr/L alg dozajında biyosorpsiyon kapasitesini, *Spirulina platensis* ve *Chlorella vulgaris* için sırasıyla 42.27 ve 40.91 mg/g olarak bulmuşlardır.

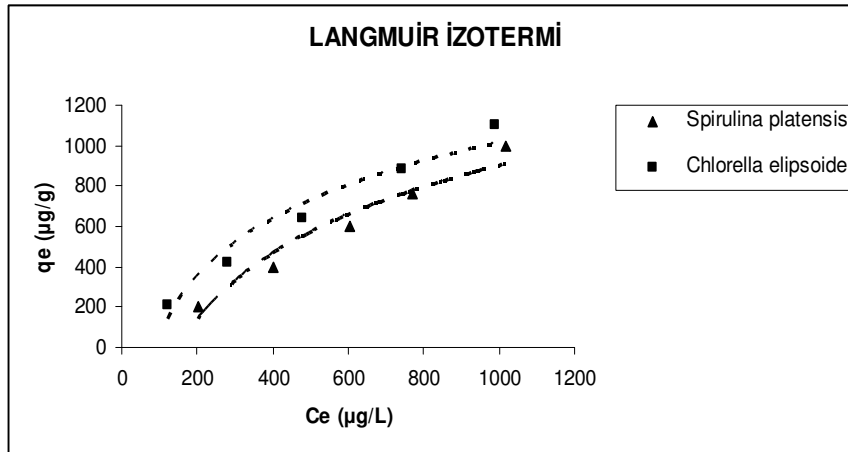
Literatürde Cr⁺⁶ giderimi için çeşitli mikrobiyal kütlelerle yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında mikroorganizmaların sorpsiyon yeteneği ve işletim koşullarının farklılığına bağlı olarak farklı giderim ve biyosorpsiyon kapasiteleri görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda Cr⁺⁶ içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha düşük olurken, yüksek konsantrasyonlarda Cr⁺⁶ içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha yüksek olmaktadır.

5.3. İzoterm Deneyleri

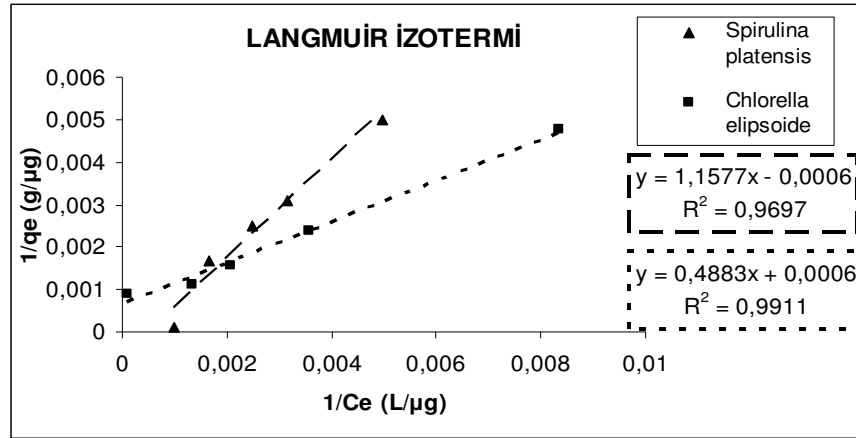
Biyosorpsiyona farklı başlangıç Cr^{+6} konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde, konsantrasyon arttıkça Cr^{+6} giderim veriminde azalma görülmüştür. *Chlorella elipsoide* daha yüksek Cr^{+6} alımı gerçekleştirmiştir. İzoterm çalışmasının sonuçları sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulanmıştır.

5.3.1. Langmuir İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Langmuir izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 5.13 ve 5.14’de gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Langmuir İzotermi

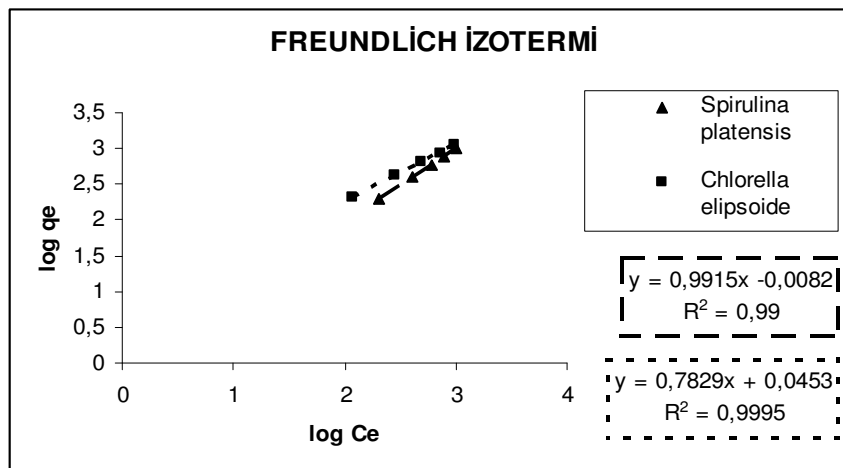


Şekil 5.14. Langmuir İzotermine Doğrusal Gösterimi

Langmuir İzotermi için çizilen doğrusal grafiğin eğimi $1/Q^0$ katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $1/Q^0 \cdot b$ değerini verecektir. Buna göre Q^0 ve b katsayıları hesaplanmıştır. Bu izotermde iki fitoplankton türü için R^2 değerleri 0.97 ve 0.99 bulunarak sonuçların Langmuir İzotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Yüksek b değerleri adsorbatın adsorbente bağlanma ilgisinin arttığının bir göstergesidir.

5.3.2. Freundlich İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Freundlich İzotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.15’de gösterilmiştir.

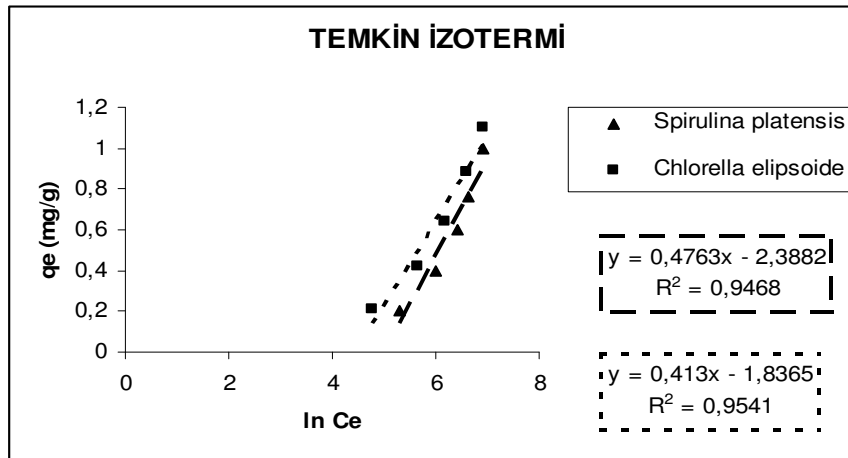


Şekil 5.15. Freundlich İzotermine Doğrusal Gösterimi

Freundlich İzoterminin doğrusal grafiğinin eğimi $1/n$ katsayısını, grafiğın eksenini kestiğı başlangıç noktası ise $\log K_F$ katsayısını verecektir. Buna göre n ve K_F katsayıları hesaplanmıştır. Bu izotermde her iki fitoplankton türü için R^2 değeri 0.99 bulunarak sonuçların Freundlich İzotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Yüksek K_F değerleri kolay adsorplanmayı temsil etmektedir. n değeri, adsorpsiyon bağının kuvvetli olup olmaması ile ilgilidir.

5.3.3. Temkin İzotermi

İzoterm çalışmasının sonuçları Temkin izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Temkin İzotermi Doğrusal Gösterimi

Temkin İzoterminin doğrusal grafiğinin eğimi K_T katsayısını, grafiğın eksenini kestiğı başlangıç noktası ise $K_T \cdot \ln a_T$ değerini verecektir. Buna göre K_T ve a_T katsayıları hesaplanmıştır. Bu izotermde her iki fitoplankton türü için R^2 değeri 0.95 bulunarak sonuçların Temkin İzotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

Tüm izoterm çalışmaları sonucu hesaplanan sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Kullanılan İzoterm Sabitlerinin Değerleri

Langmuir İzotermi			
Fitoplankton	Q^o(mg/g)	b (L/mg)	R^2
<i>Spirulina pl.</i>	1.73	0.01	0.97
<i>Chlorella el.</i>	3.04	0.58	0.99
Freundlich İzotermi			
Fitoplankton	K_F	n	R^2
<i>Spirulina pl.</i>	0.98	1.01	0.99
<i>Chlorella el.</i>	1.11	1.27	0.99
Temkin İzotermi			
Fitoplankton	a_T (L/g)	K_T (J/mol)	R^2
<i>Spirulina pl.</i>	0.01	0.48	0.95
<i>Chlorella el.</i>	0.01	0.41	0.95

Anjana ve arkadaşları 2007 yılında *Nostoc calcicola* ve *Chroococcus sp.* ile yaptıkları Cr^{+6} biyosorpsiyon çalışmasında, 5-20 mg/L başlangıç Cr^{+6} konsantrasyonu, pH 3-4 ve 30 dk. kontakt süresi sonunda Langmuir ve Freundlich izotermi sabitlerini sırasıyla; *Chroococcus sp* için K_d , 0.59 1/dk, K_F , 210.37 mg/g; *Nostoc calcicola* için K_d , 0.97 1/dk, K_F , 40.07 mg/g ve biyosorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g) değerlerini *Chroococcus sp.* için 21.36 mg/g ve *Nostoc calcicola* için 12.23 mg/g olarak bulmuşlardır.

Nakiboğlu ve Sevindir (2005), *Chlorella sp.* ve *Scenedesmus obliquus* ile yaptıkları Cr^{+6} biyosorpsiyon çalışmasında 0.85 mg/L Cr^{+6} içeren sentetik atıksuda pH 1-2, 25°C sıcaklık ve 0.5 gr/L alg dozajında maksimum biyosorpsiyon kapasitesini, $q_{e,max}$ (mg/g), *Chlorella sp.* ve *Scenedesmus obliquus* için sırasıyla 1.52 ve 1.54 mg/g olarak bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında da belirlenen optimum şartlarda *Spirulina platensis* için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ($q_{e,max}$) 1.001 mg/g, *Chlorella elipsoide* için 1.128 mg/g olarak bulunmuştur.

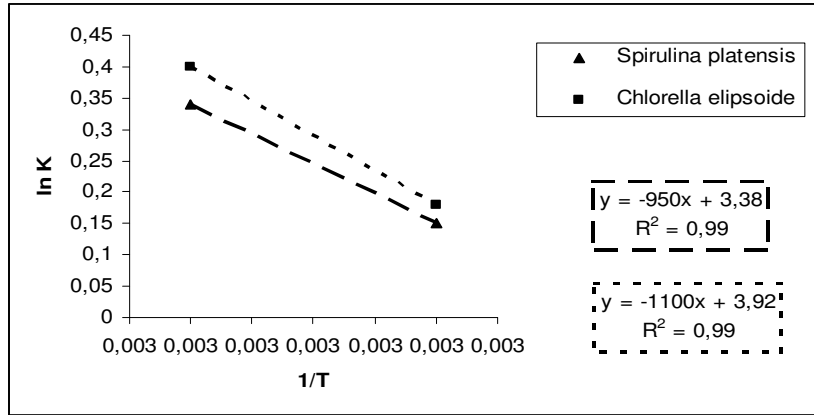
Her iki organizmada da başlangıç Cr^{+6} konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Elde edilen sayısal verilere göre, *Chlorella elipsoide*'in atıksudan Cr^{+6} metalini biyosorplama kapasitesi *Spirulina platensis*'den yüksektir.

Ayrıca her iki fitoplanktonik organizma için izoterm deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson İzotermlerine uyum sağladığı görülmüştür. Hesaplanan izoterm sabitlerine göre de *Chlorella elipsoide*, *Spirulina platensis*'e göre yaklaşık 1.5 kat daha fazla Cr^{+6} alımı gerçekleştirmiştir. Hesaplanan izoterm sabitlerinin literatür örnekleri ile uyum gösterdiği belirlenmiştir.

5.4. Termodinamik Parametrelerin Hesapları

Termodinamik, fiziksel ve kimyasal prosesler sırasındaki enerji değişikliklerini inceleyen bilim dalıdır. Özellikle kimyasal prosesler sırasında ihtiyaç duyulan enerji ve/veya açığa çıkan enerji önemlidir.

Bu bölümde proses sırasındaki enerji değişikliklerine göre hesaplanan termodinamik parametrelerin sonuçları verilmiştir. Termodinamik K denge sabiti, biyosorpsiyon sonrası çözeltinin dengedeki metal konsantrasyonu, C_{eq} (mg/L) ve farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal konsantrasyonu C_e (mg/L) arasındaki C_{eq}/C_e formülünden esasla hesaplanmıştır. Bir reaksiyonun denge sabiti ile termokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi $\Delta G^0 = -RT \ln(K)$ denklemi ortaya koymaktadır. Böylece reaktant ve ürünlerin termokimyasal özellikleri kullanılarak denge sabiti hesaplanabilmektedir. K denge sabiti hesabından sonra $\Delta G^0 = -RT \ln(K)$ formülünden esasla reaksiyonun serbest enerji değişikliği, ΔG^0 (kJ/mol) değerleri hesaplanmıştır. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji (ΔG^0) ile ifade edilir. ΔG^0 eldesinden sonra hesaplanan $\ln K$ değerlerine karşı biyosorpsiyon esnasında çalışılan farklı sıcaklık değerleri $1/T$ ($^0C+273K$) grafiğe geçirilerek prosesin diğer termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Buna göre çizilen grafik Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



Şekil 5.17. Termodinamik Parametreleri

Bu grafikte $\ln K = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT$ denklemine göre grafiğin eğimi $\Delta H^0 / R$ değerini, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $\Delta S^0 / R$ değerini verecektir. Bu denklemde ΔS^0 (kJ/mol/K) sistemin entropi değişimini, R gaz sabitini (8.314 j/mol.K) ve ΔH^0 (kJ/mol) entalpi değişimini ifade etmektedir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Entropi (S) ise bütün sistemlerin dengeye ulaşmak için çalıştığını söyler. Sistem dengeye ulaşmaya kadar iş yapar. Buna göre ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm termodinamik parametrelerine ait sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Termodinamik Parametre Hesapları

Biyosorbent	T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol/K)
<i>Spirulina platensis</i>	25	-0.37	7.89	0.028
	30	-0.83		
<i>Chlorella elipsoide</i>	25	-0.44	9.15	0.032
	30	-0.98		

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Negatif ΔG^0 değerleri prosesin mümkün olduğunu ($K > 1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. Isı absorplaması neticesinde gerçekleşen kimyasal değişiklikler endotermik reaksiyonlar olarak adlandırılır ve ΔH pozitifdir. Bu sonuçlarla reaksiyonun endotermik olduğu görülmektedir.

6. DEĞERLENDİRME

Biyosorpsiyon yöntemiyle atıksulardan ağır metallerin giderilmesi diğer geleneksel yöntemlere göre daha etkili, ekonomik, kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Biyosorpsiyon işleminde pH, sıcaklık, biyosorbentlere uygulanan ön işlemler, biyosorbent dozajı, karıştırma hızı, çözeltilerdeki metal iyonu konsantrasyonu, biyosorbent kültürünün yaşı gibi faktörler biyosorpsiyon verimini etkilemektedir. Ancak bu etkiler her mikroorganizma türü ve işletim koşulları için farklıdır.

Sıcaklık ve pH gibi parametrelerin biyosorpsiyonda çok önemli olduğu bilinmektedir. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Metal alımı ve pH arasındaki ilişki bakteriyel hücre duvarındaki çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, metallerin biyosorpsiyonunda, düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitifdir ve H_3O^+ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir. Krom iyonları ise optimum pH'larda $HCrO_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$ halinde bulunur. pH azaldıkça, hücre yüzeyi pozitif yüklü olurken, pH arttıkça hücre yüzeyi negatif yüklü olur. Düşük pH değerlerinde, fonksiyonel grupların (karboksil ve amino grupları) protonları biyokütleyle pozitif yük verir ve böylece negatif yüklü metal iyonları ile pozitif yüklü bağlanma bölgeleri arasında elektrostatik çekim gerçekleşir. pH'ın artmasıyla biyosorbentteki pozitif yük yoğunluğu azalır. Bu nedenle biyosorbentin metal bağlama kapasitesi düşer.

Sıcaklık ve pH'ın aynı veya zıt yönde azalış ve artışlarından sistem farklı yönde etkilenebilir. Sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Ayrıca farklı mikroorganizma çeşitleri aynı ortam koşullarında farklı giderim kapasiteleri sağlayabilmektedir. Ayrıca metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması için mikrobiyal biyosorbentlere NaOH, metil alkol, asetik asit, formaldehit, vb. çözeltilerle muamele ettirme, ısıtma, otoklav, sıcak suyla kaynatma vb. ön işlemler uygulanabilir.

Bu işlemlerle birlikte diğer işletme koşullarıyla beraber farklı tür mikroorganizmalar için farklı giderim kapasiteleri olabilmektedir.

Bu tez çalışmasında; Cr⁺⁶ metalinin *Spirulina plantensis* ve *Chlorella elipsoide* isimli fitoplanktonik organizmalar kullanılarak biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Cr⁺⁶ metalinin *Spirulina plantensis* ve *Chlorella elipsoide* ile biyosorpsiyonunun dengeye geliş süresini tahmin etmek için kinetik deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin verileri güncel olarak kullanılan kinetik modellere uygulanmıştır. Biyosorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık, biyosorbent miktarı, karıştırma hızı değişimi gibi faktörlerin Cr⁺⁶ giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca biyosorpsiyona farklı başlangıç metal konsantrasyonlarının etkisini belirlemek amacıyla izoterm çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları da su ve atıksu arıtma uygulamaları dalarının analiz edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılabilen güncel adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Sonuçların kinetik modeller ve adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu görülmüştür.

Spirulina plantensis ve *Chlorella elipsoide* isimli fitoplanktonik organizmalar ile yapılan bu çalışma neticesinde belirlenen optimum şartlarda yüksek Cr⁺⁶ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu ve literatürdeki benzeri çalışmaların sonucunda biyosorpsiyon yönteminin su ve atıksu ortamlarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde etkili bir yöntem olabileceği görülmüştür. Yapılacak çalışmalarla daha etkili ve ucuz arıtım sistemlerinin geliştirilmesi ve mevcut su kaynaklarının korunması mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR

Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., Biosorption of Iron (III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms, *Process Biochem.*, 34: 483-491, 1999.

Donmez, G., Aksu, Z., Removal of Cr^{+6} from Saline Wastewaters by *Dunaliella species*, *Process Biochemistry*, 38 , 751-762, 2002.

Aksu, Z., Kutsal, T. A., Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *C. Vulgaris*, *Environ. Technol.* Vol. 11, p. 979-987, 1990.

Aksu, Z., Kutsal, T. A., Bioseparation Process for Removing Lead (II) Ions from Waste Water by Using *C. vulgaris*, *Journal Chem. Tech. Biotechnol.*, 52; 109-118, 1991.

Anjana, K., Kaushik, A., Kiran, B., Nisha, R., Biosorption of Cr^{+6} by Immobilized Biomass of Two Indigenous Strains of Cyanobacteria Isolated from Metal Contaminated Soil *Journal of Hazardous Materials*, 2007.

Arica, M. Y., Bayramoglu, G., Cr^{+6} Biosorption from Aqueous Solutions Using Free and Immobilized Biomass of *Lentinus Sajor-caju*, Preparation and Kinetic Characterization *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 253, 203–211, 2005.

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmit-Kocaeli, 2007.

Bayramoglu, G., Celik, G., Yalcın, E. ve ark., Modification of Surface Properties of *Lentinus Sajor-caju* Mycelia by Physical and Chemical Methods: Evaluation of their Cr^{6+} Removal Efficiencies from Aqueous Medium, *J. Hazar. Mater.*, 2005.

Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand B. L., Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.

Blais, F., Tyagi, R.O. AucIair, C., Bioreaching of Metals from Sewage Sludge: Effects of Temperature Water Res. 27; 1, 111-120, 1993.

Chakravarti, A. K., Chowdhury, S. B., Chakrabarty, S., Chakrabarty, T., Mukherjee, D. C., Liquid Membrane Multiple Emulsion Process of Chromium (VI) Separation from Wastewaters, Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects Vol. 103, p. 59-71, 1995.

Chong, A. M. Y., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y., Performans of Different Microalgal Species in Removing Nickel and Zinc from Industrial Wastewater, Chemosphere, 41, 251-257, 2000.

Costa, A. C. A. and Leite S. G. F., Metal Biosorption by Sodium Alginate Immobilized *Chlorella homosphaera*., Biotechnol. Lett., 13: 8, 559-562, 1991.

Cotton, A. F., Wilkinson, G., In Advanced Inorganic Chemistry, 5th edn., Wiley, J. and Sons., New York, 680, 1988.

Dahbi, S., Azzi, M., Guardia, D. M., Removal of Hexavalent Chromium from Wastewaters by Bone Charcoal, Fresenius, J. Anal. Chem. Vol. 363, p. 404-407, 1999.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra A., Mer'eb, M., Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances in Environmental Research, Vol. 6, I. 4, 2002.

EPA, United States Environmental Protection Agency, USA, 1999.

FDA, United States Food and Drug Administration, USA, 1999.

Gokhale, S. V., Jyoti, K. K., Lele, S. S., Kinetic and Equilibrium Modeling of Chromium (VI) Biosorption on Fresh and Spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* Biomass, *Bioresource Technology*, 2007.

Göde, F., Reçineler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atıksulara Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya, 2002.

Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S., Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud-an Aluminium Industry Waste, *Wat. Res.*, 35 (5), 1125-1134, 2001.

Hayashi, O., Hirahashi, T., Katoh, T., Miyajima, H., Hirano, T., Okuwaki, Y., Class Specific Influence of Dietary *Spirulina platensis* on Antibody Production in Mice, *J. Nutr. Sci. Vitaminol*, 44, 841–851, 1998.

Ho, Y. S., Mckay, G., A, Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Trans. IChemE*. 76B, 332–340, 1998.

Holan, Z. R., Volesky, B., Prasetyo, I., Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae, *Biotechnol. Bioeng.*, 41: 819-825, 1993.

Horsfall, M., Abia, A. A., Spiff, A.I., Removal of Cu (II) and Zn (II) Ions from Wastewater by Cassava (*Manihot Esculenta* Cranz) Waste Biomass, *African J. of Biotech.*, 2, 360-364, 2003.

Hussein, H., Ibrahim, S. F., Kandeel, K., Biosorption of Heavy Metals from Wastewater Using *Pseudomonas sp.*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 1, 7, 38-46, 2004.

İlhan, S., Nourbakhsh, N. M., Kılıçarslan, S., Özdağ, H., Removal of Chromium, Lead and Copper Ions from Industrial Wastewaters by *Staphylococcus saprophyticus*, *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 50-57, 2004.

Jin, E., Polle, J. E. V., Lee, H. K., Hyun, S. M., Chang, M., J. Microbiol. Biotechnol. 13, 165, 2003.

Kadukova, J., Vircikovai E., Comparison of Differences Between Copper Bioaccumulation and Biosorption, Environment International, 2004.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2003.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., Mabuni, C. A., Critical Assessment of Chromium in the Environment, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 29 (1), 1-46, 1999.

Kobyay, M., Adsorpsiyon Prosesleri Ders Notları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2006.

Kongsricharoern, N., Polprasert, C., Chromium Removal by a Bipolar Electrochemical Precipitation Process, Water Science and Technology, Vol. 34, Issue 9, 1999.

Kovacevic, Z. F., Sipos, L., Briksi, F., Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* from Aqueous Solutions, Food Tech. Biotech., 38, 211–216, 2000.

Lagergren, S., Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. Vol., 1998.

Lloyd, J. R., Bioremediation of Metals; the Application of Microorganisms that Make and Break Minerals, Microbiology Today, 29, 67-69, 2002.

Low, M. J. D., Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, Chem. Rev. 60, 267–312, 1960.

Mai, W., Tobin, J. M., Determination and Modelling of Effects of pH on Peat Biosorption of Chromium, Copper and Cadmium, *Biochemical Engineering Journal*, 18, 33–40, 2004.

Mann, H., Biosorption of Heavy Metals by Bacterial Biomass. p. p. 93-138 in Volesky, B., (ed.) *Biosorption of Heavy Metals*. CRC. Raton, F. L, 1990.

Melo, J. S., D'Souza, S. F., Removal of Chromium by Mucilaginous Seeds of *Ocimum Basilicum*, *Bioresource Technology*, 92, 151–155, 2004.

MTA Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi, 2002.

Nakiboğlu, T., Sevindir., H. C., Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, 2006.

Özer, A., Özer, D., Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta *Cladophora crispata* ile Giderilmesi, *Tr. J. Of Engineering and Environmental Science*, 22, 305-313, 1998.

Pagilla, K., Canter, L. W., Laboratory Studies on Remediation of Chromium Contaminated Soils, *J. Environ. Eng.*, 125 (3), p. 243-248., 1999.

Patterson, J. W., *Wastewater Treatment*, Science Publishers, USA, 1977.

Rai, D., Sass, B. M., Moore, D. A., Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, 26 (3), 345-349, 1987.

Rether, A., Entwicklung und Charakterisierung Wasserlöslich Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere Zur Selektiven Abtrennung Von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, 2002.

Sağ, Y., Açıklık, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., İkili Metal Karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e Yarışmalı Biyosorpsiyonu Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara, 1993.

Sağlam, N., Cihangir, N., Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, 157-161, 1995.

Sahin, Y., Ozturk, A., Biosorption of Chromium(VI) Ions from Aqueous Solution by the Bacterium *Bacillus huringiensis*, *Process Biochemistry*, 40, 1895–1901, 2005.

Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.

Seki, H., Suzuki, A., Maruyama, H., Biosorption of Chromium(VI) and Arsenic(V) onto Methylated Yeast Biomass, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 261–266, 2005.

Sen, A. K. and Mondal, N. G., Removal and uptake of copper (II) by *Salvinia natans* from Wastewater, *Water Air and Soil Pollution*, 49; 1-6, p., 1990.

Sengupta, A. K., Subramonian, S., Clifford, D., More on Mechanism and Some Important Properties of Chromate Ion Exchange, *J. Environ. Eng.*, 114 (1), 137-153, 1988.

Sikaily, A. E., Nemr, A. E., Khaled, A., Abdelwehab, O., Removal of Toxic Chromium from Wastewater Using Green alga *Ulva lactuca* and its Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2007.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. Edition, 1998.

Stanley, C. L., Ogden, L. K., Biosorption of Copper (II) from Chemical Mechanical Planarization Wastewater, *J. Env. Man.*, 69, 289-297, 2003.

Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Lekkas, T. D., Speciation of Chromium in Wastewater and Sludge by Extraction with Liquid Anion Exchanger Amberlite LA-2 and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 478, 119-127, 2003.

Temkin, M. J., Pyzhev, V., *Acta Physiochim*, URSS 12, 217, 1940.

Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K., Study on Biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*, 23, 185–192, 2005.

Ting, Y. P., Lawson, F., Prince L.G., Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*: II Multi-Ion Stiation, *Biotechnol. Bioeng.*, 37: 445-455 p., 1991.

Tiravanti, G., Petruzzelli, D., Passino, R. Pretreatment of Tannery Wastewaters by An Ion Exchange Process for Cr III Removal and Recovery, *Water Sci. Technol.* Vol. 36, p.197-207, 1997.

TSE, 266, İçme Suları Türk Standartları, Ankara, 1984.

Tsezos, M. and Volesky, B., Biosorption of Uranium and Thorium, *Biotech. and Bioeng.*, 23, 583-604, 1981.

Tunali, S., Kiran, I., Akar, T., Chromium (VI) Biosorption Characteristics of *Neurospora Crassa* Fungal Biomass, *Minerals Engineering*, 2005.

Tünay, O., Övez, S., Alp, K., Şakar, S., Sunter İ. Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması, *Teknoloji İletimi Semineri No: 1, İSO-SKATMK, İstanbul, Türkiye.*, 1991.

Westbrook, J., Chromium and Chromium Alloys, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, 54-82, Wiley Interscience, New York, USA, 1983.

WHO, World Health Organization, 1988.

Yazgan, A., Özcengiz, G., Alaeddinoğlu, G., Studies on Metal Resistance System in *Kluyveromyces marxianus*, *Biological Trace Element Research*, 38: 117-127 p, 1993.

Ziagova , M., Dimitriadis, G., Aslanidou, D., Papaioannou, X., Litopoulou, E., Liakopoulou-Kyriakides, M., Comparative Study of Cd (II) and Cr (VI) Biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas sp.* in Single and Binary Mixtures, *Bioresource Technology*, 98 2859, 2865, 2006.

Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X., Matis., K. A., Biosorption of Toxic Metals from Aqueous Solutions by Bacteria Strains Isolated from Metal-Polluted Soils, *Process Biochemistry*, 39, 909–916, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi: 01.06.1979
Doğum Yeri: İstanbul

Eğitim Bilgileri

Lise: Haydarpaşa Süper Lisesi, 1997.
Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 2004.
Yüksek Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.

Mesleki Deneyimler

Çalıştığı Kurum (lar): Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Çevre Mühendisliği Bölümü, Araştırma
Görevlisi, 2007.