

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SARI ÇAM (*Pinus sylvestris*) KOZALAĞI BİYOMASI
KULLANILARAK ATIKSULARDAKİ AĞIR METALLERİN
BİYOSORPSİYONU**

10 5258

Handan UCUN

Yönetici: Yrd. Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

Yüksek Lisans Tezi

105258
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan bir çalkalayıcıda, *Pinus sylvestris* (Sarı Çam) kozalaklarından elde edilen biyomas ile Cr^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Başlangıç pH' ı, başlangıç metal iyon derişimi, biyomas derişimi ve karıştırma hızının, biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve biyosorpsiyon verilerinin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

En yüksek giderme veriminin Cr^{6+} iyonları için pH 1' de, Pb^{2+} iyonları için ise pH 4' de gerçekleştiği bulunmuştur. En uygun biyosorpsiyon koşulları Cr^{6+} iyonları için pH=1, T=25°C, karıştırma hızı =150 rpm, $C_0=150$ mg/L, m=1g/L, Pb^{2+} iyonları için ise pH=4, T=25°C, karıştırma hızı =150 rpm, $C_0=50$ mg/L, m=4g/L olarak belirlenmiştir. Metal / Biyokütle oranının artması ile biyosorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür.

En uygun koşullarda Cr^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının Sarı Çam kozalağı biyoması (ÇKB) üzerine biyosorpsiyonunun, Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu saptanmıştır.

SUMMARY

In a shaker working in stirring speed and constant temperature, the biosorptions of Cr^{6+} and Pb^{2+} ions with cone biomass of *Pinus sylvestris* were researched. The effects of initial pH, initial metal ion concentration, biomass concentration and stirring speed on biosorption efficiency were examined and the convenience of the results for biosorption experiments to the adsorption isotherms of Freundlich and Langmuir was examined.

The highest removal efficiencies realized for Cr^{6+} ions and Pb^{2+} ions were found in pH: 1 and pH: 4, respectively. The most suitable biosorption circumstances were determined as pH=1 for Cr^{6+} ions and $T=25^{\circ}\text{C}$, stirring speed=150 rpm, $C_0=150\text{ mg/L}$, $m=1\text{ g/L}$, as pH=4 for Pb^{2+} ions and $T=25^{\circ}\text{C}$, stirring speed=150 rpm, $C_0=50\text{ mg/L}$, $m=4\text{ g/L}$. An increase in Metal / Biomass ratio caused a decrease in biosorption efficiency.

In biosorption of Cr^{6+} and Pb^{2+} ions on to cone biomass of *Pinus sylvestris* (PSB), conducted at the most convenient conditions, it has been found that Freundlich isotherm is more convenient than Langmuir isotherm.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteğinden dolayı tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN' a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde her türlü kolaylığı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Avni ÇAKICI' ya, Sayın Prof. Dr. Ömer Faruk ALGUR' a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmayı destekleyen ve numunelerin analizlerini yapan Erzurum Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğü Yetkilileri' ne, Çevre Mühendisi Sayın Ali FİDAN' a , her aşamada yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Şahset İRDEMEZ' e, Uz. Ensar OĞUZ' a ve Sayın Metin DAL' a teşekkür etmeyi borç bilirim.

Tüm yaşantım boyunca, benden maddi ve manevi desteklerini, hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Handan UCUN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMA VE SİMGELER	vi
 1. GİRİŞ	 1
 2.GENEL BİLGİLER	 4
2.1. Atıksular	4
2.2. Su Kalite Kriterleri ve Standartları ile Atıksu Standartları	5
2.3. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi	7
2.4. Ağır Metallerin Kaynakları	8
2.5. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	11
2.5.1. Krom Giderim Yöntemleri	13
2.5.2. Kurşun Giderim Yöntemi	13
2.6. Adsorpsiyon	14
2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon	14
2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon	14
2.6.3. İyonik Adsorpsiyon	15
2.7. Biyosorpsiyon ve Ağır Metallerin Biyosorpsiyon Mekanizması	15
2.8. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	17
2.9. Biyosorpsiyon İzotermi	19
2.9.1.Freundlich İzotermi	19
2.9.2. Langmuir İzotermi	20
2.9.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) Modeli	21
2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri	22

2. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Biyosorbent	24
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.1.3. Deney Sistemi	24
3.2. Metot	24
3.2.1. Biyosorbentin Hazırlanması	24
3.2.2. Cr^{6+} ve Pb^{2+} Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	25
3.2.3. Analiz Yöntemleri	25
 4.SONUÇ VE TARTIŞMA	 26
4.1. Cr^{6+} İyonlarının Biyosorpsiyon Parametreleri	26
4.1.1. Başlangıç pH' ının Cr^{6+} İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi	26
4.1.2. Başlangıç Cr^{6+} İyon Derişiminin Cr^{6+} Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	28
4.1.3. Başlangıç Biyomas Derişiminin Cr^{6+} Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	32
4.1.4. Karıştırma Hızının Cr^{6+} İyonlarının Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	33
4.1.5. Ortamda Adsorplanmadan Kalan Cr^{6+} İyonlarının Zamanla Değişimi	35
4.2. Pb^{2+} İyonlarının Biyosorpsiyon Parametreleri	36
4.2.1. Başlangıç pH' ının Pb^{2+} İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi	36
4.2.2. Başlangıç Pb^{2+} İyon Derişiminin Pb^{2+} Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	38
4.2.3. Başlangıç Biyomas Derişiminin Pb^{2+} Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	41
4.2.4. Karıştırma Hızının Pb^{2+} İyonlarının Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	42
4.2.5. Ortamda Adsorplanmadan Kalan Pb^{2+} İyonlarının Zamanla Değişimi	44
4.3. pH' ın Zeta Potansiyeli Üzerine Etkisi	44
 5. KAYNAKLAR	 47

KISALTMALAR VE SİMGELER

a	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg / g)
ABS	: Absorbans
B	: Birim adsorbent üzerine adsorplanan maksimum madde miktarı (mg / g adsorplayıcı)
C	: Konsantrasyon (mg/ L)
Ce	: Dengede adsorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg / L)
Co	: Başlangıçta çözünen derişimi (mg/L)
Cs	: Çözünenin doygunluk derişimi (mg / L)
ÇKB	: Sarı çam kozalağı biyoması
K	: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
K _f	: Adsorpsiyon kapasitesi
n	: Adsorpsiyon şiddeti
q= x /m	: Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan / g adsorplayıcı)
Q _o	: Enerji ile ilgili bir sabit
r	: Regresyon katsayısı
t	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık (°C)
x =Cads	: Adsorplanan çözünenin derişimi (mg/L)
zP	: Zeta potansiyeli (mV)

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin doğmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliği, yüzyılımızın en önemli problemlerinden birini oluşturmaktadır. Sanayileşme ve hızlı nüfus artışının olmadığı 1900' lü yıllardan önce oluşan atıklar, ortamın biyolojik ayrıştırma kapasitesinin altında kaldığı için bu ortamlarda doğal olarak parçalanıp bertaraf edilerek canlılar üzerinde zarar oluşturmadan tekrar ekolojik dolaşımlara sokulmaktaydı. Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme sonucu oluşan evsel ve endüstriyel atıklar, aşırı yoğunlaştırılarak alıcı ortamlara verilmek suretiyle alıcı ortamın biyolojik ayrıştırma kapasitesi aşıldığından bu ortamlarda çevre kirliliği oluşmaktadır. Bu atıklar, biyolojik olarak ayrıştırılabilir karakterde olabileceği gibi özellikle endüstriyel kuruluşların oluşturduğu ağır metaller, sentetik ve toksik maddeler gibi biyolojik olarak ayrıştırılamayan nitelikte de olabilirler (Sağ, 1993; Tünay, 1996).

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların içinde bazen eser bazen de yüksek miktarlarda ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metal kirliliği ise kalıcı seyrelme ve çökme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde doğrudan zehirleyici etkiler yapmaktadır. Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi toksisitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanımıdır. Bu amaçla ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılmasında, kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi esasına dayanan genellikle iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtmalar gerektiren kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu arıtma teknolojilerinin birçok dezavantaja sahip olmaları nedeniyle, son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknoloji geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır (Bayhan, 1996).

Ağır metallerin arıtılmasında alternatif bir proses biyosorbentlerin kullanılmasıdır. Birçok sucul organizmanın (bakteri, maya, alg, vb.) çözünmüş ağır metal ve radyoaktif elementleri adsorbe etme özelliği olduğu belirtilmektedir (Nourbakhsh, et al., 1993; Bakkaloğlu, et al., 1998; Butter, et al., 1998; Matheickal, et al., 1999; Bayhan, et al., 2000; Figueira, et al., 2000).

Yapılan incelemelerde; bitkilerin gelişimleri sırasında, organik bileşiklerle kompleksleşmiş kromu, kolayca içlerine aldıkları ve bitki köklerindeki kromun, filiz ve diğer dokulardakinden 10-100 kat daha fazla olduğu açıklanmaktadır (Cervantes, et al., 2001). Çeşitli bitkilerin (*Typha latifolia*, *Typha angustifolia*, *Phragmites communis*, *Scirpus lakustris* ve *Juncus spp.*), atıksulardan ağır metal uzaklaştırılmasında çok verimli oldukları belirtilmektedir (Groudeva, et al., 2001). Bunun yanı sıra pirinç kabuğu, talaş ve çam ağacı kabukları gibi cansız bitkisel materyaller, ağır metallerin uzaklaştırılmasında, potansiyel biyosorbentler olarak geniş ölçüde araştırılmaktadır (Nedelkoska ve Doran, 2000).

Genellikle canlı hücrenin kendisi (bütünü) tarafından metal biriktirme aktif prosesleri “Biyoakümülyasyon” olarak adlandırılırken, ölü biyokütlenin hücre komponentleri (hücre duvarı elemanları) tarafından pasif metal biriktirme prosesleri “Biyosorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Biyosorpsiyon işleminin avantajı ; atıklar, deniz yosunu veya diğer endüstriyel operasyonlardan (fermantasyon atıkları) elde edilen ham biyosorbentlerin kullanılabilmesidir. Eşsiz özellikleri ile biyomas çeşitlerinin bir kısmı, bilhassa ağır metaller için az veya çok giderim sağlamaktadır. Bu işlem biyosorbent tipine, çözeltideki karışıma, biyosorbentin hazırlanış şekline ve fiziksel – kimyasal çevresel etkilere bağlı olarak gerçekleşmektedir. Biyosorpsiyonda hücre yüzeyinde metal tutulmasının fizikokimyasal temeli kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma, iyon değişimi, adsorpsiyon ve inorganik mikro çökeltme proseslerinden oluşmaktadır. Genellikle, en çok gerçekleşen mekanizmanın iyon değişimi şeklinde olduğu belirtilmektedir (Churchill, et al., 1995; Butter, et al., 1998; Brown, et al., 2000; Volesky, 2001).

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin biyosorbentler tarafından adsorpsiyonunun hızlı ve tersinir olduğunu, ayrıca metabolik proseslerin yardımına gerek kalmadan meydana gelebileceğini göstermiştir. Çoğu çalışmada biyosorbent rejenere edilerek tekrar kullanılabilmiştir (Shumate ve Strandberg, 1985; Butter, et al., 1998; Kapoor, et al., 1999; Yang and Volesky, 1999; Brown, et al., 2000).

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda biyosorpsiyonun ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin bir proses olduğu belirlenmiştir. İnaktif maya hücrelerinin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmalarında atıksulardan ağır metallerin başarılı bir şekilde giderildiği ve biyosorbentin

sudan çapraz akış mikrofiltrasyon tekniği ile ayrılabilirleceği belirtilmektedir (Bayhan, et al., 1997; Keskinler, et al., 1997; Keskinler vd., 1998; Bayhan, et al., 2000).

Ağır metallerden kurşun, krom, bakır ve çinkonun müsaade edilebilir değerlerin üzerine çıkıldığında kronik rahatsızlıklara neden oldukları bilinmektedir. Özellikle 0,05mg/ L' den fazla krom içeren kaynak sularının oldukça toksik oldukları belirtilmektedir (Prakasham, et al., 1999).

Yapılabildiği kadarıyla literatür taramalarında kurşun (II) ve krom (VI) biyosorpsiyonu amacıyla birçok adsorbent kullanılmasına rağmen, kozalaklı bitkilerden kolayca ve bol miktarlarda elde edilebilir olması nedeniyle önemli bir potansiyele sahip olan kozalak biyomaslarının kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, KB kullanılarak Cr^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu ve bu olay üzerinde pH, başlangıç metal iyon deşişimi vb. parametrelerin etkilerinin tespiti amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atıksular

Uygarlığın gelişmesine paralel olarak suyun yeryüzündeki sirkülasyonu orijinal durumu yitirmekte ve bu arada suyun kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir. İnsanlar devamlı olarak çeşitli etkenlerle doğal hidrolojik çevrime müdahale etmekte su kaynağının kalitesini düşürecek düzeylerde organik, inorganik ve biyolojik kirlenme meydana getirmektedir. Su kirliliğinin çeşitli tanımlamaları yapılmakla beraber ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), su kirliliğini , suyun kalitesini ölçülebilecek nispette kötüleştirecek miktar veya konsantrasyonlarda kanalizasyon suyu, sanayii atıksuyu ve diğer zararlı veya istenmeyen maddelerle bozulması olarak tanımlanmaktadır (Bayhan,1996).

Kentlerde ve endüstride kullanıldıktan sonra atılan suların tümü için “atıksu” terimi kullanılmaktadır. Su kirliliğinde en genel tanım su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde verilebilir. Atıksuların kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir.

Gerek tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıksular, gerekse endüstriyel ve evsel atıksular suyun fiziksel özelliklerini bozucu etkiye sahiptir. Fiziksel kirlilik, renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıdaki maddeler ve köpüklenmeyle kendini gösterir. Bu tür sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir.

Atıksuyun kimyasal özelliklerini ise içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Bu anlamda kimyasal kirliliğe, organik ve inorganik atıklarla gazlar neden olur. Organik maddeler su kaynağına ulaştığında, doğal olarak ortamda bulunan mikroorganizmalarca hemen parçalanmaya başlamakta ve bu olay su ortamında oksijenin hızla tüketilmesine neden olmaktadır. Suyun oksijenlenme kapasitesinin üzerinde organik madde kaynağına verildiğinde, ortamdaki oksijen yok denilecek kadar azalmakta ve bu durumun devam etmesi halinde oksijen konsantrasyonu sıfırlanmaktadır. İnorganik atıklar içinde başlıca kimyasal kirleticilerden sayılan ağır

metaller, su kaynağına karıştığı zaman canlı hayat olumsuz etkilenmekte , düşük konsantrasyonlarda organizmada birikim yaparak, besin zinciri yoluyla sekonder tüketicilere geçmektedir.

Hayvansal ve bitkisel atıkların etkisiyle üreyen bakteriler, alg, fungus ve virüsler, biyolojik kirliliğe neden olur. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı mikrobiyolojik testlerle saptanır (Pekin,1983).

2.2. Su Kalite Kriterleri ve Standartları ile Atıksu Standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak müdahalelerde ilk akla gelen girişim kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemede amaç su ortamlarında çeşitli kirletici unsurların konsantrasyonları için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınıflamaya uygun düşecek şekilde kirlilik sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Su kalitesi kriterleri, sularda bulunabilecek çeşitli kirletici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi konsantrasyonlarda ve hangi koşullar altında ne tür zararların oluşabileceğini belirleyen bilgilerdir (Anon., 1988). Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre değişen kalite kriterleri vardır. Kalite kriteri kavramı, standart kavramından farklıdır. Kriterler; herhangi bir amaçla kullanılacak suyun o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin, standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atıksuyun özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir (Sağ,1993).

Çevre Kanunu'nun Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği 1988 yılında yayımlanarak yürürlüğe girmiş ve su kirliliği kontrolünü su kaynaklarını da kapsayan bir bütün olarak ele almıştır. Yönetmelikte ön arıtma ile ilgili kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan ve deniz deşarjı yapılan haller için iki ayrı standart da tanımlanmıştır. Tablo 2.1' de atıksuların altyapı tesislerine bırakılmasında ön görülen standartlar verilmektedir (Anon., 1988).

Tablo 2.1. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartlar

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6,5-10	6-10
Askıda katı madde	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
SO ₄ ²⁻ (sülfat) (mg/L)	1000	1000
Toplam sülfür (S ²⁻) (mg/L)	2	2
Fenol(mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	-(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	-(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (CN ⁻) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0,2	0,2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Klorür (Cl ⁻) (mg/L)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

2.3. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi

Atıksuların kirlilik durumu kimyasal yönden incelendiğinde kirliliğin, organik veya inorganik nitelikte olduğu görülür. İnorganik kirlilik organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökme olmadığı sürece çok zehirli boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOI değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan civa (Hg), kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) gibi ağır metaller ve radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları; deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Anon., 1980).

Doğal veya yapay nedenlerle ağır metallerin sulardaki birikimi, bunların nedenleri ve sonuçları önemli çevresel sorunlar arasına girmiştir. Ancak metallerin genellikle eser miktarlarda bulunmaları ve dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının büyüklüğünün yanı sıra iz miktarlardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal mekanizmalardaki yolunun ayrıntıları ile bilinmemesi gibi nedenlerle, metallerin doğadaki dolanım hızları da güçlüklerle saptanabilmektedir (Şengül vd.,1986).

Aslında metallerin bir kısmı büyüme için gerekli olup, yokluğunda büyümeyi durdurucu etkiler ortaya çıkmaktadır. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi hafif metaller, hücre ve enzimler için gerekli olup hücreler arasındaki elektronötrallliği sağlarlar. Diğer ağır metaller (çinko, demir, kalay, krom, mangan vb.) ise canlı yapısında eser oranda bulunurlar ve bazıları proteinlerin, bazıları da enzimlerin (biyokatalizörler) içinde yer alırlar (Gündüz,1994). Ağır metaller genelde protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedirler ve birçok durumda enzim-metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Çoğu enzimin fonksiyonu özel bir protein – metal iyonu kombinasyonuna bağlı olarak yürümektedir. Bununla beraber, ağır metallerin civa, kurşun.... vb. gibi olanları organizma için gerekli olan iz elementlerle rekabet içinde olup, bu iz elementlerin yerini almakta, iz elementlerin de bakır, çinko gibi bazılarının yüksek konsantrasyonları belirli proteinlerin işlevini durdurmakta veya bozabilmektedir. Örneğin

civa ve kurşun, merkezi sinir sisteminde belirli enzimler ile kuvvetli olarak birleşmekte ve bu olay sonucunda sinir sisteminde bozukluklar oluşmakta, zeka geriliği, delilik, koma hali ve ölüm görülmektedir. Civa, ilave olarak özel bir proteinle birleşerek genetik materyal DNA'nın fonksiyonlarını işlemez hale getirmektedir. Civanın neden olduğu ciddi anormal bebek doğumları bu olayla açıklanabilmektedir (Bayhan, 1996).

İnorganik maddeler, vücutta karaciğer ve böbrekte toplanma meyli gösterirler. Bu bir yandan karaciğer ve böbrekleri tahrip ederken bir yandan da metalin idrar yoluyla vücuttan daha çabuk atılmasını sağlar. İçme suyunda demir ve mangan iyonlarının fazla oluşu insan bünyesinde zararlı etkiler yapmaz, kalıcı renkleri nedeniyle estetik açıdan sakıncalıdır ve demir suya karakteristik bir tad verir. Baryum için 1 mg / L limiti aşılsa canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olur. Bakırın küçük miktarları sağlığa zararlı değildir, ancak içme suyunda istenmeyen tad yapar. Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribe neden olur. Krom (VI) kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok küçük derişimlerde bile zehir etkisi gösterir. İnsan vücudunda özellikle akciğer dokularında birikir ve akciğerde kanser oluşumuna neden olur. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikler halinde eksoz gazlarıyla çevreye atılır. Kurşun; hava, su, toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak daha önce de belirtildiği gibi biyolojik sistemleri etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünülmektedir (Şengül vd., 1986; Aksu vd., 1994).

Metal dozu öldürücü seviyede değilse, küçük dozlar halinde, zamanla artmakta ve vücuda zarar verecek şekilde birikim yapmaktadır. Ağır metaller aynı zamanda sinerjistik etki göstermektedir. Örneğin bakır ve çinko beraber bulunduklarında tek tek olduklarına oranla on kat daha fazla etki yapmaktadır (Nebel, 1981).

2.4. Ağır Metallerin Kaynakları

Doğal dolanım mekanizmalarına giren metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye ulaşır. Denizde yapılan araştırmalar Fe, Mn, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını; Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri

olup hava ortamına bu kaynaktan geçtiğini; buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Ag, Pb ve Cr gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin, atmosfere insan eliyle karıştıktan sonra denize ve yerkabuğuna bulaştığı izlenimini ortaya koymaktadır. Kuşkusuz, bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atıksu deşarjları gibi belli başlı yollar başta olmak üzere tarımsal alanlar dahil, karalardan denize karışabilmektedir. İşte böylece karadaki kirletici kaynaklardan çıkıp gerek sıvı kirletici deşarjları ve gerekse atmosferde taşınmak suretiyle deniz ortamına geçen Zn, Cu, Cd, Pb, Cr gibi belli başlı zehirli metaller deniz suyunda bulunabilirler (Şengül vd., 1986).

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları başlıca üç grupta toplanabilir.

1) Maden Endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları, yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} , düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır (Anon., 1980).

2) Metal Endüstrileri

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksuları da bu metal iyonlarını içerir (Aksu, 1988).

3) Sanayi Kuruluşları

En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atıksuları yer alır (Metcalf ve Eddy, 1991).

Bakır çok değişik alanlarda kullanılır. Bağcılıkta pestisid olarak ve zaman zaman alglerin yok edilmesinde bakır tuzları kullanılabilir. Ayrıca bakır kaplama, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları bakır kirliliği içeren ana kaynaklardır. Civa ise bilimsel aletler, pil, ark lambaları, gümüş ve altın ekstraksiyonu sanayiinde kullanılır. Civa suda kolayca çözünmediğinden, içme sularından civa alınması ihtimali yok denecek kadar azdır. Teneffüs edilen hava ile alınan civa, gıdalarla alınandan çok daha tehlikelidir ve diğer metallerin üretimi esnasında da atmosfere önemli miktarda civanın karıştığı bilinmektedir (Şengül vd., 1986; Bayhan, 1996).

Krom(VI) iyonu kirliliği krom madenleri, krom endüstrisi ve krom bileşikleri kullanan fabrika atık sularıyla oluşmaktadır. Krom alaşımı, krom oksit, kaplama ve krom tuzları sanayiinde ayrıca kimya ve eczacılık, boya ve vernik, film ve fotoğraf, galvanometri ve elektrik, deri ve tekstil endüstrileri atıksularında bol miktarda krom (VI) kirliliğine rastlanmaktadır. Krom (VI) kirliliğinin en yüksek olduğu metal kaplama işlemlerindeki kromik asit ve çalkalama banyolarında krom (VI) derişimi 10000-75000 mg/L arasında değişmektedir. Kaplama atıksuları 600-1300 mg/L, elektro kaplama suları 40-140 mg/L, deri atıksuları 40 mg/L, anod banyoları 50-175 mg/L krom (VI) içermektedir. Türkiye' de tekstil, kimya, cam, elektrik-elektronik sanayilerinde ve krom kaplama tesislerinde kullanılan kromlu bileşik miktarları ve atıksu karakteristikleri hakkında pek bilgi bulunmamaktadır (Aksu vd., 1994).

Kurşun doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir metaldir. Ancak yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra etil eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan iç yanma motorlarından çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Bu metal atmosferden, büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün önemli miktarlarda yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atıksularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Pil fabrikası atıksularında 5-66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetra etil kurşun üreten fabrika atıksularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşunun koruyucu olarak kaplama yoluyla kullanıldığı durumlarda, kaplama banyolarının çıkışında kullanılan

yıkama sularında 98 mg/L' ye kadar yüksek değerlere rastlanmaktadır. Boya ve pigment üretim tesislerinin çıkış yıkama sularında ise 172 mg/L' ye kadar bu değer artabilmektedir. Bu örnekleri çoğaltmak mümkündür. Ancak çoğu kurşun içeren atıktaki kurşun, inorganik formdadır (Aksu vd., 1994; Bayhan, 1996).

Tablo 2.2. Ağır metal iyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direkt deşarjına ilişkin standartlar (İleri, 2000).

Ağır Metal İyonu (mg/ L)	İçme-Kullanma Suyu (TS266) (maks.)	Sulama Suyu (SKKY Teknik Usuller Tebliği) (maks.)	Metal Endüstrisi Direkt Deşarjı (SKKY) (maks.)
Ag (Gümüş)	0,05	0,1	0,1
Cd (Kadmiyum)	0,01	0,01	0,5
Cr ⁶⁺ (Krom)	0,01	0,1	0,5
Cu (Bakır)	1,0	2,0	3,0
Hg (Civa)	0,01	0,01	0,05
Ni (Nikel)	0,5	0,5	3,0
Pb (Kurşun)	0,5	5,0	2,0
Zn (Çinko)	5,0	2,0	5,0

Metal kirliliğinin başka bir boyutu ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlar besin zincirine girmektedir (Anon., 1980).

2.5. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atık suların kullanım amacına göre çeşitli su standartlarına uygunluk açısından kontrolünün yapılması ve metal iyonu içeriklerinin istenilen düzeye

düşürülmesi gerekmektedir. 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 ve başlıca dört kısımda incelenebilir.

1) İndirgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir şekline indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır. Cr^{+6} içeren atıksuların bilinen arıtım yöntemleri kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma olmak üzere dört kısma ayrılır. Bunlardan başka aktif karbon adsorpsiyonu ters osmoz vb. gibi daha spesifik arıtım prosesleri de vardır (Gurnham,1965).

2) Yükseltgeme – Çökeltme yöntemi

Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma – sedimentasyon – filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Çöktürme havuzunda, yükseltgenmenin tamamlanması için gereken sürede tutulduktan sonra yükseltgenmiş metal filtre ile sudan ayrılır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için, yalnızca havalandırma genel olarak etkisizdir. Bu durumda prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksuların arıtımında kullanılır. Fe^{+2} iyonlarının giderilmesindeki en önemli yöntem pH'ı 7.0 civarına getirip kimyasal çöktürme yapmaktır (Gurnham,1965).

3) Nötralizasyon – çökeltme yöntemi

Krom (VI), bakır (II), çinko (II), nikel (II), demir (II), kadmiyum (II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve / veya sodyum hidroksit katılarak nötralize edilir. Hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi

maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Bu yöntem “doğrudan çöktürme” yöntemi olarak da bilinir (Anon., 1980).

4) İyon değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Keskinler vd., 1994).

2.5.1. Krom Giderim Yöntemleri

Krom, sulu sistemlerde Cr(III) ve Cr(VI) iyonik formlarında oluşur. Endüstriyel atıklarda krom, kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) olarak, çoğunlukla altı değerlikli halde bulunur. Cr^{6+} içeren atıksuların bilinen arıtım yöntemleri kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma olmak üzere dört kısma ayrılır. Bunların dışında aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz ve benzeri gibi daha spesifik arıtım prosesleri de vardır. Doğrudan Cr(III) kullanan endüstrilerden gelen ve/veya Cr(VI)'nın kimyasal indirgenmesi basamağının sonucu olarak oluşan Cr(III)'ün klasik arıtım yöntemleri ise çöktürme ve iyon değişimi olmak üzere iki ana başlık altında toplanır (Patterson, 1977).

2.5.2. Kurşun Giderim Yöntemleri

Çözünebilir kurşunun arıtımı, çoğunlukla çökebilir bir hale getirmek ve katı olarak uzaklaştırmaktır. Bu amaçla kireç kullanılmaktadır. Bu yöntem dışında iyon değişimi de kullanılabilir. Çöktürme prosesinde kurşun normalde PbCO_3 veya Pb(OH)_2 olarak çökebilir. Çökeliş, kurşun formu, atıksuda bulunan veya ilave edilen karbonat miktarı ve arıtımın pH'ına bağlıdır. Kurşun karbonat çökeleği, kurşun hidroksitten daha fazla kristalli bir yapıya sahiptir. Bu nedenle daha iyi çökebilir ve daha kolay susuzlaştırılabilirler. Çözünemez kurşun hidroksit oluşumunda, kostik kullanılabildiği halde daha çok kireç tercih edilmektedir. Tetraetil kurşun üreten tesislerin atıksularında

bulunan kurşun organik formda olup, süspansiyon halinde kurşun parçacıkları da bulunabilmektedir. Bu tür atıklar alkali olup, kireç ile pH 8-9 arasına ayarlanmakta ve demir sülfat yardımıyla koagülasyon sağlanarak çöktürme havuzuna gönderilmektedir. Pb(II) iyonlarının giderilmesinde iyon değişimi de kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi hem organik hem de inorganik orjinli kurşun için uygulanabilir (Bayhan, 1996).

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi, genelde çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir. Atıksu arıtımında adsorpsiyon; atıksulardaki belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Nitekim adsorplanan bileşenin çözeltideki derişiminin değişimi ile adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır (Metcalf ve Eddy, 1972).

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifiktir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Normalde adsorbe edilen materyaller yüzey üzerinde ancak bir molekül kalınlığında örtü oluşturur ve molekölün yüzey üzerinde serbestçe hareket ettiği

düşünülemez. Oysa fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzey çevresinde serbest hareket edebilmekte, yüzeye yapışmamaktadır (Keskinler vd.,1994).

2.6.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterde adsorplananların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise, sürece iyon değişimi adı verilir.

Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar (Ross ve Oliver, 1964; Hassler, 1974).

2.7. Biyosorpsiyon ve Ağır Metallerin Biyosorpsiyon Mekanizması

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak, hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, organizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir. Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde vakuollerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedirler. Öte yandan krom, kurşun, civa, bakır, çinko gibi ağır metallerin aşırısının yaşayan hücreler üzerinde toksik bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir (Kutsal,1992).

Yaşayan veya ölü organizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptirler. Canlı organizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması, metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının organizma tarafından adsorbe (ve az miktarda absorbe) edildiği durumlarda üremenin inhibe oluşu, canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeplerle yaşamayan (ölü) biyokütlelerin metal

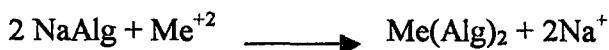
adsorpsiyonunda kullanımı düşünülmüş, ölü biyokütlenin, yaşayan hücrelerinden daha fazla metali adsorpladığı gözlenmiştir. Genel tanım olarak; biyolojik materyallerle yapılan adsorpsiyon işlemi “biyosorpsiyon” olarak adlandırılır. Bunun yanında son yıllarda biyosorpsiyon kavramının daha özel manada; metal iyonlarının sulu ortamdan yaşamayan (ölü) biyokütle ile uzaklaştırılması olayı olarak kullanılması da yaygınlaşmaktadır (Matheickal ve Yu, 1997; İleri,2000; Volesky, 2001).

Birçok organizma; kurşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır gibi ağır metallerle, uranyum ve toryum gibi radyoaktif elementleri adsorplayarak bünyelerine alabilirler. Metallerin yapıya girmesinde ilk işlem metal ile hücre duvarı veya zarı arasındaki etkileşimdir. Prokaryotlar ve ökaryotların dış yüzeyleri, metal ile tepkimeye girebilecek protein ve çeşitli karbonhidratlardan oluşur (Huang ve Chiu, 1994).

Biyolojik materyallerle metal adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamak çok hızlıdır ve organizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur (Ting, et al., 1989; Brady ve Duncan, 1994; Volesky, 2001).

Bu konuda hücre yüzeyine metal adsorplanmasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmüştür. Bunlardan ilki ;

1) Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve / veya aynı yüke sahip reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerir. Örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir. Alg yapısında bulunan sodyum aljinatın metal iyonu ile yer değiştirmesi aşağıdaki mekanizmayla oluşur (Aksu ve Kutsal, 1990; Aksu, et al.,1992; Figueira, et al., 1999; Brown, et al., 2000).



2) Önerilen ikinci hipotez ise, bazı organizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır.

3) Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların, metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur (Crist, et al., 1981). Proteinlerin en küçük molekül birimleri aminoasitlerdir. Her aminoasit çözeltisi için, asit ve baz etkilerinin birbirine eşit olduğu, çift iyon derişiminin maksimum, anyon ve katyon derişimlerinin ise minimum olduğu bir pH değeri vardır. Bu pH'a izoelektrik nokta adı verilir. Pozitif yüklü metal iyonları izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirerek, izoelektrik noktanın üstündeki pH' larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir. Bu durumda birinci ve üçüncü hipotezin birbirini izleyen veya çift iyon durumunda birlikte oluşan iki adsorplama mekanizması olması mümkündür (Sağ ve Kutsal, 1989; Sağ, 1988).

4) Bazı biyosorbentlerin yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp.* hücrelerinde bulunan organik fosfat, ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar (Aksu, et al., 1990).

Metal alımında ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamağa kimyasal adsorpsiyon da denir. Biyosorbentlerle ağır metal biyosorpsiyon mekanizması incelendikçe, kullanılan biyomasın hücre tipine ve içerdiği temel bileşenlere bağlı olarak değişik mekanizmaların etkili olduğu sonucu elde edilmiştir (Ting, et al., 1989; Brown, et al., 2000; Volesky, 2001).

2.8. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Ağır metallerin biyosorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Biyosorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorbent

yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Biyosorbent yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, biyosorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak biyosorpsiyonu etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, pH, sıcaklık, biyosorbentin, biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri gibi etmenler de vardır (Benefield, et al., 1982; İleri, 2000).

Karıştırma hızı

Biyosorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Benefield, et al., 1982).

pH

Ortaman pH' ı birçok nedenden ötürü, biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanır (Weber, 1972).

Sıcaklık

Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Biyosorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte biyosorpsiyon süreci, ekzotermik bir proses ise biyosorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır (Benefield, et al., 1982).

Biyosorbentin özellikleri

Biyosorpsiyon bir yüzey olayı olduğunda, biyosorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir (Weber, 1972).

Biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri

Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Biyosorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve biyosorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihi olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber, 1972; Keskinler vd., 1994).

2.9. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır (Benefield, et al., 1982).

Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Şengül ve Küçükgül, 1998).

Ağır metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine biyosorpsiyonu, adsorpsiyon izotermlerine uygunluk gösterir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermeleridir (İleri, 2000).

2.9.1. Freundlich İzotermi

Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Aşağıdaki formülle ifade edilir (Keskinler vd., 1994).

$$q=x / m=K_f Ce^{1/n} \quad (1)$$

$$x=C_{ads} =C_0 -C_e \quad (2)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\text{Log}K_f$ olan bir doğru deklemini şekilde ifade edilebilir.

$$\text{Log}(x/m)=\text{Log}K_f + (1/ n) \text{Log}C_e \quad (3)$$

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

$q= x / m$: Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg / g adsorplayıcı)

$x =C_{ads}$: Adsorplanan çözünenin derişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçta çözünen derişimi (mg/L)

C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg / L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

(K_f ve n sıcaklığa , adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

2.9.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model langmuir modelidir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q=x/m= (a K C_e)/ (1+ K C_e) \quad (4)$$

ve bu eşitlik ;

$$1/(x/m) = (1/aK) (1/C_e) + (1/a) \quad (5)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Burada;

a : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg / g)

K : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermelere uygunluk gösterdiği bilinmektedir (Sağ, 1993; Keskinler vd.,1994).

2.9.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller)Modeli

Çok tabakalı adsorpsiyonu karakterize eder. Model her bir tabakaya Langmuir modelini tatbik etmektedir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve her iki tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır.

$$q = x / m = \frac{B C_e Q_0}{(C_s - C_e) (1 + (B - 1) (C/C_s))} \quad (6)$$

ve bu eşitlik;

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q} = \frac{1}{B Q_0} + \left(\frac{B - 1}{B Q_0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (7)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. (C_e / C_s) ' ye karşılık $(C_e / (C_s - C_e) q)$ değerleri grafiğe geçilirse lineer eğri elde edilir ve $1 / (B Q_0)$ kesim noktasını, $(B - 1) / (B Q_0)$ değeri de eğimi vermektedir.

BET denkleminde ;

C_s : Çözünenin doymunluk derişimi (mg / L)

Q_0 : Enerji ile ilgili bir sabit

B : Birim adsorbent üzerine adsorplanan maksimum adsorbat miktarı (mg / g adsorplayıcı)

Bu üç izoterm içinde en çok kullanılan izoterm Freundlich izotermidir. BET izotermi pek kullanılmamaktadır (Smith,1970; Tarhan, 1983; İleri,2000)

2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri

Tsezos ve Volesky (1981), uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değişik biyosorbentler kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini çıkarmış, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle yapılan adsorpsiyonla karşılaştırmış ve organizmaların daha etkin adsorbif özelliklere sahip olduklarını kanıtlamışlardır.

Ağır metal iyonlarının kimyasal gideriminde iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtmalar gerektiren klasik arıtım teknikleri, pahalı, zahmetli ve az verimlidir. Biyosorpsiyon yönteminin kullanıldığı arıtma tesislerinin kurulma ve işletme maliyetleri kimyasal arıtma yöntemlerine göre çok daha düşüktür. Ayrıca ağır metal adsorpsiyonunda biyokütlenin kullanılması; adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek oluşu, ucuz ve bol bulunabilirliği, prosesin; yüksek sıcaklık, basınç gibi özel şartlar gerektirmemesi açısından tercih nedenidir. Adsorpsiyonun tersinir olması dolayısıyla, değişen asitlikle ve sıcaklıkla adsorplanan metal iyonu ortama geri verilir ve böylece metal iyonları atıksudan geri kazanılabilir (Aksu vd., 1994; Volesky, 2001).

Biyosorpsiyonun avantaj ve dezavantajları şöyle açıklanmaktadır;

Avantajlar

1. Ölü biyomas genellikle, atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyomas cansız olduğundan, üreme parametreleri elimine edilmektedir.

- a) Besleme akımı besin ortamı bileşenlerini içermez.
 - b) Dış akımda kullanılmamış besin ortamı bileşenleri bulunmaz.
 - c) Besin ortamının bileşenleri ile metal kompleksleşmesi problemi yoktur.
 - d) Metallerle kompleksleşebilen metabolik ürün oluşumu söz konusu değildir.
 - e) Proses fizyolojik sınırlamalardan bağımsızdır. Örneğin çoğu organizma zayıf asidik ya da nötr pH değerlerinde ürer. Buna karşın sadece kuvvetli asidik pH'larda adsorplanabilen kimi metaller vardır.
3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir; biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır..
 4. Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
 5. Metal desorbe edilir, geri kazanılabilir.
 6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

Dezavantajlar

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metalle doygun hale gelir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda, daha ileri artım için, metali desorbe etmek gerekir.
2. Ölü hücreler, çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
3. Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
4. Organometalik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir (Macaskie ve Dean, 1989; Matheickal ve Yu, 1997).

Biyosorpsiyon ile artım dünyada ve Türkiye'de çok yenidir ve ağır metal içeren atıksuların arıtımında, çevre kirliliğinin önlenmesinde uygun, pratik ve ekonomik bir yöntem olarak önemli katkılarda bulunacaktır.

T.C. YÜRSİM ÇEVRE KURUMU
BİYOSORPSİYON ENSTİTÜSÜ

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Biyosorbent

Çalışmalarda kullanılan ÇKB, Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü'nden temin edilmiştir.

Sarı çamın dişi kozalakları, kozalak eksen ve kozalak pullarından oluşur ve dışta epiderma, içte mezofil doku içerir. Kozalak olgunlaştıkça hücre duvarlarında; selüloz, reçine ve tanen gibi kimyasal maddeler birikir. Kozalakların kahverengi olmasının nedeni yapısındaki kimyasallardan (tanen ,lignin vb.) ileri gelmektedir.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma kalitesine sahip olup yapay olarak ağır metal içeren su hazırlamak için $K_2Cr_2O_7$, $PbCl_2$ ve pH' ı ayarlamak için ise HCl ve NH_3 kullanılmıştır.

3.1.3. Deney Sistemi

Adsorpsiyon çalışmaları 100 ml çalışma hacmindeki 250 ml' lik erlenlerin kullanıldığı, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen Thermolyne ROSİ 1000 marka bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Biyosorbentin metal çözeltisine eklendiği an $t=0$ anı olarak kabul edilmiş ve belli aralıklarla örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, Whatman GF/A filtre kağıdından süzülerek sıvı kısmı , adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimini tayin etmek için kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Biyosorbentin Hazırlanması

ÇKB, 80 °C' de 24 saat müddetle etüvde kurutulduktan sonra, porselen havanda ezilip, 400 mesh' lik elekten geçirilerek kullanılır hale getirilmiştir. Çalışmalar için gerekli biyosorbent miktarı, bu kuru kütleden hassas tartımlar yapılarak elde edilmiştir.

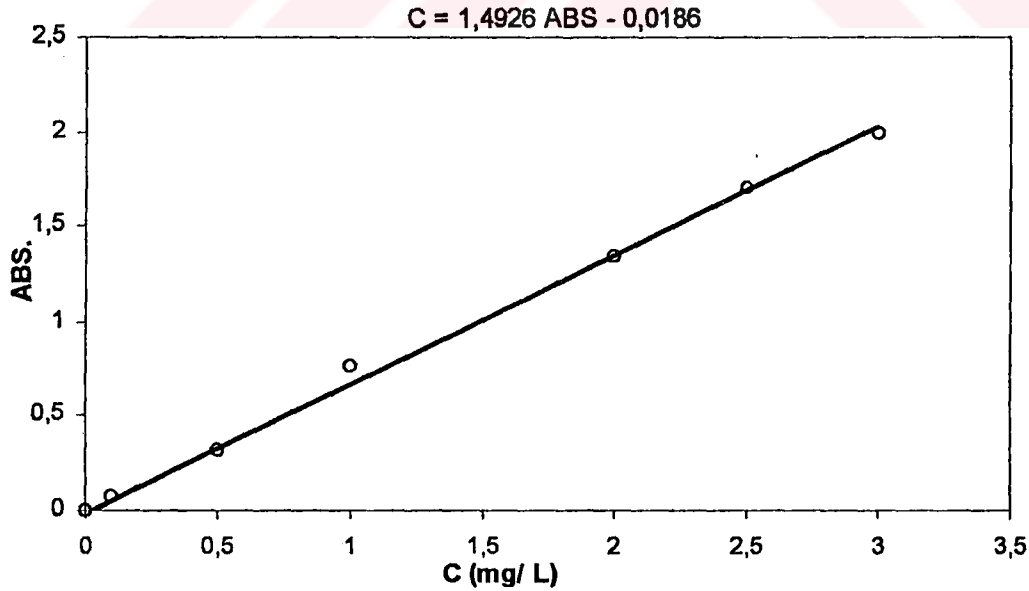
3.2.2. Cr^{6+} ve Pb^{2+} Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

1000mg/L'lik Cr^{6+} stok çözeltisi, 2,827g susuz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' nin deiyonize suyla 1 l L'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. 1000mg/L'lik Pb^{2+} stok çözeltisi ise susuz 1,343g PbCl_2 'nin deiyonize suyla 1 L'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. Çeşitli derişimlerdeki krom ve kurşun çözeltileri, 1000mg/L'lik stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.2.3. Analiz Yöntemleri

Biyosorpsiyon ortamındaki serbest Pb^{2+} iyon derişimi, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (PERKIN ELMER AAnalyst 700), kullanılarak tayin edilmiştir.

Biyosorpsiyon ortamındaki serbest Cr^{6+} iyon derişimi, kalibrasyon aralığına seyreltildikten sonra 0,2N' lik H_2SO_4 varlığında kromun difenilkarbazitle yaptığı viyole pembe renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Renk oluşumu için 5-10 dakika beklendikten sonra spektrofotometrede (SHIMADZU UV-160A) 540 nm'de ölçüm alınmış, çalışma doğrusundan mg/L olarak Cr^{6+} derişimi tayin edilmiştir (Anon., 1981). Krom (VI) analizinde kullanılan standart krom eğrisi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Standart Krom Eğrisi

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Cr⁶⁺ İyonlarının Biyosorpsiyon Parametreleri

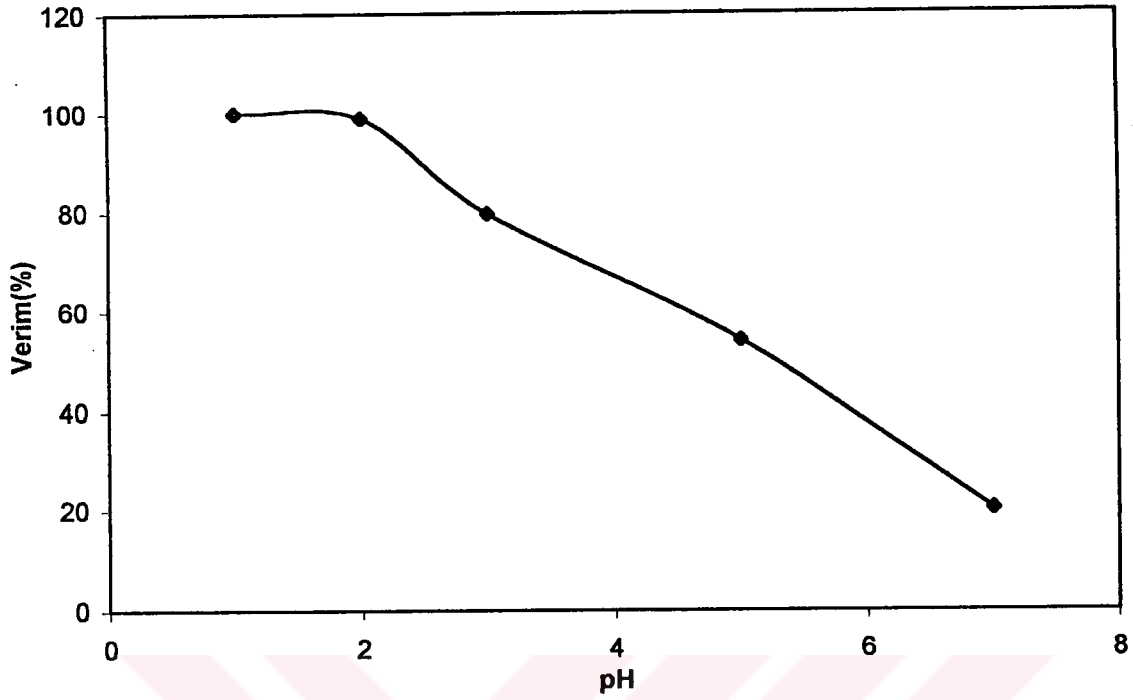
4.1.1. Başlangıç pH' ının Cr⁶⁺ İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

ÇKB ile Cr⁶⁺ iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH değeri 1, 2, 3, 5 ve 7 olarak değiştirilmiştir. Ortam pH' ı düştükçe Cr⁶⁺ adsorpsiyon verimi bariz şekilde artmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde ÇKB' na Cr⁶⁺ iyonlarının biyosorplanma verimleri pH=1'de %100 iken pH=7'de bu değer %20,3' e düşmüştür (Şekil 4.1.1). Maksimum biyosorpsiyon pH=1 ve 2' de elde edilmiştir. pH=1' de 90. dakikada %100 verime ulaşılırken, pH=2' de 120. dakikada % 99 verim elde edilmiştir (Şekil 4.1.2).

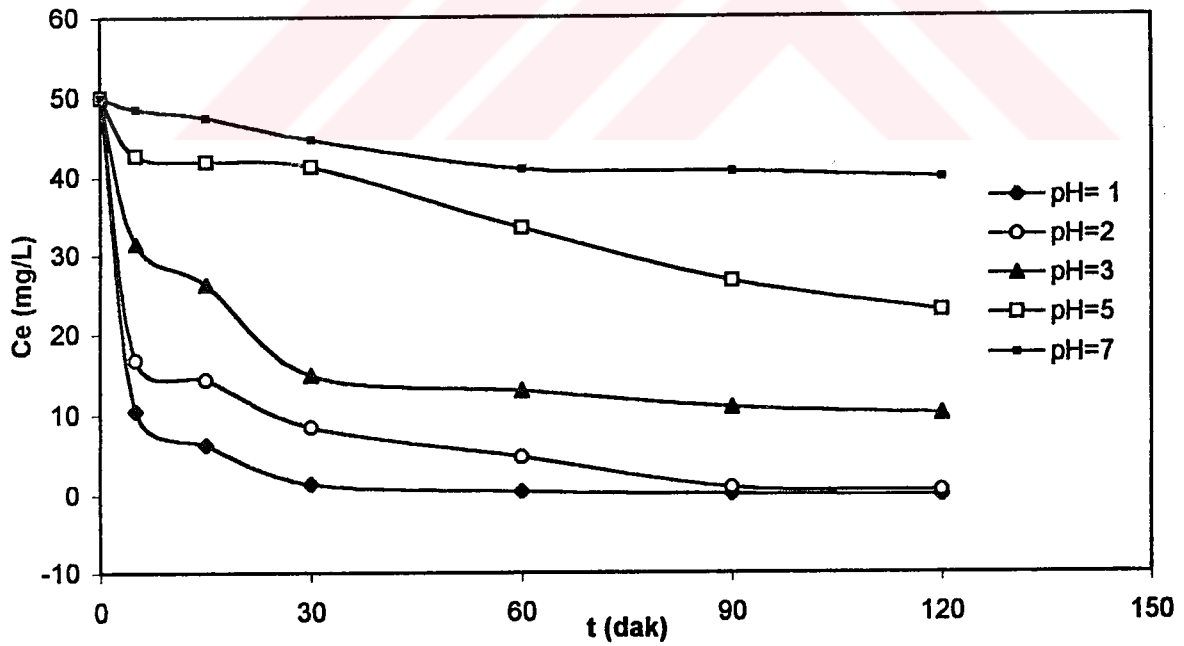
Krom(VI) sulu sistemlerde ortam pH' ına göre kromik asit (H₂CrO₄), kromik asit iyonu (HCrO₄⁻), kromat iyonu (CrO₄²⁻) ve dikromat iyonu (Cr₂O₇²⁻) olarak bulunur. pH 1' de ortamda H₂CrO₄ ve HCrO₄⁻ mevcutken, pH 1,5 ve 4 değerleri arasında HCrO₄⁻ daha baskındır. Ortamda düşük miktarlarda bulunan Cr₂O₇²⁻ nunun konsantrasyonu ise krom konsantrasyonunun artışıyla artmaktadır. pH 7 ve üzerindeki değerlerde baskın tür CrO₄²⁻ dur ve toplam kromun geri kalanı HCrO₄⁻ ve bir miktarda H₂CrO₄ dur (Benefield, et al., 1975; Dean ve Tobin, 1999).

Ağır metal iyonlarının organizmalara adsorpsiyonunu etkileyen en temel parametrenin ortamın başlangıç pH' ının aldığı değer olduğu yapılan çalışmalar sonucu saptanmıştır. Genellikle asidik pH' larda adsorpsiyon miktarı yüksektir (Sağ ve Kutsal, 1989; Aksu vd.,1994; Nourbakhsh, vd., 1996; Kapoor, et al., 1999; Matheickal, et al., 1999; Yang ve Volesky, 1999; Yin, et al., 1999; Figueira, et al., 2000).

Aksu ve arkadaşları (1996), iki kademeli kesikli reaktörde yeşil alglerden *C. crispata*' ya Cr⁶⁺ iyonlarının, düşük pH değerlerinde daha fazla adsorplandığı sonucuna varmışlardır. Çürümüş bitki materyallerinin kullanıldığı bir başka çalışmada, yine maksimum krom (VI) adsorpsiyonunun pH 2' de elde edildiği belirtilmektedir (Dean ve Tobin, 1999).



Şekil 4.1.1. ÇKB' na Cr^{6+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'ının biyosorpsiyon verimine etkisi ($\text{Co} = 50\text{mg/L}$, $m = 1\text{g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.} = 150\text{rpm}$, $t = 120\text{ dak.}$).

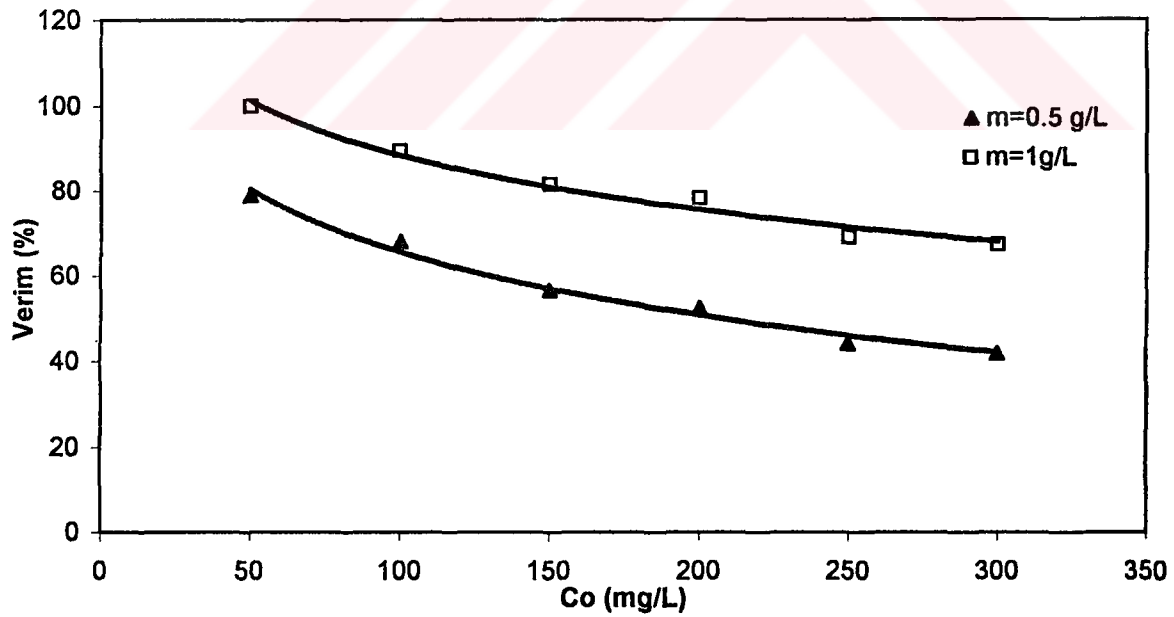


Şekil 4.1.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Cr^{6+} iyon derişiminin zamanla değişimi ($\text{Co} = 50\text{mg/L}$, $m = 1\text{g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.} = 150\text{rpm}$).

Cr^{6+} iyonları birbirini izleyen denge basamaklarıyla ÇKB' na adsorplanmaktadır. Cr^{6+} ile hücre yüzeyi temas ettiği 5-30 dak . arasında sistemde kısa süreli bir denge kurulmaktadır. Bu denge basamağının ardından biyomas Cr^{6+} iyonlarını adsorplamaya devam etmekte ve bu ikinci denge konumu 60-120 dak.' lar arasında oluşmaktadır. Biyomasın çözeltiye atıldığı an $t=0$ kabul edilmiş ve 120. dakikaya kadar belli aralıklarla numune alınmıştır.

4.1.2. Başlangıç Cr^{6+} İyon Derişiminin Cr^{6+} Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Başlangıç Cr^{6+} konsantrasyon değişiminin biyosorpsiyona etkisi incelenirken $m=0,5$ ve 1 g/L lik biyomas derişimi kullanılmış ve Cr^{6+} konsantrasyonu; 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi Şekil 4.1.3'de , x/m (mg metal/ g biyokütle) oranına etkisi ise Tablo 4.1.1'de gösterilmiştir. Başlangıç metal derişimi arttıkça itici güç arttığından, adsorpsiyon genellikle artar. Artış, yüzeyin doygunluk derişimine ulaşmasıyla son bulur.

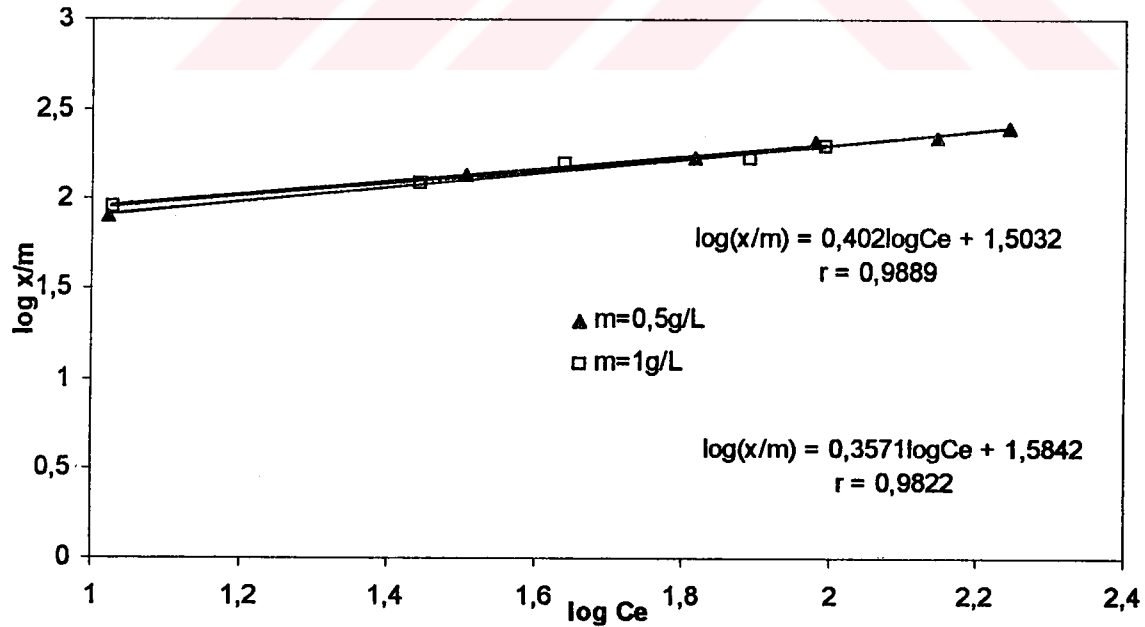


Şekil 4.1.3. Başlangıç Cr^{6+} konsantrasyon değişiminin, ÇKB ile Cr^{6+} biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($\text{pH}=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=150\text{rpm}$, $t=120 \text{ dak.}$).

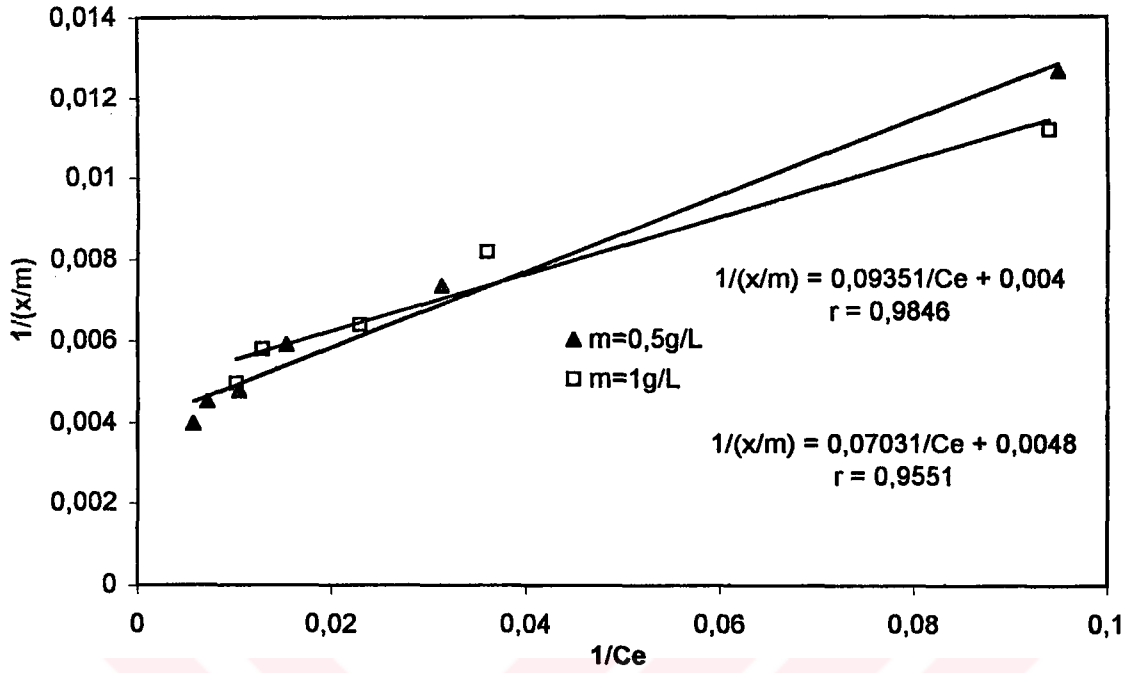
Tablo 4.1.1. Farklı başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonlarında $m=0,5$ ve 1 g/L için elde edilen C_e ve x/m oranının değişimi ($\text{pH}=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=150\text{rpm}$, $t=120\text{ dak.}$).

$C_0(\text{mg/L})$	$m=0,5\text{ g/L}$		$m=1\text{ g/L}$	
	$C_e(\text{mg/L})$	$x/m(\text{mgM/g})$	$C_e(\text{mg/L})$	$x/m(\text{mgM/g})$
50	10,53	78,94	0	50
100	32	136	10,63	89,37
150	65,25	169,5	27,795	122,205
200	95,4	209,2	43,52	156,48
250	139,61	220,78	77,5	172,5
300	174,505	250,99	98,195	201,805

Şekil 4.1.3 ve Tablo 4.1.1.'de görüldüğü gibi başlangıç metal derişimi arttıkça biyosorplanma verimi düşmekte buna karşın metal/ biyokütle oranı yani birim biyosorbent başına düşen metal iyonu derişimi artmaktadır. ÇKB'nın $0,5$ ve 1 g/L sabit derişimlerinde, değişen Cr^{6+} konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiştir.



Şekil 4.1.4. Farklı başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi($\text{pH}=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=150\text{rpm}$, $t=120\text{ dak.}$).



Şekil 4.1.5. Farklı başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi (pH=1, T=25 °C, K.H.=150rpm, t=120 dak.).

Tablo 4.1.2. ÇKB ile krom(VI) biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n , a , K ve r (regresyon katsayısı) değerleri (pH=1, T=25 °C, K.H.=150rpm, t=120 dak.).

	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_f	$1/n$	r	a	K	r
$m= 0,5g/ L$	31,857	0,402	0,9889	250	0,043	0,9846
$m= 1 g/ L$	38,388	0,357	0,9822	208,33	0,0683	0,9551

Elde edilen sonuçlara göre ÇKB ile krom(VI) biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyum sağladığı saptamıştır. Freundlich izotermine K_f adsorpsiyon kapasitesinin $1/n$ ise adsorpsiyon şiddetinin ölçüsüdür. $m=1g/L$ için K_f daha büyük olmasına rağmen $m=0,5 g/L$ 'de biyosorpsiyon daha şiddetlidir. Yani ortamdaki başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonu arttıkça, dengede adsorplanan Cr^{6+} miktarları artmaktadır.

Freundlich adsorpsiyon modeli seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonu karakterize ettiğinden, adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü olan K_f , düşük metal derişimlerine sahip çözeltilerde, dengede adsorplanan metal miktarının artışına paralel olarak büyük değerler alır. $1/n$ ise daha çok yüksek derişimlerde dengede adsorplanan metal miktarının fazla olduğunun göstergesidir. Yani K_f düşük metal derişimlerindeki, $1/n$ ise yüksek metal derişimlerindeki değışimlere karşı duyarlıdır. Dik eğimler vererek yükselen adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon şiddetinin büyük olduğunu gösterir. Özetle yüksek K_f ve $1/n$ değerleri iyi bir adsorpsiyonu karakterize etmektedir. (Sağ, 1993).

Biyolojik materyallerin, çam yaprağı ve portakal kabukları olduğu bir çalışmada; $Co=50\text{mg/L}$ krom (VI) içeren atıksudan, 8g/L derişimindeki çam yaprağı biyomasının krom (VI) uzaklaştırma verimi %90, portakal kabuğu biyomasının biyosorpsiyon verimi ise %45 olarak elde edilmiştir (Yılmaz vd., 1999). Ağır metallerin biyosorpsiyonunda çeşitli biyomasların (kanola, ananas, prınç, fasülye vb.) kullanılması araştırılmaktadır (Nedelkoska ve Doran, 2000).

Prakasham ve arkadaşları (1999), $m=10\text{g/L}$ *Rhizopus arrhizus* mantarını kullanarak yaptıkları sekiz saatlik biyosorpsiyon çalışmasında, birim biyomass başına adsorplanan krom miktarını $23,07\text{ mg/g}$ (300mg/L de) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmadan elde ettikleri Freundlich izoterm sabitleri ise $K_f=10,99$ ve $1/n=0,187$ dir. En yüksek verim, $Co=50\text{mg/L}$ için %98,86 olarak elde edilmiştir. ÇKB ile biyosorpsiyon çalışmasında 50 mg/L için %100 verime $m=1\text{g/L}$ 'de ulaşılmıştır. Ayrıca K_f ve $1/n$ değerleri de yaklaşık üç katı büyüklüğündedir.

Yapılan başka bir çalışmada, en iyi biyosorbent olarak bilinen *Chlorella vulgaris* yeşil alginin krom (VI) biyosorpsiyon verimi, 150 mg/l krom derişimi ve $m=1\text{g/L}$ alg miktarında %60,7, Freundlich izoterm sabitleri $K_f=5,32$ ve $1/n=0,35$ dir. Aynı çalışmada denenen *Zoogloea ramigera* ve *Saccharomyces cerevisiae* için elde edilen değerler daha düşüktür (Aksu vd., 1994). Oysa $Co=150\text{ mg/L}$ krom içeren atıksudan, 1g/L ÇKB ile %82 adsorplama verimi elde edilmiştir.

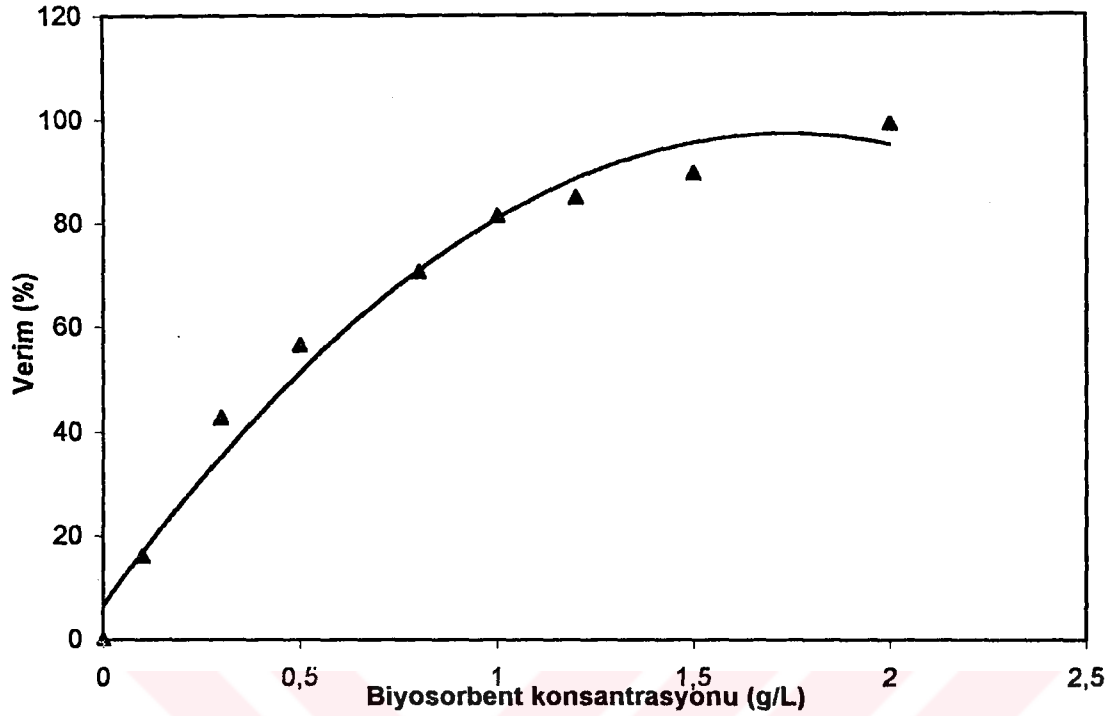
Krom(VI) biyosorpsiyonu için Langmuir modelinden elde edilen a ve K değerlerinin büyüklüğü iyi bir biyosorpsiyona işaret etmektedir. $m=0,5$ ve 1g/L için a değerlerinin x/m değerleriyle yaklaşık aynı çıkması ($m=0,5\text{g/L}$ 'de $x/m=250,99$ $a=250$ ve $m=1\text{g/L}$ 'de $x/m=201,805$ $a=208,33$) Cr^{6+} iyonlarının biyosorbent yüzeyinde tek tabaka halinde bağlandığını göstermektedir.

4.1.3. Başlangıç Biyomas Derişiminin Cr^{6+} Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

ÇKB ile krom(VI) biyosorpsiyonunda, biyomas derişiminin biyosorpsiyona etkisi incelenirken $0,1\text{-}2\text{g/L}$ arasındaki değerler denenmiştir. Biyosorbent derişimi arttıkça dengede adsorplanan Cr^{6+} derişimleri artarken, birim biyomas ağırlığı başına adsorplanan Cr^{6+} miktarları azalmaktadır. Düşük biyomas derişimlerinde hücreler arası uzaklık fazla olduğundan, hücre yüzeyindeki aktif alan tamamen kullanılmıştır. (Tablo 4.1.3). Aynı zamanda biyomas derişimi arttıkça giderme verimi artış göstermektedir. (Şekil 4.1.6). ÇKB' nin $0,1\text{g/L}$ derişimi için verim %16 iken, 1g/L de bu değer %81,47 ye yükselmiştir. 2g/L derişiminde ise verim %99,2 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.1.3. Farklı başlangıç biyomas derişimleri ile C_e ve x/m değerlerinin değışimi ($C_0=150\text{ mg/L}$, $\text{pH}=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=150\text{rpm}$, $t=120\text{ dak.}$).

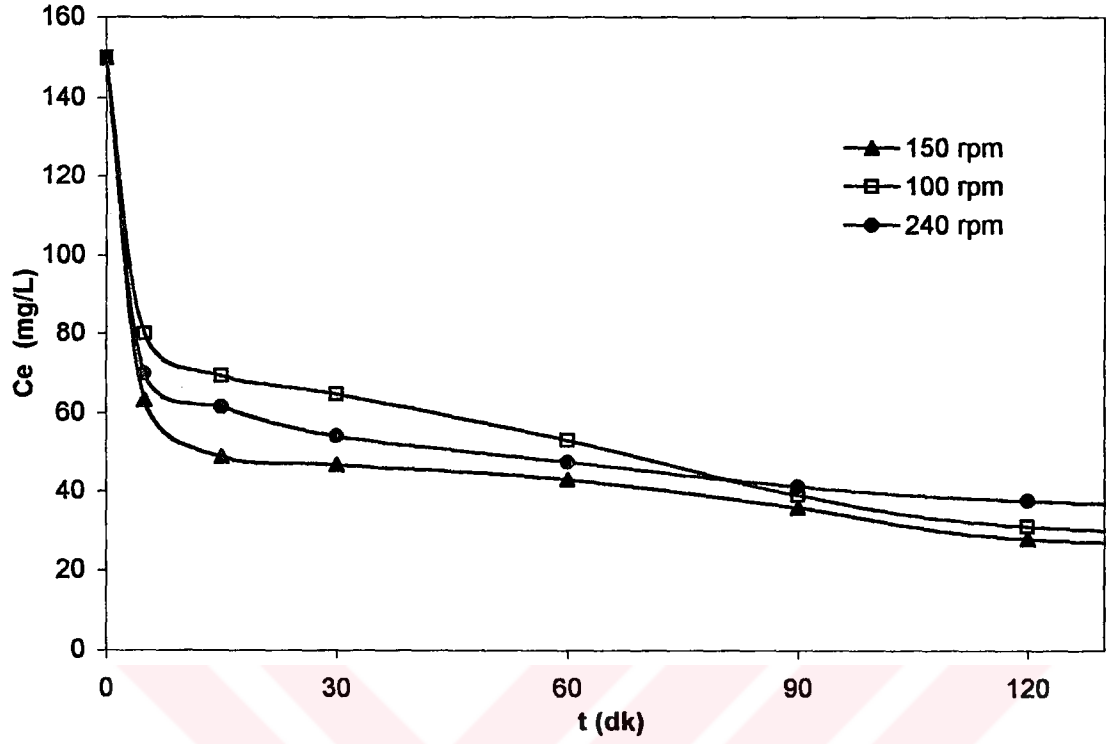
$m\text{ (g/L)}$	$C_e\text{ (mg/L)}$	$x/m\text{ (mg M/g)}$
0,1	125,72	242,8
0,3	85,72	214,3
0,5	65,25	169,5
0,8	44,06	132,425
1,0	27,795	122,205
1,2	22,605	106,163
1,5	15,65	89,57
2,0	1,255	74,37



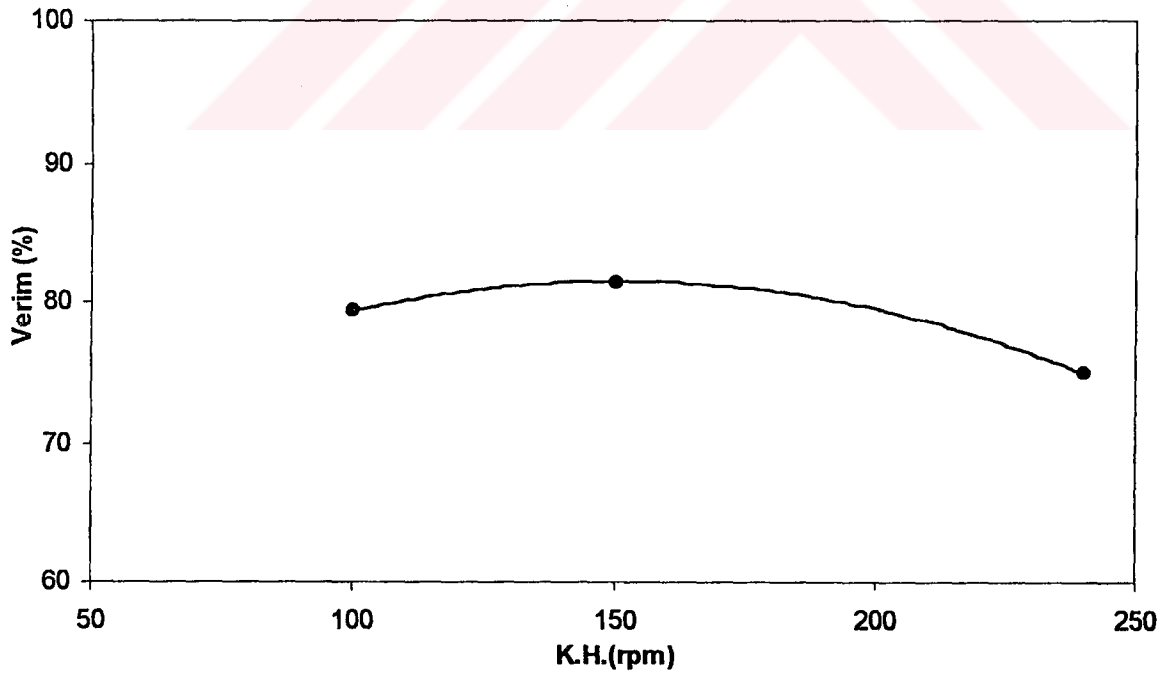
Şekil 4.1.6. ÇKB derişiminin, biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=150\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{K.H.}=150\text{rpm}$, $t=120\text{ dak.}$).

4.1.4 Karıştırma Hızının Cr^{6+} İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

ÇKB' na Cr^{6+} iyonlarının biyosorpsiyonunda 100, 150 ve 240 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ortamda kalan krom(VI) miktarının zamanla değişimi Şekil 4.1.7' de gösterilmiştir. K.H.=240 rpm de 60. dakikaya kadar ortamda kalan krom(VI) derişimi düşüşü hızlı iken bu dakikadan sonra yavaşlamıştır. Genel eğilim karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyonun arttığı yönündedir. Ancak bu değişim çok belirgin olmamakla beraber en yüksek giderme verimi 150rpm karıştırma hızında elde edilmiştir (Şekil 4.1.8). Por difüzyonunun, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde, hızı sınırlandıran faktör olması nedeniyle 240 rpm de biyosorpsiyon verimi biraz düşmektedir. Prakasham ve arkadaşlarının (1999), yaptığı çalışmada da benzer sonuç elde edilmiştir.



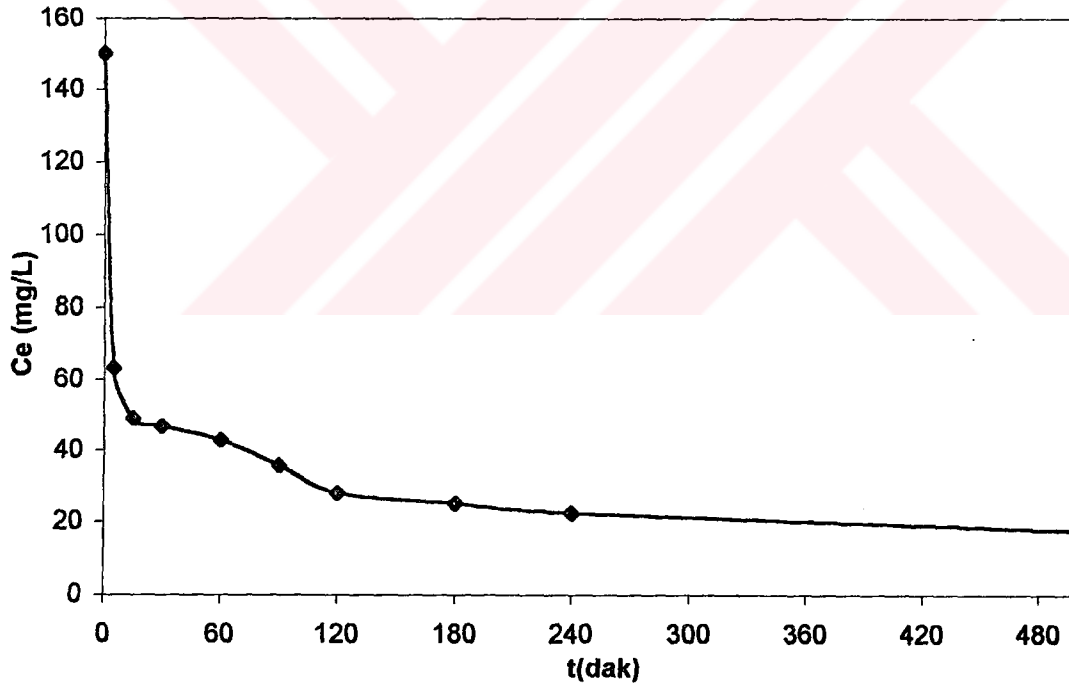
Şekil 4.1.7. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Cr^{6+} miktarının zamanla değişimi ($\text{Co}=150\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$, $\text{T}=25^\circ\text{C}$, $\text{m}=1\text{ g/L}$)



Şekil 4.1.8. Cr^{6+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($\text{Co}=150\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$, $\text{T}=25^\circ\text{C}$, $\text{m}=1\text{ g/L}$, $\text{t}=120\text{ dak.}$).

4.1.5. Ortamda Adsorplanmadan Kalan Cr^{6+} İyonlarının Zamanla Değişimi

Cr^{6+} iyonlarının ÇKB üzerine biyosorpsiyonu birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır (Şekil 4.1.9). Hücre yüzeyleri ile metal temas ettikten 5-30 dakika sonra kısa süreli bir denge kurulur. Bu denge basamağının ardından ÇKB Cr^{6+} iyonlarını biyosorplamaya devam etmekte ve ikinci denge konumu 120.dakikalarda oluşmaktadır. 120.dakikadaki denge konumunun adsorpsiyon izotermi ile ifade edilebildiği ve iyi bir uyum sağladığı gözlenmiştir. Biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde başlangıçtaki biyosorpsiyon basamakları kadar hızlı olmamakla beraber Cr^{6+} biyosorpsiyonunun devam ettiği gözlenmiştir. İkinci denge konumundan sonra sistem ardışık adsorpsiyon mekanizmalarıyla Cr^{6+} iyonlarını biyosorplamaya devam etmiştir. 24 saat sonunda ortamda adsorplanmadan kalan Cr^{6+} iyon derişimi $0,79\text{mg/L}$ ' ye kadar düşmüştür.



Şekil 4.1.9. ÇKB' na adsorplanmadan ortamda kalan Cr^{6+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=150\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $m=1\text{ g/L}$, $\text{K.H.}=150\text{ rpm}$).

4.2. Pb²⁺ İyonlarının Biyosorpsiyon Parametreleri

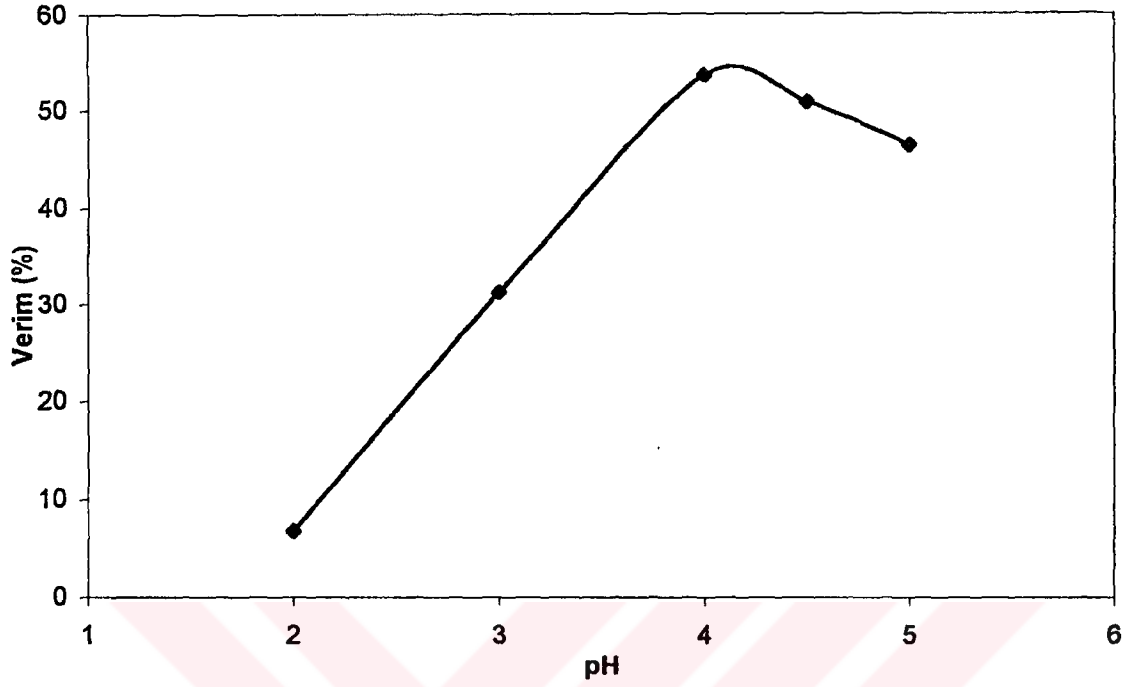
4.2.1. Başlangıç pH' ının Pb²⁺ İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Pb²⁺ iyonlarının ÇKB üzerine biyosorpsiyonunda başlangıç pH değeri 2, 3, 4, 4.5 ve 5 olarak değiştirilmiştir. pH=5,5 da çökeltme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde çalışılamamıştır (Aksu vd., 1994). Ortam pH' ının 4'e kadar yükselişi Pb²⁺ adsorpsiyon verimini artırmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde ÇKB' na Pb²⁺ iyonlarının biyosorplanma verimleri pH=3'de %31,2 iken, pH=2'de ortamda mevcut olan hidrojen iyonlarınca kurşunun biyosorpsiyonu engellenmiş ve verim %6,73'e düşmüştür (Şekil 4.2.1). pH=4 den büyük değerler biyosorpsiyon verimini artırmamıştır. Pb²⁺ için optimum pH değeri 4 olarak tespit edilmiştir.

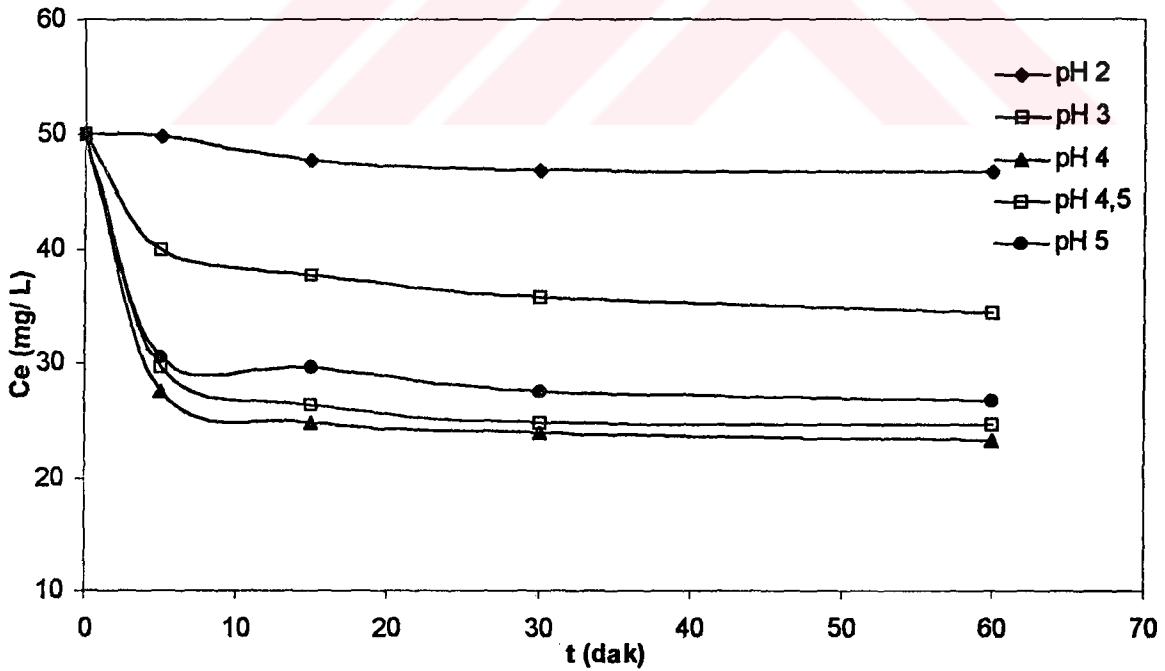
Kapoor ve arkadaşları (1999), *Aspergillus niger* mantarı ile yaptıkları biyosorpsiyon çalışmasında kurşun(II) için uygun pH değerinin 4 olduğunu pH=3 iken biyosorpsiyonun gerçekleşmediğini belirlemişlerdir.

Bilindiği gibi düşük pH değerlerinde metal mobilitesi artmaktadır. Oysa nötral pH' larda çözünmez metal oksitler, hidroksitler ve karbonatlar oluşmaktadır (Niu, et al., 1993; Brady and Duncan, 1994).

ÇKB ile Pb²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonunda denge 5-30 dakikaları arasında kurulmaktadır. 60 dakikadan sonra biyosorpsiyon hızı iyice yavaşlamaktadır. Kurşun için biyomasın çözeltiye atıldığı an t=0 kabul edilmiş ve 60. dakikaya kadar belli aralıklarla numune alınmıştır. Farklı pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan kurşun iyon derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.2.2' de gösterilmiştir.



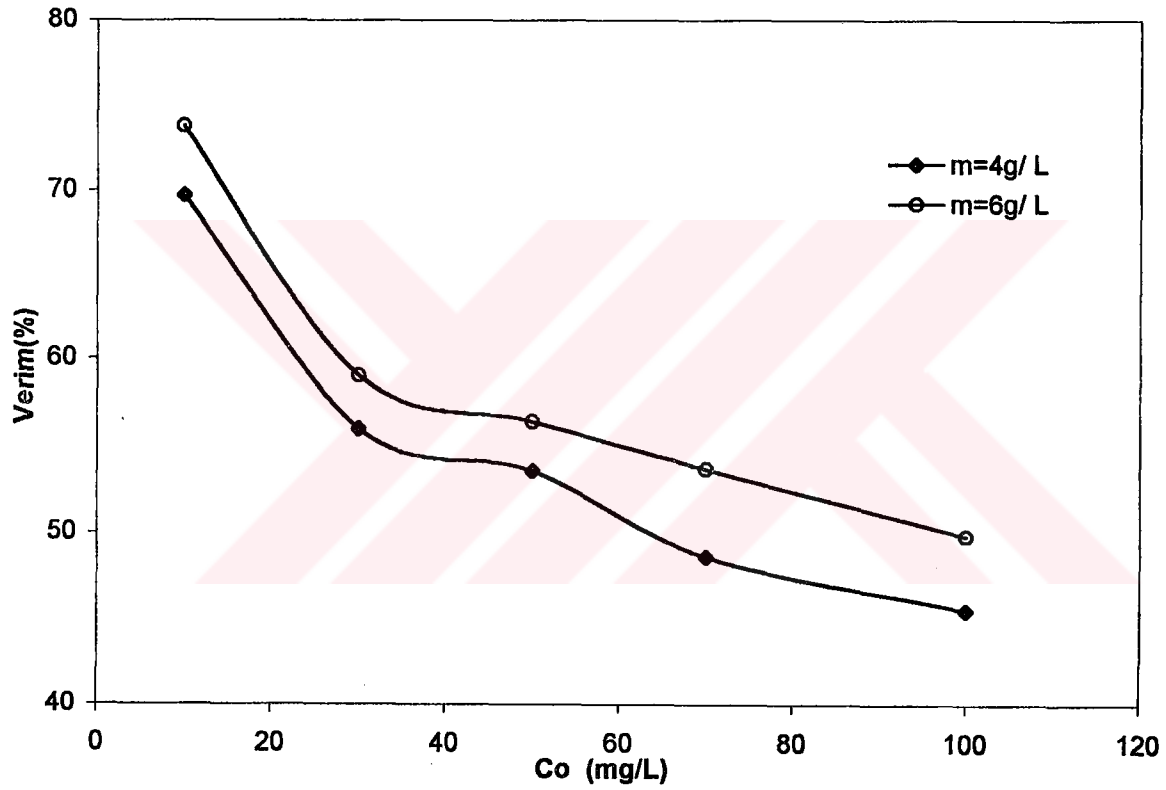
Şekil 4.2.1. ÇKB' na Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'ının biyosorpsiyon verimine etkisi ($Co = 50 \text{ mg/L}$, $m = 4 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $K.H. = 150 \text{ rpm}$, $t = 60 \text{ dak.}$).



Şekil 4.2.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon derişiminin zamanla değişimi ($Co = 50 \text{ mg/L}$, $m = 4 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $K.H. = 150 \text{ rpm}$)

4.2.2. Başlangıç Pb^{2+} İyon Derişiminin Pb^{2+} Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi incelenirken $m=4$ ve 6 g/L' lik biyomas derişimi kullanılmış ve Pb^{2+} konsantrasyonu; 10, 30, 50, 70 ve 100mg/L olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi Şekil 4.2.3'de , x/m (mg metal/ g biyokütle) oranına etkisi ise Tablo 4.2.1'de gösterilmiştir.

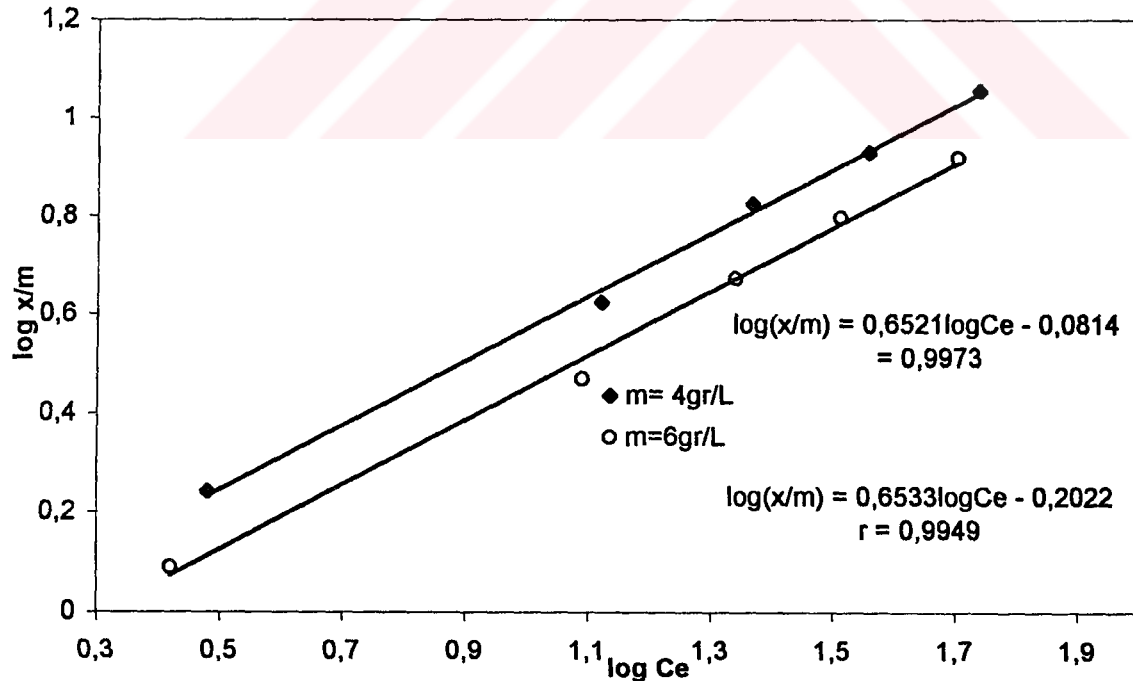


Şekil 4.2.3. Başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi (pH=4, T=25°C, K.H.=150rpm, t=60dak.).

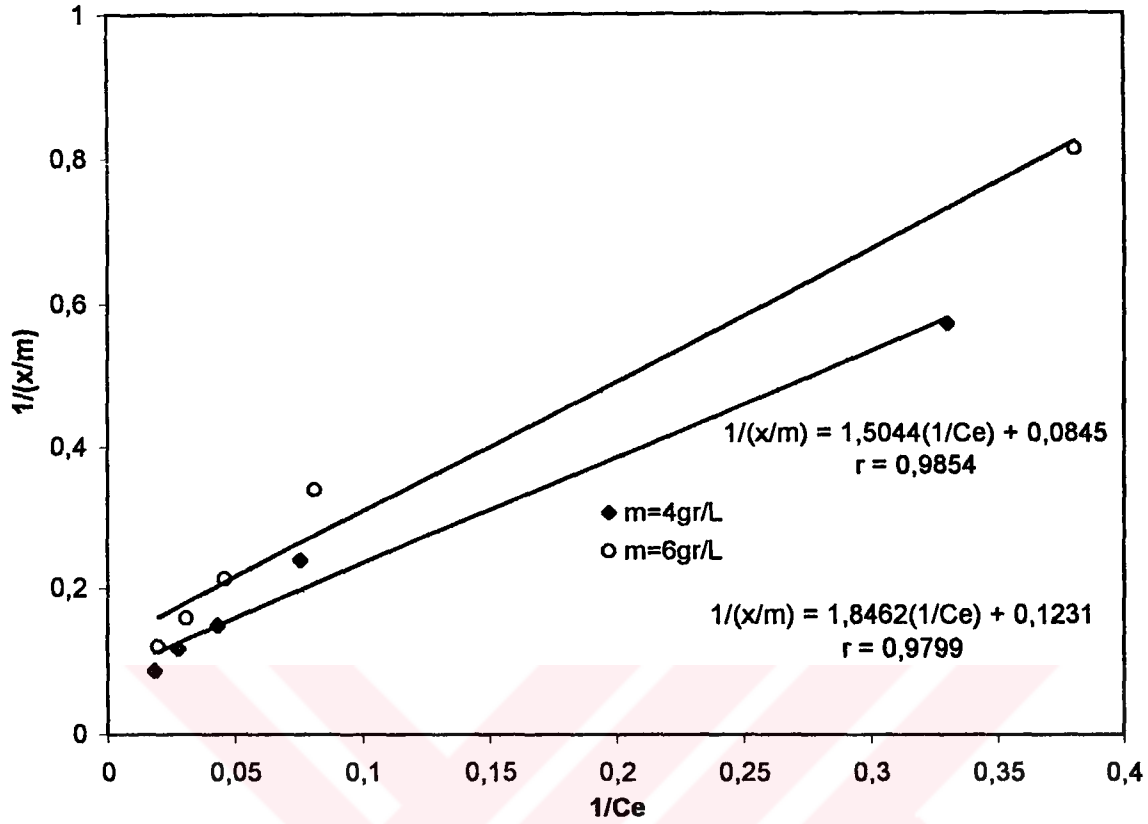
Tablo 4.2.1. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında $m=4$ ve 6 g/ L için elde edilen C_e ve x/m oranının değişimi ($pH=4$, $T=25$ °C, $K.H.=150$ rpm, $t=60$ dak.).

Co(mg/L)	m=4 g/ L		m=6g/ L	
	Ce (mg/L)	x/m(mgM/g)	Ce (mg/L)	x/m(mgM/g)
10	3,03	1,743	2,63	1,23
30	13,21	4,198	12,3	2,95
50	23,2	6,7	21,8	4,7
70	36	8,5	32,4	6,3
100	54,5	11,375	50,2	8,3

Şekil 4.2.3 ve Tablo 4.2.1’de görüldüğü gibi başlangıç metal derişimi arttıkça biyosorplanma verimi düşmekte, buna karşın birim biyokütle başına düşen metal iyonu derişimi artmaktadır. ÇKB’ nin 4 ve 6g/L sabit derişimlerinde, değişen Pb^{2+} konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiştir.



Şekil 4.2.4. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermeleri. ($pH=4$, $T=25$ °C, $K.H.=150$ rpm, $t=60$ dak.).



Şekil 4.2.5. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi. (pH=4, T=25 °C, K.H.=150rpm, t=60dak.).

Tablo 4.2.2. ÇKB ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n, a, K ve r (regresyon katsayısı) değerleri (pH=4, T=25 °C, K.H.=150rpm, t=60dak.).

	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K_f	$1/n$	r	a	K	r
m= 4g/ L	0,829	0,652	0,9973	11,83	0,056	0,9854
m= 6 g/ L	0,63	0,653	0,9949	8,11	0,067	0,9799

Elde edilen sonuçlara göre ÇKB ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunun, Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyum sağladığı saptanmıştır.

Yapılan bir çalışmada, kurşun biyosorpsiyonu için *Phellinus badius* makro mantarı kullanılmış, sonuçlar ağaç kabuğu biyoması (*Pinus radiata*) ve maya biyoması (*S.cerevisiae*) ile karşılaştırılmıştır. 200 mg/L kurşun derişimi için, 2 g/L biyomasın kullanıldığı 24 saatlik biyosorpsiyon çalışmasında, *P. badius*' tan %50, *P. radiata*' dan %21 ve *S.cerevisiae*' den %34 verim elde edilmiştir (Matheickal ve Yu, 1997).

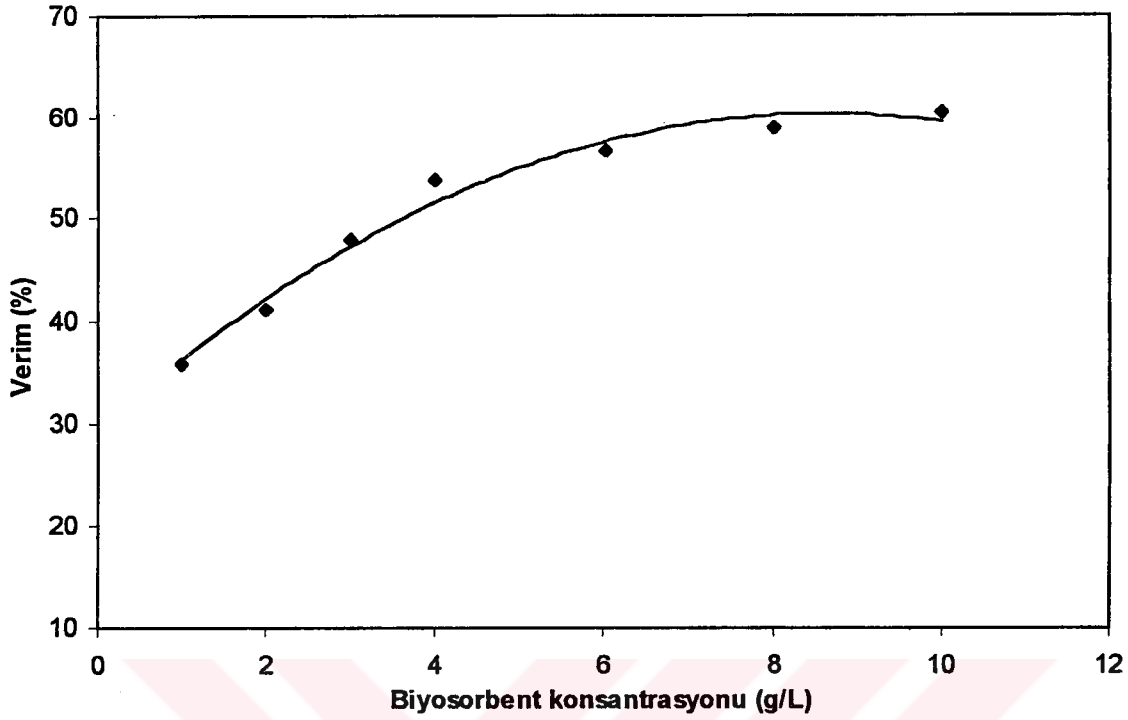
Özer ve arkadaşları (1994), *Rhizopus arrhizus* mantarı ve *Zoogloea ramigera* bakterisi ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğunu ve *R. arrhizus* için $K_f = 5,3$ $1/n = 0,4$ ve *Z. amigera* için $K_f = 2,7$ $1/n = 0,6$ olduğunu göstermişlerdir. ÇKB ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi bu değerlerden düşük olmasına rağmen adsorpsiyon şiddeti yüksektir. $1/n$ değerinin büyük olması geniş Pb^{2+} derişim aralığında iyi bir biyosorpsiyona işaret etmektedir.

4.2.3. Başlangıç Biyomas Derişiminin Pb^{2+} Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

Pb^{2+} biyosorpsiyonuna biyomas derişiminin etkisi incelenirken 1-10g/L arasındaki değerler denenmiştir. Cr^{6+} biyosorpsiyonunda olduğu gibi biyosorbent derişimi arttıkça dengede biyosorplanan Pb^{2+} derişimleri artmakta, fakat birim biyokütle ağırlığı başına biyosorplanan Pb^{2+} miktarları azalmaktadır (Tablo 4.2.3). Aynı zamanda biyosorbent derişimi arttıkça giderme verimi artış göstermektedir (Şekil 4.2.6).

Tablo 4.2.3. Farklı başlangıç ÇKB derişimleri ile C_e ve x/m değerlerinin değişimi ($C_0 = 50$ mg/ L, pH=4, T=25°C, K.H.=150rpm, t=60 dak.).

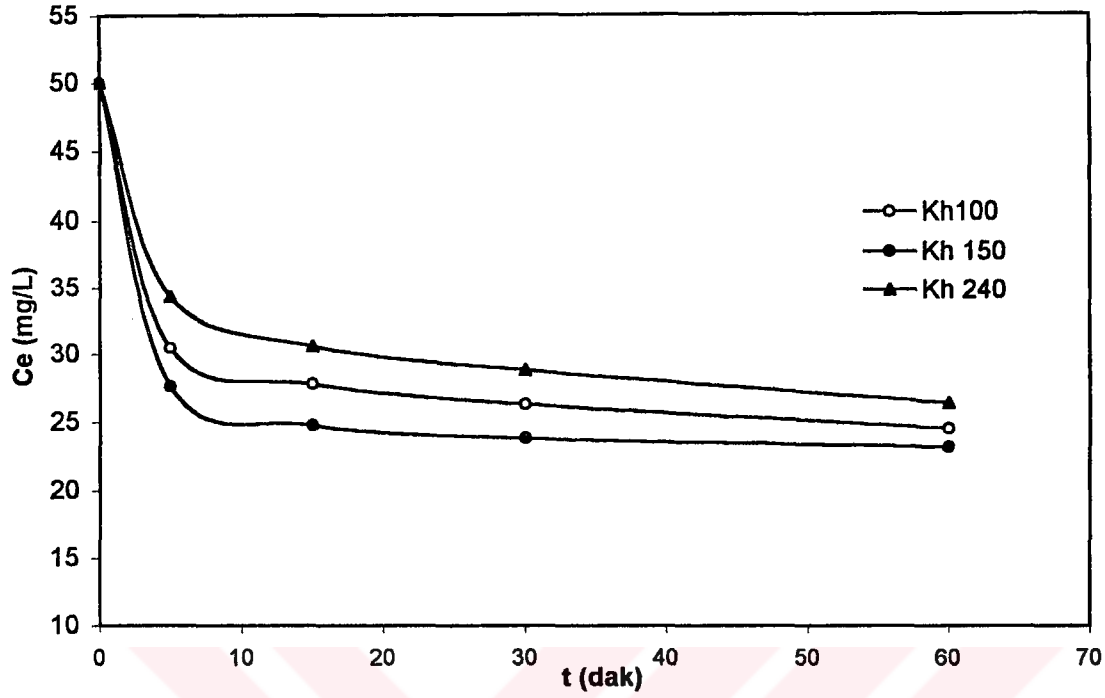
m (g/ L)	C_e (mg/ L)	x/m (mg M/g)
1	32,04	17,96
2	29,45	10,28
3	26,1	7,97
4	23,2	6,7
6	21,8	4,7
8	20,63	3,67
10	19,87	3,013



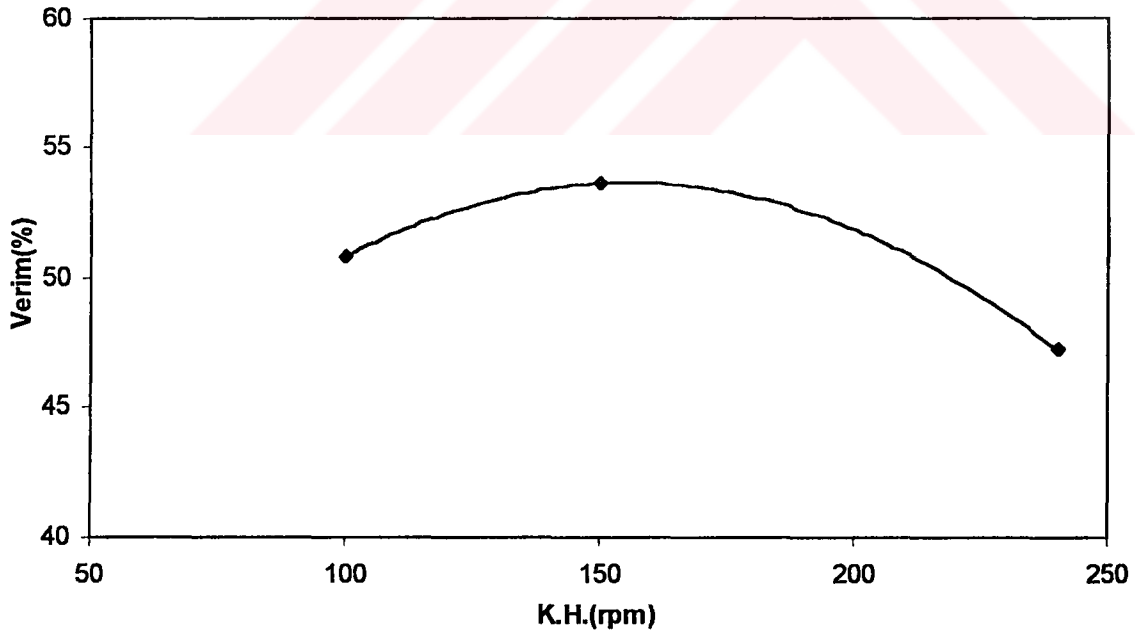
Şekil 4.2.6. ÇKB derişiminin, biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $K.H.=150\text{rpm}$, $t=60\text{ dak.}$).

4.2.4 Karıştırma Hızının Pb^{2+} İyonlarının Biyosorpsiyonu Üzerine Etkisi

ÇKB' na Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda 100, 150 ve 240 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi Şekil 4.2.7' de gösterilmiştir. Karıştırma hızı 100 rpm' den 150 rpm' ye çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi artmış, 240 rpm karıştırma hızında ise verim düşmüştür. Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için en uygun karıştırma hızı 150rpm olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.8). Pb^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının her ikisi için 240 rpm' de verimin düşmesi por difüzyonunun, hızı sınırlandıran faktör oluşundan ileri gelmektedir.



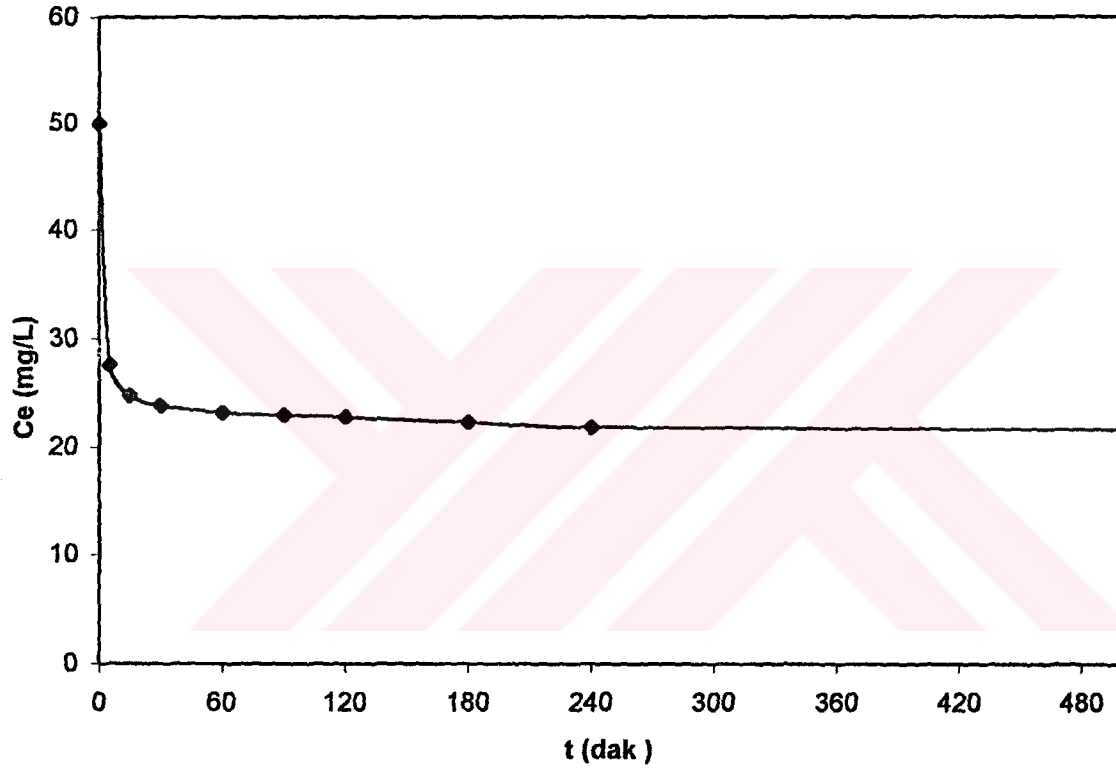
Şekil 4.2.7. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi ($Co=50mg/L$, $pH=4$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $m=4\text{ g/L}$)



Şekil 4.2.8. ÇKB' na Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($Co=50mg/L$, $pH=4$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $m=4g/L$, $t=60\text{ dak.}$).

4.2.5. Ortamda Adsorplanmadan Kalan Pb^{2+} İyonlarının Zamanla Değişimi

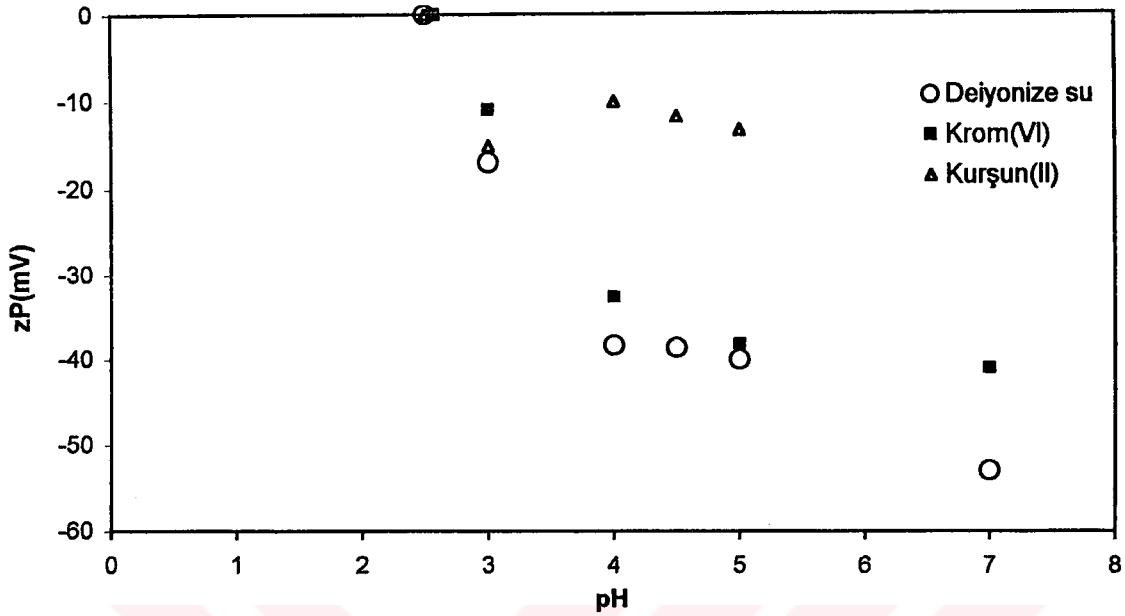
ÇKB ile Pb^{2+} iyonları temas ettikten 5-30 dakika sonra sistemde denge kurulur. Biyosorpsiyonda fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.1.9). Biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde denge basamağının ardından hücre yüzeylerine adsorplanan Pb^{2+} miktarında artış gözlenmemiştir.



Şekil 4.2.9. ÇKB' na adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $m=4\text{ g/L}$, $K.H.=150\text{ rpm}$).

4.3. pH' ın Zeta Potansiyeli Üzerine Etkisi

ÇKB belirli miktarda, deiyonize suya, kromlu ve kurşunlu çözeltiye eklenerek değişik pH değerlerindeki zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. pH'ın zeta potansiyeli üzerine etkisi.

Her üç çözeltide, genel olarak ÇKB' nın zeta potansiyeli negatif olarak ölçülmüştür. Şekil 4.3 incelendiğinde pH düştükçe ÇKB' nın zeta potansiyelinin, sıfıra doğru yaklaştığı görülmektedir. pH<2,5 olduğunda, ortamın iyonik şiddeti yüzünden zeta potansiyelleri ölçülememiştir. pH değerleri, ÇKB' nın izoelektrik noktasının altına düştüğünde, biyomasın pozitif yüklendiği düşünülmektedir. Zira ÇKB yüksek miktarda selüloz içermektedir ve bu çözünmez bir şeker bileşiği olan polisakkaritir. Kompleks polisakkaritler yapılarında amino nitrojen (glikoz amin) veya bunun asetillenmiş şeklini (asetil glikoz amin) kapsarmakta ve bazende fosforik asit, sülfürik asit vb. asitlerle birleşerek daha kompleks bir yapı göstermektedirler.

Krom biyosorpsiyonunun, maksimum olduğu, pH=1-2 değerlerinde ortamda H_2CrO_4 ve $HCrO_4^-$ iyonları mevcuttur. Bu bilgiler ışığında, ortamda mevcut krom bileşiklerinin polisakkarite bağlı asit gruplarıyla yer değiştirerek ve/veya izoelektrik noktanın altında pozitif yüklerin olduğu düşünülen bölgelere, bağlanarak adsorplandığı düşünülmektedir. Kurşun iyonlarının ise biyomasın negatif yüklü alanlarına bağlanarak adsorplandığı düşünülmektedir. pH=2' de kurşun biyosorpsiyonundaki düşüşte bunu kanıtlamaktadır. Zira pH=2,5 da biyomasın deiyonize sudaki yükü sıfır olarak ölçülmüştür.

ÇKB kullanılarak, krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının biyosorpsiyonunun incelendiği çalışmadan genel olarak şu sonuçlar elde edilmiştir.

1. Metal iyonlarının biyosorpsiyonunda, başlangıç pH' ının biyosorpsiyon hızı , kapasitesi ve şiddetini doğrudan etkileyen bir parametre olduğu görülmektedir. pH 1-2 değerlerinde Cr^{6+} maksimum adsorplanma özelliği gösterirken, Pb^{2+} pH 4' de adsorplanmaktadır. Bu sonuç hücre yüzeyinde metal ile etkileşen fonksiyonel gruplar ve biyosorpsiyon mekanizması ile ilgilidir.
2. Her iki metal iyonu için başlangıç metal derişimleri arttırıldıkça biyosorpsiyon verimi düşmekte buna karşın metal/biyokütle oranı yani birim biyokütle başına adsorplanan metal miktarı artmaktadır. Pb^{2+} için $m=6\text{g/L}$, $\text{Co}=100\text{mg/L}$ 'de giderme verimi %49,8 ve $x/m=8,3$, $\text{Co}=10\text{mg/L}$ 'de ise verim %73,7 ve $x/m=1,23$ 'dür. Cr^{6+} için $m=1\text{g/L}$, $\text{Co}=300\text{mg/L}$ 'de giderme verimi %67 ve $x/m=201,805$ $\text{Co}=50\text{mg/L}$ 'de ise verim %100 ve $x/m= 50$ ' dir. Ayrıca her iki metal iyonunun, ÇKB' na biyosorpsiyonunun Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu saptanmıştır.
3. Biyomas konsantrasyonu attıkça, biyosorplanan metal miktarı artmakta, dolayısıyla biyosorpsiyon verimi yükselmektedir. Cr^{6+} için $\text{Co}=150\text{mg/L}$ ' de $m=0,1\text{g/L}$ ÇKB konsantrasyonunda %16 verim elde edilirken, $m=2\text{g/L}$ ' de bu değer %99,2' ye yükselmiştir. Pb^{2+} için $\text{Co}=50\text{mg/L}$ ' de $m=1\text{g/L}$ biyomas konsantrasyonunda verim %35,92 iken, $m=10\text{g/L}$ ' de %60,26' ya yükselmiştir. Bu durumda genel eğilim biyomas derişimi arttıkça verimin artışı yönündedir.
4. ÇKB' na metal iyonlarının biyosorpsiyonunda 100, 150 ve 240 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır Karıştırma hızı 100 rpm' den 150 rpm' ye çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi artmış, 240 rpm karıştırma hızında ise verim düşmüştür. Bunun nedeni por difüzyonunun yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktör olmasından ileri gelmektedir.. Her iki metal iyonu için en uygun karıştırma hızı 150rpm olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*' e biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi: Doktora Tezi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, s 68-145.
- Aksu, Z., and Kutsal, T., 1990, A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *Chlorella vulgaris* , Envir. Techn., 11, p 979-987.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1990, A comparative study of the adsorption of chromium (VI) ions to *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, Environmental Technol., 11, p 33-40.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1992, The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera* : Envir. Techn., 13, p 579-586.
- Aksu, Z., Sağ, Y., Nourbakhsh, M. ve Kutsal, T., 1994, Atıksulardaki bakır (II), krom (VI) ve kurşun (II) iyonlarının çeşitli mikroorganizmalara adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi. Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri dergisi, Yayın No: 20.
- Aksu, Z., Sağ, Y., Özer, D., Nourbakhsh, M. ve Kutsal, T., 1996, Atıksulardaki Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında çeşitli mikroorganizmaların kullanılması. VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Özet No: 7.
- Anonymous, 1980, Metal Kaplama Sanayii Atık Suları. D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara Kİ -703.
- Anonymous, 1981, Standart Methods, For the examination of water and waste water sixteenth editions.
- Anonymous, 1988, Su Kirliliği Yönetmeliği, Resmi Gazete, Başbakanlık Basımevi, Ankara.

- Bakkaloğlu, I., Butter, T.J., Evison, L.M., Holland, F.S. and Hancock, I.C., 1998, Screening of various types of biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 38 No.6, p 269-277.
- Bayhan, Y.K., 1996, Çapraz akış mikrofiltrasyon sistemi kullanılarak *S. cerevisiae* ile endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi: Doktora Tezi, A.Ü., Fen bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum, s 1-3, 6-10, 16, 21.
- Bayhan, Y.K., Keskinler, B., Çakıcı, A. and Akay, G., 1997, Removal of divalent metal mixtures from water by yeast using crossflow microfiltration, *Jubile Research Event, IChemE*, p 212-221.
- Bayhan, Y.K., Keskinler, B., Çakıcı, A., Levent, M. and Akay, G., 2000, Removal of divalent metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow microfiltration, *Wat. Res. Vol.*, 35, No, 9, p 2191-2200.
- Benefield, L.D., Judkins, JR, J. F., and Weand, B.L., 1982, *Proces Chemistry For Water And Wastewater Treatment*, Englewood Cliffs, New Jersey, p 433-435.
- Brady, D. and Duncan, J. R., 1994, Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*, *Appl. Microbial. Biotechn.*, 41, p 149-154.
- Brown, P.A., Gill, S.A. and Allen, S.J., 2000, Metal removal from wastewater using peat (Review Paper), *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 16, p 3907-3916.
- Butter, T.J., Evison, L.M., Hancock, I.C., Holland, f.S., Matis, K.A., Philipson, A., Sheikh, A.I. and Zouboulis, A.I., 1998, The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale, *Wat. Res.*, Vol.32, No.2, p 400-406.

- Butter, T.J., Evison, L.M., Hancock, I.C. and Holland, F.S., 1998, The kinetics of metal uptake by microbial biomass: Implications for the design of a biosorption reactor, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.38, No.6, p 279-286.
- Cervantes, C., Cambos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, f., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C. and Moreno-Sanchez, R., 2001, Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Reviews*, 25 , p 335-347.
- Crist, H. R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M., 1981, Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls: *Envir. Sci. and Technol.*, 15, 10, p 1212-1217.
- Churchill, S. A., Walters, J. V., Churchill, P. F., 1995, Sorption of heavy metals by preprepared bacterial cell surfaces, *J. Envir. Eng.*, p 706-711.
- Dean, S. A., and Tobin, J. M. ,1999, Uptake of chromium cations and anions by milled peat: *Resources, Conservation and Recycling*, 27, p 151-156.
- Gruodeva, V.I., Groudev, S.N. and Doycheva, A.S., 2001, Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metal, *Int. J. Miner. Process.*, 62, p 293-299.
- Gurnham, C. F., 1965, *Industrial Waste Water Control*: Academic Press, USA, p 169-199.
- Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü, Ankara, s 134-136-138.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. and Roddick, F.A., 2000, Biosorption of metals in brown seaweed, *Wat. Res.*, Vol.34, No.1, p 196-204.
- Hassler, J. W., 1974, *Purification with activated carbon*: Chemical Publishing Co., USA, p 390.

- Huang, C. and Chiu, H. H., 1994, Removal of trace Cd(II) from aqueous solution by fungal adsorbents: an evaluation of self- immobilization of *Rhizopus oryzae*, Wat. Sci. Tech., Vol.30, No.3, p 245-253.
- İleri, R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi, Sakarya Üni., Çevre Mühendisliği, Bölümü Adapazarı, I. baskı, s 501, 504, 518-522.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Tech., 70 (1). 95-104.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, No:35, s 148-149, 151-153, 155-157.
- Keskinler, B., Bayhan, Y.K., Çakıcı, A. and Akay, G., 1997, Crossflow microfiltration of dilute yeast cell suspensions, Jubilee Research Event, IChemE, p 436-442.
- Keskinler, B., Bayhan, Y.K. ve Çakıcı, A., 1998, Çapraz akış mikrofiltrasyon tekniği kullanılarak *S. cerevisiae* ile atıksulardan nikel giderimi, ARAŞTIRMA, SKKD Cilt 8, Sayı 3, s 21-25.
- Kutsal, T., 1992, Bioreactors for waste water treatment: Ed., Berovic, M., Koloni, T., in Bioreactor Engineering Course Notes, Boris Kidric Institut of chemistry, Ljubljana, p 367-372.
- Macaskie, L. E., and Dean, A.C.R., 1989, Microbial metabolism desolubilization and deposition of heavy metals: metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes, Biological Waste Treatment, Alan R. Liss Inc., 159-201.
- Matheickal, J.T. and Yu, Q., 1997, Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*, Mineral Eng., Vol. 10, No. 9, p 947-957.

- Matheickal, J.T., Yu, Q. and Woodburn G.M., 1999, Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*, Wat. Res., Vol.33, No.2, p 335-342.
- Metcalf, L. and Eddy, H. P., 1972, Waste Water Engineering: Mc Graw- Hill, USA, p 346-353.
- Metcalf, L. and Eddy, H. P., 1991, Waste Water Engineering. Tchobanoglous, G. And Burton, F. L., Mac Graw- Hill, Inc., p 1315 (3rd ed.).
- Nebel, J.B., 1981, Environmental Science, The Way The World Works., Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 344.
- Nedelkoska, T.V. and Doran, P.M., 2000, Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining, Minerals Eng., Vol, 13, No, 5, p 549-561.
- Niu, H., Xu, S.X. and Wang, J. H., 1993, Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass, Biotechn. and Bioeng., 42, p 785-787.
- Nourbakhsh, M., Sağ, Y. , Özer, D., Aksu, Z. , Kutsal, T., ve Çağlar, A., 1993, A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters, Process Biochemistry, 29, p 1-5.
- Nourbakhsh, M., Sağ, Y., Özer, D., Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1996, Cr⁺⁶ İyonlarının çeşitli biyosorbentlere adsorpsiyonunun kesikli karıştırılmalı kupta incelenmesi. VII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Özet No: 8.
- Özer, D., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1994, A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, Process Biochemistry, 29.

- Patterson, J. W., 1977, Waste Water Treatment: Science Publishers Inc., USA, p 69-81, 113-125.
- Pekin, B., 1983, Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji) 2. Kitap, Ege Üni., Kimya Fak. Yayınları no:3, s 409.
- Prakasham, R. S., Merrie, J. S., Sheela, R., Saswathi, N. and Ramakrishna, S. V., 1999, Biosorption of chromium(VI) by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*: Environmental Pollution 104, p 421-427.
- Ross, S. And Oliver, J.P., 1964, On Physical Adsorption: John Wiley and Sons, USA, p 9-11, 17-18, 126-127.
- Sağ, Y., 1988, *Zoogloea ramigera* ile krom ve kadmiyum adsorpsiyonu, Yüksek Mühendislik Tezi, H. Ü. Fen Bilimleri Ens., Ankara, s 27-32, 46-86.
- Sağ, Y. and Kutsal, T., 1989, Application of adsorption isotherms to chromium adsorption on *Z. Ramigera*, Biotechn. Letters, 11, p 141-144.
- Sağ, Y., and Kutsal, T., 1989, The use of *Zoogloea ramigera* in waste water treatment containig Cr(VI) and Cd(II) ions, Biotechn. Letters, 11, p 145-149.
- Sağ, Y., 1993, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üni. Fen Bil. Ens. Kimya Müh. Anabilim Dalı, s 1-2, 5-11, 41.
- Shumate, S. E. I. and Stranberg, G. W., 1985, Accumulation of metals by microbial cells, In: M. Moo-Young (ed), Comprehensive Biotechnology, Vol. 4. Pergamon Press, New York, p 235-274.

Smith, J. M ., 1981, Chemical Engineering Kinetics: 3rd, ed., Mc Graw-Hill, USA, p 268-294, 310-322.

Şengül, F., Müezzinoğlu, A. ve Samsunlu, A. ,1986, Çevre Mühendisliği Kimyası, İzmir, s 255-258.

Şengül, F., ve Küçükgül, Y. E. , 1998, Çevre Mühendisliğinde fiziksel-kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Müh. Mimarlık Fak. Yayın Bürosu, İzmir, s 162-165.

Tarhan, M . O., 1983, Catalytic Reactor Design: Mc Graw-Hill Inc., USA, p 372.

Ting, Y. P., Lawson, F. and Prince, I. G., 1989, Uptake of cadmium and zinc by the alga *C. vulgaris*: Part I individual ion species, Biotech. and Bioeng., 34, p 990-999.

Tsezos, M . and Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium: Biotechn. and Bioeng., 23, 583-604.

Tünay, O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İstanbul Teknik Üni., Çevre Müh. Bölümü, İnşaat Fakültesi Matbaası, I. Baskı, s 77-84.

Volesky, B. , 2001, Detoxification of metal- bearing effluents : Biosorption for the next centry, Hydrometallurgy 59, p 203-216.

Weber, J. R., 1972, Physicochemical processes for water quality control: Wiley-Interscience, USA, p 640.

Yang, J., and Volesky, B.,1999, Biosorption of uranium on sargassum biomass, Wat. Res., Vol. 33, No. 15, p 3357-3363.

Yılmaz, V., Gürer, E., Sinan, S. ve Özer, F., 1999, Atıksulardaki kromun biyosorpsiyon ile giderilmesi: Lisans Tezi, Atatürk Üni., Müh. Fak., Çevre Müh. Bölümü, s 29-30.

Yin, P., Yu, Q, Jin, B. and Ling, Z., 1999, Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater, (Research Not) Wat. Res., 33 (8), p 1960-1963.



T.C. YÖKSEKÖĞRETİM
BİLİMLERİ BAKANLIĞI
DOKÜMANİSTASYON BÜYÜKBAŞKANLIĞI