

Amonyum Piroldin Ditiyokarbamat ile Modifiye Edilmiş *Symphoricarpus albus*
Biyokütlesi Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kurşun Giderimi Koşullarının Araştırılması

Derya Arslan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

HAZİRAN 2011

Investigation of the Lead Removal Conditions from Aqueous Solutions Using
Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate Modified *Symphoricarpus albus* Biomass

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2011

Amonyum Piroolidin Ditiyokarbamat ile Modifiye Edilmiş *Symphoricarpus albus*
Biyokütlesi Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kurşun Giderimi Koşullarının Araştırılması

Derya Arslan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Doç. Dr. Sibel Akar

Haziran, 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Derya Arslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile modifiye edilmiş *Symphoricarpus albus* biyokütlesi kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun giderimi koşullarının araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sibel AKAR

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Sibel AKAR

Üye: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye: Doç. Dr. Ebru Birlik ÖZKÜTÜK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP

Üye: Yrd. Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile modifiye edilen *Symphoricarpus albus* biyokütlesinin kesikli ve sürekli sistemde sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonları giderim potansiyeli araştırılmıştır. Biyosorpsiyon başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, süre, akış hızı ve yabancı iyon etkisi araştırılmıştır. Biyosorpsiyonun kinetik ve izoterm modellemesiyle deneysel verilerin yalancı-ikinci-derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Doğal biyokütleyle göre modifiye biyokütlenin çok daha az miktarıyla daha yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Modifiye biyokütle için en yüksek tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi $82,85 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları, modifiye biyokütlenin doğal biyokütleyle oranla tekrar kullanılabilirlik özelliğinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Biyosorbanın kurşun giderim mekanizması FTIR, SEM ve EDX gibi spektral analizlerle incelenmiştir. Kesikli ve sürekli sistem biyosorpsiyon bulguları, modifiye *S. albus* biyokütlesinin sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonları giderimi için alternatif bir biyosorban olabileceğini işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Symphoricarpus albus*, Modifikasyon, İzoterm, Kinetik

SUMMARY

In this study, Pb^{+2} ions removal potential of ammonium pyroline dithiocarbamate (APDC) modified *Symphoricarpus albus* biomass was investigated in batch and continuous systems. The effects of initial pH, biomass amount, contact time, flow rate and coions were examined. Kinetic and isotherm modelling of the process indicated that experimental parameters agree with the pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm models. When compared the natural biomass, high biosorption yield was observed with small amount of modified in a short time. The maximum monolayer biosorption capacity was recorded as 82.85 mg g^{-1} for the modified biomass. Also biosorption–desorption studies showed that APDC modified *S. albus* biomass has a good regeneration potential than natural *S. albus* biomass. Pb^{+2} removal mechanism of the modified biosorbent was investigated by FTIR, SEM and EDX spectral analysis. Batch and continuous mode data suggest that the suggested modified biosorbent may be an alternative biosorbent for the removal of Pb^{+2} ions from aqueous solutions.

Keywords: Biosorption, *Symphoricarpus albus*, modification, Kinetics, Isotherm,

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın yürütülmesi ve tamamlanması sırasında her türlü yardımını, ilgisini, hoşgörüsünü, desteğini esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a,

Çalışmalarımın yürütülmesi sırasında her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Tamer AKAR'a,

Çalışmalarım süresince daima bana destek ve yardımcı olan, her an kendimi iyi hissetmemi sağlayan dostlarım Sercan ARSLAN, Tuğba ALP, Andaç ARSLAN ve Sema ÇELİK'e,

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, bugünlere gelmemi sağlayan ve daima yanımda olan anneme ve babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Derya ARSLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. AĞIR METALLER	3
2.1. Kurşun (Pb).....	3
2.2. Bakır (Cu).....	4
2.3. Kobalt (Co).....	5
2.4. Nikel (Ni)	5
2.5. Civa (Hg).....	6
2.6. Kadmiyum (Cd)	6
2.7. Arsenik (As)	7
3. ATIKSULAR VE ARITIM YÖNTEMLERİ	8
3.1. Atıksuların Özellikleri.....	8
3.2. Su Kalite Parametreleri	8
3.2.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)	8
3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	9
3.2.3. Toplam organik karbon (TOK)	9
3.2.4. Çözünmüş oksijen (ÇO)	9
3.2.5. Bulanıklık	10
3.2.6. Renk.....	10
3.2.7. pH.....	10
3.2.8. Koku ve tat.....	10
3.2.9. Elektriksel iletkenlik (EC).....	11

3.3.Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar	11
3.3.1. Endüstriyel atıksular	11
3.3.2. Evsel atıksular	11
3.3.3. Tarımsal kirlilik	12
3.4. Su Kirliliği İle İlgili Yasal Düzenlemeler	12
3.5. Atıksu Arıtımı	15
3.5.1. Fiziksel arıtım yöntemleri	15
3.5.1.1. Izgaralar	16
3.5.1.2. Elekler	16
3.5.1.3. Yüzer madde tutucular	16
3.5.1.4. Kum tutucular	17
3.5.1.5. Dengeleme havuzları	17
3.5.1.6. Çökeltme havuzları	17
3.5.1.7. Flotasyon (Yüzdürme)	17
3.5.2. Kimyasal arıtım yöntemleri	18
3.5.2.1. Koagülasyon (Pıhtılaşma)	18
3.5.2.2. Flokülasyon (Yumaklaştırma)	18
3.5.2.3. Oksidasyon	18
3.5.2.4. Dezenfeksiyon	19
3.5.2.5. İyon değişimi	19
3.5.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	19
3.5.3.1. Aerobik biyolojik arıtım	20
3.5.3.2. Anaerobik biyolojik arıtım	21
3.5.5. Alternatif Arıtım Yöntemleri	21
3.5.4.1. Membran filtrasyonu	22
3.5.4.2. Elektrokimyasal yöntemler	22
3.5.4.3. Adsorpsiyon	23
4. BİYOSORPSİYON.....	25
4.1. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar	26
4.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	28
4.2.1. pH	28
4.2.2. Sıcaklık	28

4.2.3. Biyosorban miktarı.....	28
4.2.4. Tanecik boyutu.....	29
4.2.5. Karıştırma hızı.....	29
4.2.6. İyonik şiddet.....	29
4.2.7. Başlangıç çözelti derişimi.....	29
4.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbanlar	30
4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği	31
4.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli	32
4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	32
4.4.3. Weber-Morris tanecik içi difüzyon modeli.....	33
4.5. Biyosorpsiyon İzotermeleri.....	33
4.5.1. Langmuir izoterm modeli	34
4.5.2. Freundlich izoterm modeli.....	36
4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli.....	37
5. MATERYAL VE METOD.....	39
5.1. Biyosorbanın Hazırlanması	39
5.2. Reaktifler ve Çözeltiler	40
5.3. Biyosorpsiyon alışmaları	40
5.3.1. Kesikli sistemde biyosorpsiyon alışmaları.....	40
5.3.2. Sürekli sistemde biyosorpsiyon alışmaları.....	41
5.4. Kurşun Tayini Yöntemi.....	42
5.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması	43
5.6. Biyosorban Karakterizasyonu.....	44
6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIşMA	45
6.1. Kesikli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu	45
6.1.1. Biyosorpsiyona pH etkisi	45
6.1.2. Biyosorpsiyona biyokütle miktarının etkisi	48
6.1.3. Biyosorpsiyona denge süresinin ve sıcaklığın etkisi	49
6.1.4. Biyosorpsiyon kinetiği	51
6.1.5. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi	53
6.1.6. Biyosorpsiyona yabancı iyon etkisi	54
6.2. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon	55

6.2.1. Akış hızının etkisi	56
6.2.2. Biyosorban miktarının etkisi (yatak yüksekliği).....	57
6.2.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	58
6.2.4. Kırılma eğrisi	60
6.3. Biyosorpsiyon İzotermleri	62
6.4. Biyosorban Karakterizasyonu ve Biyosorpsiyon Mekanizması	66
6.4.1. FTIR analizi	66
6.4.2. Biyosorpsiyon mekanizması için SEM-EDX analizleri	69
7. SONUÇ	73
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Amonyum pirolidinditiyo karbamatın molekül formülü	39
5.2. APDC ile modifiye edilmiş <i>S. albus</i> biyokütlesi	40
5.3. Kurşun biyosorpsiyonunda kullanılan sürekli akış sistemi.....	42
6.1. Serbest ve modifiye edilmiş <i>S. albus</i> biyokütlesinin kurşun biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	46
6.2. Serbest ve modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesinin farklı pH değerlerindeki Zeta potansiyelleri	47
6.3. Serbest ve modifiye edilmiş <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi	48
6.4. Modifiye edilmiş <i>S. albus</i> biyokütlesiyle kurşun biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	50
6.5. Modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesiyle kurşun biyosorpsiyonu için denge süresi	51
6.6. APDC ile modifiye edilmiş <i>S. albus</i> biyosorbanı üzerine kurşun biyosorpsiyonu için 20°C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	52
6.7. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	53
6.8. Modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonuna yabancı iyon etkisi.....	55
6.9. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesiyle kurşun biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	56
6.10. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi.....	58
6.11. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyon/desorpsiyon grafiği.....	59
6.12. Serbest <i>S. albus</i> ile sürekli sistemde adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.13. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için kırılma eğrisi (pH : 5,5; m: 0,05 g; akış hızı :1 mL dk ⁻¹ ; Co : 100 mg L ⁻¹ ; T : 20 °C).....	61
6.14. APDC modifiye <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde Langmuir izoterm modeli	63
6.15. APDC modifiye <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde R_L değerinin C_o ile değişim grafiği	64
6.16. APDC modifiye <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli	64
6.17. APDC modifiye <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonu için D-R izotermi.....	65
6.18. Serbest <i>S. albus</i> FTIR spektrumu	66
6.19. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyosorpsiyon öncesi FTIR spektrumu.....	67
6.20. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyosorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.....	67
6.21. Serbest <i>S. albus</i> , b) APDC modifiye <i>S. albus</i> c) Kurşun biyosorpsiyonu sonrası APDC modifiye <i>S. albus</i> SEM mikrografları	69
6.22. Serbest <i>S. albus</i> biyokütlesine ait EDX spektrumu	70
6.23. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesine ait EDX spektrumu	71
6.24. Kurşun biyosorpsiyon sonrası APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesinin EDX spektrumu	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.4. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Resmi Gazete, 2004) ...	13
3.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	24
4.1. Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentler	27
6.1. APDC modifiye <i>S. albus</i> biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için kinetik veriler	52
6.2. APDC modifiye <i>S. albus</i> ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde izoterm parametreleri	62
6.3. Serbest, modifiye ve kurşun yüklü modifiye biyokütlelerin kimyasal analiz sonuçları.....	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge durumunda çözeltide kalan maddenin derişimi
E	Biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorbent üzerine biyosorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
r^2	Korelasyon katsayısı

Kısaltmalar **Açıklamalar**

μm	Mikrometre
dk	Dakika
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
et al.	ve diğerleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
g	Gram

L	Litre
m	Kütle
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
vd.	ve diğerleri

1. BÖLÜM

GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizdeki ve dünyadaki endüstriyel gelişmeler, nükleer denemeler, tarım ilaçları ve kimyasal atıklar çeşitli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu çevre sorunları bitkiler, hayvanlar ve insanlar için ciddi tehdit unsuru oluşturmaktadır. Zamanla çeşitli bitki ve hayvan türlerinin yok olması, kanser olaylarına sıklıkla rastlanması çevre kirliliğinin boyutlarının ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır (Smith, 2004).

Çevre sorunlarından belki de en önemlisi yeryüzünde bulunan suların hızla kirlenmesidir. Özellikle toksik özellikteki ağır metal iyonlarının sularda yarattığı kirlilik önemli bir çevre sorunudur (Gadd, 2000). Atıksulardan ağır metalleri ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemlerin atıksu arıtımında fazla etkili olamaması, maliyetlerinin yüksek olması gibi dezavantajları bulunduğu için alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir. Geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorpsiyondur (Volesky, 2001).

Biyosorpsiyon yönteminde; bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kökenli serbest haldeki veya çeşitli ön işlemlerden geçirilmiş biyokütleler atıksulardan ağır metalleri gidermek amacıyla kullanılmaktadırlar. Biyosorpsiyon sürecinde biyosorban olarak kullanılan materyallerde bulunabilecek selüloz, lignin, yağ, protein ve karbonhidrat gibi yapıların fonksiyonel grupları ağır metallerle etkileşime girerek onların ortamdan uzaklaştırılmasını sağlarlar (Jeon et. al.,2002; Dhiraj et. al., 2008).

Biyosorpsiyonun; uygulanma kolaylığı, ekonomik bir yöntem olması ve rejenere olabilmesi gibi özellikleri bu yöntemin en büyük avantajlarıdır (Volesky, 2001). Son

dönemde çeşitli serbest materyallere değişik kimyasal modifikasyonlar uygulanmak suretiyle bu biyosorbanların biyosorpsiyon özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmada *S. albus* biyokütlesi amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksleştirici ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen biyokütle ile sulu çözeltilerden kurşun giderim koşulları incelenmiştir. Biyosorpsiyon için en uygun başlangıç pH değeri, biyokütle miktarı, süre ve akış hızı koşulları belirlenerek kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon araştırılmıştır. Ayrıca biyosorpsiyon süreci kinetik ve izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir. Modifiye biyosorbanın rejenerasyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası FTIR, SEM ve EDX analizleriyle biyosorban-kurşun etkileşim mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. BÖLÜM

AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g cm^{-3} 'den büyük olan ve atomik kütlesi 50 veya 50'den büyük olan elementler ağır metal olarak adlandırılmaktadır (Kartal vd., 2003). Ekolojik öneme sahip olan ağır metaller; arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Tl), zirkonyum (Zr), tungsten (W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn) metalleridir (Özer, 2007). Bakır, selenyum, çinko ve demir gibi elementler insan vücudunun metabolizması için gereklidir, ancak vücuda yüksek miktarlarda ağır metal alımı toksik etki yaratmaktadır (Volesky, 1987). Doğada bulunan ağır metaller besin zincirine katılan canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğilimindedir. Yüksek miktarlarının toksik etki göstermesinden dolayı ağır metaller bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit unsuru haline gelmektedir (Yazıcı, 2007).

Endüstriyel olarak gelişmiş olan ülkelere göre sularındaki ağır metal kirliliği az gelişmiş ülkelere göre daha yüksek seviyelerdedir. Atıksulardaki ağır metaller suda yaşayan canlılar tarafından organizmaya alınır ve bu organizmalar aracılığıyla diğer canlılara ulaşırlar. Doğada bulunan kurşun, kadmiyum, civa, bakır, alüminyum, nikel, kobalt, magnezyum, arsenik ve krom gibi ağır metaller insan sağlığını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Kartal vd., 2003).

2.1.Kurşun (Pb)

Kurşun insan, hayvan ve suda yaşayan canlılar için toksik bir metaldir. Bunun en önemli nedeni atmosfere metal veya bileşikleri halinde yayılmasıdır. Kurşunun eser

miktarı bile canlılar için oldukça toksik etkiye sahiptir. Bu yüzden çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metallere biridir (Boğa, 2007).

İnsan vücudundaki kurşun miktarı 125-200 mg civarındadır ve insan vücudu günde 1-2 mg kadar miktar kurşunu çevreden alabilmektedir, ancak endüstrinin gelişmesiyle birlikte çevreye salınan kurşun miktarı artmakta ve bundan dolayı kişilerin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg'ı bulabilmektedir. Bu miktarlarda maruz kalınan kurşun, insan vücudunda ciddi rahatsızlıklara yol açmaktadır (Boğa, 2007). Kurşun vücuda solunum, içme suyu ve gıda yoluyla girmektedir. Vücuda giren kurşun, ciğerlerde adsorplanarak kana karışır. Kan yoluyla da karaciğer, böbrek, beyin ve kas gibi dokulara taşınır. Kurşun, anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklarda kandaki kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü görülmüştür (Laws,1993). Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmaktadır. Ayrıca anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Kandaki kurşun seviyesi 40 mg L⁻¹ seviyesini aşınca tansiyonu artırıcı etkisi de vardır. Özetle kurşun tehlikeli, kanserojen bir ağır metaldir (Laws,1993; Han et. al., 2006).

2.2. Bakır (Cu)

Endüstride kullanılan bir ağır metaldir. Endüstride bakır oksit, karbonat ve sülfür bileşenleri şeklinde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksularda bakır derişimi 100-120 mg L⁻¹ değerlerine yakındır. İçme suyunda bakır derişimi 1 mg L⁻¹'yi geçmemelidir (Özdağ ve ark., 2000; Kartal vd, 2003).

Vücutta bakır miktarının fazlalığı demir eksikliğine neden olur. Bakır vücuttan atılamadığı zaman hepatit ve siroz hastalıklarına neden olmaktadır (Kartal vd, 2003).

2.3. Kobalt (Co)

Kobalt canlıların beslenmesinde önem taşır. B₁₂ vitaminin yapısında bulunur ve enzim kofaktörü olarak işlev yapar. Bu nedenlerden ötürü insan ve hayvanlar için gereklidir. Kobalt dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olduğundan elektrolit kaplama işleminde, porselen ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır (Doğan, 2002). Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarının deriye teması sonucunda kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan elementel kobalt, akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır (Kartal vd, 2003). Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalta maruz kalmanın tümör oluşumuna da neden olduğu ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin ve suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır (Kartal vd, 2003).

2.4. Nikel (Ni)

Gümüşi beyaz renkli sert bir metal olan nikel suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel yer kabuğunda 58-94 mg kg⁻¹ arasında değişen oranlarda bulunurken, sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür. Nikel solunum yoluyla, içilen suyla ve beslenmeyle vücuda alınabilmektedir. Absorbe olan nikel ilk önce kan dolaşımına geçerken, emilen nikelin bir kısmı da saçta birikmektedir. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması, solunum sistemi tahrişine neden olur. Nikelin deri absorpsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkmaktadır. Havada bulunan nikel uzun süre maruz kalınmasının insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir bir sonuca varılamamışsa da, nikel işinde çalışan kişilerde; astım, burun ve gırtlak kanserleri bulguları tespit edilmiştir (Boğa, 2007; Fort et al., 1998).

2.5. Civa (Hg)

Civa oda sıcaklığında sıvı durumda olan bir metaldir. Yoğunluğu $13,6 \text{ g cm}^{-3}$ 'dür. Civanın diğer metaller ile verdiği alaşımlara “amalgam” veya “malgama” denir. Civa yüksek buhar basıncından dolayı oda sıcaklığında buharlaşabilen bir ağır metaldir. Civa ve civa bileşikleri halk ve çevre sağlığı açısından oldukça tehlikelidir. En çok kullanılan amalgamları sodyum, çinko, altın, gümüş ve kurşun ile olanlarıdır. Dişçilikte dolgu olarak kullanılan amalgamı kalay, bakır, çinko ve gümüş ile olandır (Volesky, 1987). Civa plastik üretiminde katalizör olarak, termometrelerin, barometrelerin, difüzyon pompalarının ve daha birçok laboratuvar malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca böcek öldürücü ilaçların ve pillerin yapısında da civa bulunmaktadır (Volesky, 1987). Civa derişiminin vücutta yükselmesi; tansiyon yükselmesine, kalp krizine ve sinir sistemi rahatsızlıklarına neden olmaktadır (Volesky, 1987).

Civa kirlenmesinin en belirgin etkileri 1950’lerde Japonya’daki Minamata Körfezi’nde görülmüştür. Endüstriyel civa atıklarıyla Minamata Körfezi’nin kirlenmesiyle, buradaki sulara 5 ile 15 ppm arasında civa değerleri ölçülmüş ve bu değerlerin, olması gereken değerlerin 20 katı civarında olduğu tespit edilmiştir. Bölgedeki kirlenme tespit edilene kadar civarda yaşayan pek çok kişide ciddi sinir sistemi rahatsızlıkları ve ölümler gözlemlenmiştir.

2.6. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum; havadan solunumla, içme sularıyla ve kullanılan kimyasal içeren çeşitli maddelerle vücuda alınan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen bir ağır metaldir. Araştırmalar sonucunda, kadmiyum içeren boyaların, plastik katkı maddelerinin, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerin, sigara dumanının, rafine edilmiş yiyecek maddelerinin, su borularının, kahve, çay, kömür yakılmasının, kabuklu deniz ürünlerinin, tohum aşamasında kullanılan gübrelerin ve endüstriyel üretim

aşamalarında oluşan baca gazlarının birer kadmiyum kaynağı olabileceği belirlenmiştir (Trevors et al., 1985).

Kadmiyum içeren sular, içme suyunu ve toprağı kirleterek besin zinciri ve su yoluyla insan vücuduna girebilir. Daha sonra vücut kadmiyumu kalsiyum gibi algılamaktadır ve kadmiyum vücutta birikmeye başlamaktadır. Vücutta kalsiyum eksilmesinden dolayı kemikler zayıflamaktadır. Ayrıca kadmiyumun yaprakları yenen bitkilerde daha çok biriktiği de bilinmektedir (Trevors et al., 1985).

2.7. Arsenik (As)

Arsenik yoğunluğu $5,78 \text{ g cm}^{-3}$ olan bir metaldir. Arsenik birçok mineral türünde ve yer altı sularında bulunur. Elementel haldeki arsenik suda çözünmezken, inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak suda çözünürler (Maes, 1997).

Endüstride arsenik yarı iletken teknolojilerinde ve laser üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanılması arseniğin hava, su ve toprağı kirletmesine sebep olmaktadır. İnorganik arsenik bileşiklerinin ve solunum yoluyla alınan arseniğin güçlü bir kanserojen olduğu ve bağırsaklar ile karaciğer üzerinde yüksek derece de etkili olduğu belirlenmiştir (Maes, 1997).

3. BÖLÜM

ATIKSULAR VE ARITIM YÖNTEMLERİ

3.1. Atıksuların Özellikleri

Atıksulardaki kirliliklerin uygun yöntemler kullanılarak giderilmesi insan hayatının devam etmesi için gereklidir. Bu nedenle su kalitesinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Atıksuyun bileşenleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak incelenmektedir (Demir vd., 2000).

Fiziksel bileşenleri, sıcaklık, renk, koku ve suyun içerisindeki katı maddelerdir. Kimyasal bileşenleri ise mikrokirleticiler, yüzey aktif maddeler, ağır metaller ve organik bileşenlerdir. Bunlara ilave olarak metan, oksijen ve hidrojen sülfür gibi gazlarda su kalitesini etkileyen kimyasal bileşenlerdendir. Ayrıca suda bulunan tek hücreliler ve bitkiler suyun biyolojik bileşenlerini oluşturmaktadır.

3.2. Su Kalite Parametreleri

3.2.1. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)

Bir litre sudaki organik maddelerin aerobik bakteriler tarafından biyokimyasal olarak parçalanması sırasında bakterilerce ihtiyaç duyulan oksijen miktarına biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ veya BOD) denir. Fabrikalar ve su arıtım tesislerinden göl ve deniz gibi ortamlara bırakılan organik atıklar sonucu BOİ artar (Çınar, 2008).

3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Belirli miktardaki organik maddenin kimyasal madde ile ayrıştırılması (yükseltgenmesi) sırasında tüketilen oksijen miktarına kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) denir. Yükseltgenme işleminde çok farklı türdeki örnekler ile kolaylıkla kullanılabilmesi nedeniyle kuvvetli bir yükseltgen olan potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) kullanılır (Çınar, 2008).

Genel olarak bir atıksuda KOİ değeri, BOİ değerinden daha büyüktür. Çünkü, biyolojik olarak oksitlenebilenden daha fazla bileşiğin kimyasal olarak oksitlenmesi olasıdır (Muslu, 1974).

3.2.3. Toplam organik karbon (TOK)

Organik bağlı bulunan karbonun litredeki mg cinsinden miktarıdır. Bu değerler biyolojik oksijene çevrilemez, çünkü her organik maddede C, N, O ve H miktarları farklıdır (Çınar, 2008).

3.2.4. Çözünmüş oksijen (ÇO)

Su içerisindeki çözünmüş haldeki oksijen konsantrasyonudur. Sudaki çözünmüş oksijen atmosferden direkt absorbe edilerek ya da algler ve su bitkilerinin fotosentezi sonucunda elde edilirken, organik maddelerin ayrışması ve solunum faaliyetleri ile tüketilir. Çözünmüş oksijen miktarı basınca, sıcaklığa, minerallere ve su içindeki canlı türlerine bağlıdır. Normal sıcaklıklarda sudaki maksimum çözünmüş oksijen miktarı 9 mg L^{-1} 'dir. Çözünmüş oksijen seviyesinin $1-2 \text{ mg L}^{-1}$ 'nin altında olması suda yaşayan canlılar için ölümcül bir tehlike oluşturabilir (Çınar, 2008).

3.2.5. Bulanıklık

Sudaki çözünmemiş olan süspansiyon ve kolloidal halde bulunan büyük çaplı katı tanecikler bulanıklığa sebep olmaktadır. Bulanıklık, su kalitesi ve görünümü açısından istenmeyen bir parametredir. Bulanıklık özellikle güneş ışınlarının geçişini engellediğinden, sudaki bitki ve organizmalarının yaşamını zorlaştırmaktadır.

3.2.6. Renk

Suda kolloidal olarak bulunan veya çözünen yabancı maddeler renk içerebilir. Demir, alüminyum ve bitki artıkları sularda renklenmeye sebep olur (Türe, 2009).

3.2.7. pH

Çözeltilerin asitlik ya da bazlık durumunu gösteren logaritmik bir ölçüdür. Belli bir sıcaklıktaki çözeltide bulunan H^+ iyonu derişimini ifade eder. Suların pH değerleri içerdikleri maddelere göre farklılık arz eder. Saf su, H^+ ve OH^- iyonları bakımından dengededir. Su pH <7 ise asidik, pH >7 ise bazik ve pH=7 ise nötral karakterlidir. Ortamın asidik olduğu durumlarda yüzey ve yeraltı suyundaki metalik parçalar korozyona uğrar. pH'nın 11 üzerinde olduğu durumlarda korozyon minimum seviyededir. Bazikliğin artması, biyolojik aktiviteleri hızlandırarak solunum ve çürümeden dolayı atmosfere daha fazla CO_2 bırakılmasına neden olur (Çınar, 2008; Türe, 2009; Çiçek, 2006).

3.2.8. Koku ve tat

Suda çözülmüş halde bulunan gazlar, organik ve inorganik maddelerden kaynaklanmaktadır. Genellikle amonyak, sülfürler, fenoller, petrol ve türevleri, bitkisel ve hayvansal atıklar ve bazı mikroorganizmalar suda hoş olmayan kokuların oluşmasına

neden olur (Çiçek, 2006).

3.2.9. Elektriksel iletkenlik (EC)

Elektriksel iletkenlik, sudaki çözünmüş iyonların türü ve derişimine bağı olarak değişiklik gösterir. Sudaki çözünmüş tuz konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik de artar. Bu yüzden suların EC'nin ölçülmesiyle sudaki çözünmüş tuz miktarı hakkında fikir edinmek mümkündür. İletkenlik birimi Siemenstir. Elektriksel iletkenlik (EC) genellikle Siemens birimiyle ifade edilir (Çiçek, 2006).

3.3. Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar

Su kirliliğine neden olan kaynaklar endüstriyel, evsel ve tarım kaynaklı olarak incelenmektedir.

3.3.1. Endüstriyel atıksular

Endüstriyel atıksular genelde, debi ve içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi bakımından değişiklik gösterirler. Bu atıksular oldukça güç bozunan organik maddeler ve çeşitli toksik bileşikler içermektedir (Alpaslan vd., 2004). Enerji santralleri, çelik fabrikaları, kâğıt fabrikaları, tekstil fabrikaları, rafineri ve otomobil fabrikaları çevreyi kirleten endüstriyel kuruluşların başında gelmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

3.3.2. Evsel atıksular

Evsel atıksular organik madde, mikroorganizma, azot ve fosfor gibi çeşitli bileşenleri barındıran sulardır. Aşırı oranda organik madde içeren atıksularda çözünmüş oksijen miktarı tükenebilir ve ortamda oksijensiz (anaerobik) ayrısma baslar (Öztürk,

1999). Evsel atıksuların arıtılmadan su ortamına karışmasıyla mikrobiyal kirlenme oluşur. Mikrobiyal kirlenme insan ve hayvan sağlığını olumsuz etkiler. Bu nedenle içme sularının sürekli olarak patojenler açısından denetlenmesi gerekir. Evsel atıksular içerisinde, deterjanlar önemli bir yer tutmaktadır. Deterjanların yapısında bulunan yüzey aktif maddelerin çevreye ve arıtma tesislerine olumsuz etkileri mevcuttur. Deterjanlar içerdikleri fosfor nedeniyle çevreyi olumsuz etkilemektedirler. Yüzey aktif maddeler, arıtma tesislerinde köpük oluşumuna neden oldukları için tesisin oksijen kazanma verimini azaltmaktadır (Çiçek, 2006).

3.3.3. Tarımsal kirlilik

Tarım alanlarında üretimi artırmak için yoğun bir şekilde kullanılan kimyasal gübreler ve pestisitler, yağmur ve sulama suyu ile taşınarak yüzey ve yer altı su kaynaklarını kirletmektedir. Canlıların yaşadığı ortamda bulunan civa, kurşun gibi ağır metallerin ve çeşitli kimyasalların giderek bitki ve hayvan zincirindeki yoğunluğunun artmasına biyolojik birikim ya da biyolojik yoğunlaşma adı verilir. DDT ve bazı civalı bileşikler, radyoaktif bazı maddeler bitki ve hayvan zincirlerinde biyolojik birikime neden olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

3.4. Su Kirliliği İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Su kirliliğinin kontrolü ile ilgili olarak ülkemizde çeşitli yasal düzenlemeler yapılmıştır ve 11 Ağustos 1983 tarihinde 'Çevre Kanunu' Resmi Gazete'de yayımlanmıştır. Ayrıca yönetmelikteki su kalitesi parametreleri 2004 yılında Resmi Gazete'de yayımlanmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Resmi Gazete, 2004)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I (Yüksek kaliteli su)	II (Az kirlenmiş su)	III (Kirli su)	IV (Çok kirlenmiş su)
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal Parametreler				
1) Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2) pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0 dışında
3) Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	8	6	3	< 3
4) Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400	> 400
6) Sülfat iyonu (mg SO ₄ /L)	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0,2	1	2	> 2
8) Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0,002	0,01	0,05	> 0,05
9) Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0,02	0,16	0,65	> 0,65
11) Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12) Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13) Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20

Çizelge 3.4. (devam ediyor)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I (Yüksek kaliteli su)	II (Az kirlenmiş su)	III (Kirliliği)	IV (Çok kirlenmiş su)
3) Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0,5	1,5	5	> 5
5) Yağ ve gres (mg/L)	0,02	0,3	0,5	> 0,5
6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0,05	0,2	1	> 1,5
7) Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0,002	0,01	0,1	> 0,1
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0,02	0,1	0,5	> 0,5
9) Toplam pestisid (mg/L)	0,001	0,01	0,1	> 0,1
C) İnorganik kirlenme Parametreleri				
1) Civa ($\mu\text{g Hg/L}$)	0,1	0,5	2	> 2
2) Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	3	5	10	> 10
3) Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	10	20	50	> 50
4) Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	> 100
5) Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	> 200
7) Krom ($\mu\text{g Cr+6/L}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt ($\mu\text{g Co/L}$)	10	20	200	> 200
9) Nikel ($\mu\text{g Ni/L}$)	20	50	200	> 200
10) Çinko ($\mu\text{g Zn/L}$)	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	>100
12) Florür ($\mu\text{g F}^-/\text{L}$)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)	10	10	50	> 50
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^-/\text{L}$)	2	2	10	> 10
15) Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
17) Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000e	1000e	1000e	> 1000
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20

Çizelge 3. 4. devam ediyor

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I (Yüksek kaliteli su)	II (Az kirlenmiş su)	III (Kirli su)	IV (Çok kirlenmiş su)
19) Baryum ($\mu\text{g B/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0,3	0,3	1	> 1
21) Radyoaktivite (pCi/L)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyolojik parametreler				
1) Fekal koliform(EMS/100 mL)	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform (EMS/100 mL)	100	20000	100000	> 100000

3.5. Atıksu Arıtımı

Atıksu arıtım yöntemleri uygulanan işlemler açısından fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç ana gruba ayrılmaktadır. Ayrıca son zamanlarda bu yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiş yöntemler de bulunmaktadır. Atıksu arıtım yöntemlerinin bazen tek başlarına kullanılması atıksu kalitesinin artırılmasında yeterli olabilirken bazen de birkaçının birlikte kullanılması gerekebilmektedir (Muslu, 1974; Eroğlu, 2008).

3.5.1. Fiziksel arıtım yöntemleri

Kendi ağırlıklarıyla dibe çöken veya yüzeye çıkan katı maddeler fiziksel arıtım yöntemiyle sulardan uzaklaştırılırlar. Atıksularda bulunan maddelerin boyutları, özgül ağırlıkları, viskoziteleri gibi fiziksel özelliklerinden yararlanılarak uygulanan ayırma yöntemleridir. Izgaralar, elekler, yüzer madde tutucular, kum tutucular, dengeleme

havuzları, çökelme havuzları ve flotasyon (yüzdürme) gibi yöntemler fiziksel arıtım yöntemlerindedir (Samsunlu, 1978; Topacık, 2000).

Atıksuların arıtımında fiziksel arıtım yöntemleri yetersiz olduğunda diğer arıtım yöntemlerine başvurulabilir.

3.5.1.1. Izgaralar

Atıksulardaki katı maddelerin tutulmasını, böylece suyun görüntüsünün iyileştirilmesini sağlarlar. Ayrıca ızgaralar ile ileri arıtım işlemlerinde kolaylık sağlanır. Izgaralar ince (15-30 cm) ve kaba (40-100 cm) olarak ikiye ayrılmaktadır (Samsunlu, 1978).

3.5.1.2. Elekler

Atıksularda askıda kalan katı maddeleri ve organik maddeleri tutmak için elekler kullanılmaktadır. Izgaralarda tutulamayacak kadar küçük boyuttaki katıları sudan uzaklaştırmak için elekler kullanılmaktadır. Elekler üzerlerinde bulunan deliklerin boyutlarına göre mikro (0,020-0,035 mm), ince (0,25–5 mm), kaba (5–15 mm) olmak üzere üçe ayrılırlar (Samsunlu, 1978; Demir vd., 2000).

3.5.1.3. Yüzer madde tutucular

Yoğunluğu sudan az olan yağ, gres gibi maddeler suyun yüzeyinde tabaka oluştururlar. Bu maddelerin suda yüzdürülmeleriyle, fiziksel arıtım sağlanmaktadır (Demir vd., 2000).

3.5.1.4. Kum tutucular

Atıksulardaki kum, çakıl gibi büyüklük maddeleri tutarak arıtımı sağlarlar. Kum tutucular; dikdörtgen planlı (yatay akışlı) uzun kum tutucular, havalandırılmalı kum tutucular, dairesel planlı kum tutucular, özel geliştirilmiş kum tutucular olarak yapı ve akım şartlarına bağlı olarak dört gruba ayrılmıştır (Demir vd., 2000; Topacık, 2000).

3.5.1.5. Dengeleme havuzları

Atıksulardaki debi, bileşim ve kirlilik yükünün zamanla dengelenmesini sağlamaktadır. Bu sistemlerde askıdaki maddelerin çökmesini önlemek için karıştırma işlemi uygulanarak, suyun bileşimi homojenleştirilir (Demir vd., 2000).

3.5.1.6. Çökeltme havuzları

Yoğunluğu sudan fazla olan maddelerin yerçekimi etkisiyle çökmesine neden olarak atıksuyun arıtılmasını sağlayan yöntemdir. Bu yöntemdeki amaç sonraki arıtım işlemlerinde kolaylık sağlamak ve arıtma çamuru elde etmektir. Çökeltme havuzları akış şekillerine göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar; yatay-paralel akımlı çökeltme havuzları, yatay-spiral akımlı çökeltme havuzları ve düşey-spiral akımlı çökeltme havuzlarıdır (Topacık, 2000; Demir vd., 2000).

3.5.1.7. Flotasyon (Yüzdürme)

Atıksulardaki ince yapılı katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde toplanması ve bu şekilde sudan sıyırılması sağlanmış olur. Bu işlem için suya gaz kabarcıkları verilir ve kabarcıklar uzaklaştırılmak istenen maddelere tutunarak suyun yüzeyinde toplanması sağlanır (Demir vd., 2000). Bu yöntemde yavaş çöken çok küçük boyutlu maddeler hızlı şekilde uzaklaştırılabilmektedirler.

3.5.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Yoğunluklarıyla çöktürülemeyen ve kolloidler halinde bulunan maddelerin arıtımında kimyasal arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal arıtım yöntemleri koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon, dezenfeksiyon ve iyon değişimi olarak sıralanabilir (Samsunlu, 1978).

3.5.2.1. Koagülasyon (Pıhtılaşma)

Kolloidal veya askıda kalmış maddelere organik polimerler ya da inorganik kimyasallar eklenerek bu maddelerin bir araya getirilmesidir. Bu yöntem koloidal taneciklerin elektriksel yüklerinin nötrleştirilmesini sağlar (Berkün, 2006).

3.5.2.2. Flokülasyon (Yumaklaştırma)

Kolloidler flokülasyonla birleştirilerek yumaklar haline getirilir. Flokülasyon, koagülasyon işleminden sonra uygulanan yavaş karıştırma işlemidir. Bu işlemle sudaki boyarmaddeler, organik ve inorganik bileşenler ve mikroorganizmaların giderimi mümkün olmaktadır (Samsunlu, 1978).

3.5.2.3. Oksidasyon

Bir elementin değerliğinin, redoks reaksiyonları ile elektron vererek yükseltgenmesi olayından faydalanarak zararlı kimyasal maddeleri zararsız bileşikleri haline dönüştürülmesi yöntemidir. Ayrıca oksidasyonla bakteri ve algler de atıksulardan uzaklaştırılabilir (Berkün, 2006).

3.5.2.4. Dezenfeksiyon

Atıksulardaki patojenik mikroorganizmaların giderilmesidir. Dezenfeksiyon işlemi kaynatma yapılarak, ultraviyole ışınları kullanılarak uygulandığı gibi asit, yüzey aktif madde, metal iyonları, halojenler, ozon ve potasyum permanganat gibi kimyasallar eklenerek de yapılabilir. Arıtımda seçilecek dezenfeksiyon yönteminin sürekliliğinin sağlanabilmesi için ucuz olması ve kolay uygulanabilir olması önemlidir.

3.5.2.5. İyon değişimi

Atıksulardaki istenmeyen anyon ve katyonların uzaklaştırılmasını sağlayan yöntemdir. Genellikle iyon değiştiricilerin yapıları asidik ve bazik kök içerirler. Asidik iyon değiştiriciler katyon değiştirici, bazik iyon değiştiriciler anyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirici olarak organik yapılı reçineler kullanılabilir (Eckenfelder, 2000).

Bu yöntemin en büyük avantajı reçinelerin tekrar kullanılabilmesidir. Ancak maliyeti yüksek bir yöntemdir (Mishra and Tripathy, 1993).

3.5.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Atıksularda çözünmüş halde veya askıda bulunan organik maddelerin mikroorganizmalar kullanılarak uzaklaştırılması işlemidir (Koca, 2005). Bu organik maddeler mikroorganizmalar tarafından enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Biyolojik arıtım yöntemi maliyet ve uygulanabilirlik açısından diğer yöntemlerden daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Biyolojik arıtım aerobik ve anaerobik olarak oksijen ihtiyacına göre ikiye ayrılmaktadır.

3.5.3.1. Aerobik biyolojik arıtım

Organik ve inorganik atık maddelerin oksijenli ortamda mikroorganizmalar kullanılarak atıksulardan uzaklaştırılmasıdır (Samsunlu,1978). İçerdiği arıtım yöntemleri aktif çamur yöntemi, havalandırılmalı lagünler, stabilizasyon havuzları, damlatılmalı filtreler, biyodiskler olarak sıralanabilir.

Aktif çamur yöntemi: Mikroorganizmaların askıda kalması veya yüzdürülmesi sağlanarak atıksu arıtımı gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde havalandırma havuzunda sıvının homojen şekilde karışması sağlanır. Biriken aktif çamur yumakları çökme havuzunda çökerek aktif çamur olarak havalandırma havuzuna tekrar gönderilmektedir (Başbüyük vd., 1998).

Havalandırılmalı lagünler: Aktif çamur yöntemine benzemektedir, ancak biriken çamur havalandırma havuzuna geri gönderilmez. Oksijen suni olarak ya da fotosentezle sağlanabilir (Başbüyük vd., 1998).

Stabilizasyon havuzları: Mikroorganizmaların biyokimyasal faaliyetlerinden faydalanarak atıksuların arıtılmasıdır. Bakteri ve algler bu yöntemde arıtım kaynağını oluşturmaktadır.

Damlatılmalı filtreler: Ön arıtımı yapılmış atıksular, içerisinde mikroorganizmaların tutunduğu dolgu malzemesinin üzerine gelir ve buradaki mikroorganizmalar çözünmüş maddeleri besin maddesi olarak kullanılarak kalınlıkları artırılır. Bu dolgu maddesini taş, seramik, plastik gibi maddeler oluşturmaktadır.

Biyodiskler: Biyodiskler yüzeylerinde bulunan bakterilerin üretildiği, birbirine yakın dairesel disklerden oluşturmaktadırlar. Bu diskler atıksuya kısmen batık şekilde dönerlerken sudaki organik madde ile biyokütle teması geçer. Sudan çıkan disk gerekli oksijeni atmosferden karşılar (Metcalf and Eddy,1991).

3.5.3.2. Anaerobik biyolojik arıtım

Anaerobik arıtma, organik maddelerin oksijensiz ortamda çeşitli mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılıp CO₂ ve CH₄ gibi son ürünlere dönüştürülmesi olayına dayanmaktadır. Anaerobik arıtmada kullanılan sistemler genel olarak iki gruba ayrılır (Samsunlu, 1978; Demir vd., 2000).

Sabit filmlili reaktörler; mikroorganizmaların kirleticileri tutan dolgu malzemesi üzerine sabitlenmesiyle oluşturulan sistemlerdir. Sabit filmlili reaktör olarak anaerobik filtreler, biyodiskler ve akışkan yataklı reaktörler kullanılmaktadır.

Karıştırmalı sistemlerde ise atıksular bir reaktör içerisinde askıda kalan mikroorganizmalar tarafından arıtılmaktadır.

Biyolojik arıtım sistemleri, az enerji gerektirmesi ve düşük maliyetinden dolayı son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak uygulama sürelerinin uzun olması, bazen hiçbir değişikliğe uğramadan arıtım sisteminden geçmesi, mikroorganizmaların sıcaklık, pH gibi çevresel faktörlere hassaslık göstermeleri ve atıksulardaki bileşenlerden dolayı canlı tutulmalarının zor olması gibi olumsuz özellikler bazı dezavantajları oluşturmaktadır (Samsunlu, 1978; Mishra and Tripathy, 1993).

3.5.4. Alternatif arıtım yöntemleri

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleriyle yapılan arıtmaların yetersiz olduğu durumlarda birtakım alternatif arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu arıtım yöntemleri membran sistemleri, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyon sistemlerini kapsamaktadır (Demir vd., 2000).

3.5.4.1. Membran filtrasyonu

Bu arıtım filtrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz arıtım sistemlerini içerir. Filtrasyon, atıksulardaki kolloidal yapılı maddelerin filtre ve mikro elekler yardımıyla uzaklaştırılmasıdır. Ters osmoz, tatlı su ve atıksu bulunan iki hücrenin yarı geçirgen bir membranla ayrılması sonucu oluşan bir sistemdir. Atıksuyun bulunduğu hücreye belli derişimde tuz eklenir ve burada osmotik basınç oluşması sağlanır ve hücreye buradaki osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanarak atıksuyun yarı geçirgen membrandan tatlı suyun olduğu hücreye geçmesi sağlanır. Ultrafiltrasyon işlemi ters osmoz işlemine benzer bir işlemdir. Ancak atıksuyun bulunduğu hücreye daha az basınç uygulanmaktadır (Demir vd., 2000; Eckenfelder, 2000).

Membran filtrasyonu yönteminin, arıtmadan çıkan suyun kullanılabilmesi ve tüm safsızlıkların uzaklaştırılması gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak membran sistemlerinin pahalı olması ve membranın tıkanması gibi dezavantajları vardır (Xu and Lebrun, 1999; Robinson et al., 2001).

3.5.4.2. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal Koagülasyon: Bu yöntemde, ortama demir bileşikleri eklenerek bu bileşiklerin çökeleklerini oluşturmak için elektrot sistemi kullanılmaktadır. Sistemde belirli aralıklarla dizilmiş çelik elektrotlar içeren hücreler bulunmaktadır. Atıksu bu hücrelerden geçirilerek elektrotlarla etki etmesi sağlanır. Ortama $FeSO_4$ veya $FeCl_2$ katılır. Elektrotların her iki ucuna akım uygulanır. Elektrik akımı bir elektrottan diğer bir elektrota geçerken elektrotun pozitif kısmı Fe^{+2} iyonlarını bırakır, negatif kısımda ise su, H_2 ve O_2 olarak ayrışır ve çökebilen demir bileşikleri oluşur. Daha sonra demir bileşiklerini çöktürmek için atıksu, çöktürme havuzlarına alınır (Başbüyük vd., 1998; Robinson et al., 2001). Bu yöntemde uygulama sonunda fazla çamur birikimi olmaktadır. Bu çamurun uzaklaştırılmasında zorluklar bulunmaktadır. Ayrıca ortama eklenen demir tuzları bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır (Robinson et al., 2001).

Elektrokimyasal Yıkım Yöntemi: Elektrokimyasal yıkım yönteminde, arıtımda kimyasal madde kullanımı olmadığından çamur birikimi yoktur. Ayrıca elektrik akımından sonra oluşan yan ürünlerin hiçbir toksik özelliği yoktur. Ancak en büyük dezavantajı fazla elektrik kullanılmasından sistemin maliyetinin fazla olmasıdır (Robinson et al., 2001).

3.5.4.3. Adsorpsiyon

Bir katının yüzeyinde; atom, iyon veya moleküllerin tutunmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı ya da adsorban, adsorbe edilen maddeye adsorbat denir. Adsorpsiyonda katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Pekin, 1985; Reife and Freeman, 1996).

Bütün katılar az ya da çok adsorplama kapasitesine sahip olduklarından bütün katılar adsorban olarak kabul edilebilir. İyi bir adsorbanda ucuz olması, tekrar kullanılabilmesi ve yüksek kapasiteli olması gibi özellikler aranmaktadır.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon moleküller arasındaki zayıf Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanmaktadır ve adsorplanan moleküller yüzeye zayıf olarak bağlanmışlardır. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler ile yüzey arasında kovalent bağlar ve kimyasal bağlar söz konusudur (Yörükoğulları, 1997; Sarıkaya, 2005). Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve yeni bağlar oluşur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen merkezlerde meydana gelir (Hatay, 2006).

Fiziksel kuvvetler tüm yapılarda bulunduğundan fiziksel adsorpsiyon bütün maddelerde meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise sadece kimyasal etkileşim söz konusu olduğunda meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalıdır, ancak fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olduğu halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Berkem ve

Baykut, 1986). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 3.5’de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar (Yörükoğulları, 1997)

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
<ul style="list-style-type: none"> • Zayıf van der waals etkileşimleri etkilidir. • Adsorplanan molekül yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. • Adsorpsiyon ısısı, gazların sıvılaşma ısısı ile eşdeğer büyüklüktedir. • Aktivasyon enerjisi gerekmez. • Oldukça hızlıdır, Sıcaklık yükseldikçe azalır • Tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir. • Tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip, basıncın düşürülmesiyle desorplanabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kuvvetli kimyasal bağlar oluşur. • Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. • Adsorpsiyon ısısı, tepkime ısıları ile eşdeğer büyüklüktedir. • Aktivasyon enerjisi gerekir. • Hızını aktifleşme enerjisi tayin eder, sıcaklık yükseldikçe artar. • En fazla tek moleküllü biçimde olabilir. • Çoğu kez tersinmezdir ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

Adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanabilmesi ve kirlilik yaratan birçok maddenin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olduğundan ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

4. BÖLÜM

BİYOSORPSİYON

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin bazı dezavantajlarından dolayı, alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri biyosorpsiyondur.

Bir maddenin diğer bir maddenin yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyonun başka bir tanımı da gaz ya da sıvı fazındaki veya çözültide bulunan çözülmüş maddelerin katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayıdır (Pekin, 1985). Biyosorpsiyon mekanizması da temel olarak adsorpsiyona dayanmakla birlikte ağır metallerin çeşitli biyokütleler kullanılarak atıksulardan uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon; sulu çözültilerdeki kirleticilerin biyolojik kökenli materyallerin yüzeyine tutunarak veya materyalin içine alınarak giderilmesidir. Biyosorpsiyon, ağır metal giderimi açısından verimli, ucuz materyaller kullanılmasından dolayı ekonomik bir tekniktir. Ağır metallerin biyosorpsiyonu genellikle hızlı ve tersine döndürebilen bir süreçtir (Tsezos and Volesky,1982; Akar ve Tunalı, 2006).

Biyosorpsiyon işleminde mikroorganizma canlı veya ölü; serbest halde veya herhangi bir materyal üzerine tutturulmuş immobilize olarak kullanılabilir. Canlı mikroorganizmalar kullanıldığında, ağır metallerin hücre duvarına bağlanması ve kullanılan hücrenin metabolizmasına bağlı olarak hücre içine alınıp birikmesi söz konusu olduğundan bu yöneme biyoakümülyasyon (biyobirikim) adı verilmektedir (Deng and Wilson, 2001). Bu nedenle biyosorpsiyonu, ağır metallerin sulu çözültilerden ölü biyokütle kullanılarak uzaklaştırılması olarak tanımlamak daha doğrudur. Böylece metaller biyokütlenin yüzeyinde adsorbe edilmiş, biyomateryalin hücre duvarı ile ağır metalin yüzeyi arasında etkileşimler gerçekleşmiş olur. Bu etkileşimler pasif birleşme, fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi,

kompleksleşme gibi fizikokimyasal olaylardır. Bu fizikokimyasal olaylar hücre metabolizmasından bağımsız olarak meydana gelmektedir (Volesky, 2001; Göksungur vd., 2003; Al-Qunaibit et al., 2005).

Biyokümülyasyonda uzaklaştırılmak istenen kirlilik ve mikroorganizma arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve oluşan bileşikler çözelti ortamında çökeleye neden olabilir. Ayrıca biyokümülyasyon sırasında ortamın pH'sı, sıcaklığı ve toksisitesi kullanılan biyokütlenin metabolizmasını etkiler (Gupta and Suhas, 2009).

Biyosorpsiyonda kullanılan ölü biyokütle uzun süre oda sıcaklığında saklanabilir ve metal toksisitesinden etkilenmez. Ayrıca bu tip biyokütlenin besin ihtiyacı yoktur ve yeniden kullanılabilir (Göksungur vd., 2003). Biyosorpsiyon işlemi metabolizmadan bağımsız gerçekleştiği için biyokümülyasyondan daha hızlıdır.

Biyosorpsiyon; ekonomik olması, biyokütlenin kirleticilerin toksisitesinden etkilenmemesi, kirleticiler gideriminin yüksek olması ve hızlı olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir (Chojnacka, 2010)

Biyosorpsiyon işlemi sadece metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasını değil, aynı zamanda metallerin geri kazanılmasını da sağladığı için avantajlı bir yöntemdir.

4.1.Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyosorbanlar

Biyosorpsiyon işleminde bakteri, alg, mantar, maya, aktif çamur, bitkisel ve hayvansal kökenli biyoküteller kullanılmaktadır (Çizelge 4.1). Biyolojik kökenli biyoküteller ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili olduklarından biyosorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Akar and Tunali, 2006).

Çizelge 4.1. Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbanlar

Biyokütle	Ağır Metal	Referans
Yer fıstığı kabuğu	Cu(II), Cr(III)	Witek-Krowial et. al., 2011
Yeşil, kırmızı ve kahverengi alg	Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)	Romera et. al., 2007
<i>Spirogyra and Cladophora</i>	Pb(II), Cu(II)	Lee and Chang, 2011
Portakal kabuğu, limon kabuğu	Cd(II)	Schiewer and Patil, 2007
<i>Sphaerotilus natans</i>	Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)	Pagnanelli et. al., 2002
Kahverengi deniz yosunu <i>Durvillaea</i> , <i>Laminaria</i> , <i>Ecklonia and Homosira</i>	Cd(II)	Figueira et. al., 1999
Hindistan cevizi kabuğu	Cd (II)	Pino et. al., 2006
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Zn(II), Cu(II)	Liu et. al., 2003
<i>Polyporus versicolor</i>	Ni(II)	Dilek et. al., 2001
<i>Pinus nigra</i> üzerine immobilize edilmiş <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Pb(II)	Çabuk et. al., 2007
<i>Aspergillus flavus</i>	Pb(II), Cu(II)	Akar and Tunali, 2005
Üzüm sapı atığı	Pb(II) ,Cd(II)	Martinez et. al., 2006
Çay atığı	Pb(II), Cu(II)	Amarasing et. al.,2007
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cd(II)	Bahadir et. al., 2007
Modifiye edilmiş fıstık kabuğu	Pb(II), Cu(II), Cr(II)	Zhai et. al., 2007
<i>Symphoricarpus albus</i>	Pb(II),	Akar et. al., 2009
Bira mayası	Cu(II), Pb(II)	Han et. al., 2006
Aktif çamur	Pb(II)	Commenges-Bernole, N. and Marguerrie., 2009
Aktif çamur	Cu(II), Pb(II), Cr(II), Zn(II)	Chua et. al., 1999

4.2. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir biyokütlenin biyosorpsiyon etkinliği çeşitli faktörlere bağlıdır. Çözelti pH'ı, sıcaklık, biyosorbent miktarı, biyosorbat konsantrasyonu biyosorpsiyon verimine etki eden faktörlerden bazılarıdır (Volesky, 2003).

4.2.1. pH

Çözelti pH'ı biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Metallerin çözünürlüğü de ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle en yüksek giderim verimine ulaşmak için gerekli en uygun pH değerinin deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir (Tunali Akar et al., 2009a). Düşük pH değerlerinde ortam protonlandığı için katyonik, yüksek pH değerlerinde ortamdaki protonların azalmasına bağlı olarak da anyonik karakterli maddelerin biyosorpsiyonu artış göstermektedir (Gadd and White, 1985).

4.2.2. Sıcaklık

Biyosorpsiyon uygulamalarında sıcaklık önemli bir faktördür. Biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklığın etkisiyle artabilir, azalabilir veya değişiklik göstermeyebilir (Sarı et al., 2007; Tunali Akar et al., 2009b).

4.2.3. Biyosorban miktarı

Biyosorbent miktarı arttıkça, kirliliğe neden olan maddenin tutunabileceği yüzey alanı da arttığından biyosorpsiyon verimi, biyokütle doygunluğa ulaşana kadar yükselmektedir. Biyokütle doygunluğa ulaştıktan sonra biyosorpsiyon verimi sabit kalmaktadır (Chu and Chen, 2002).

4.2.4. Tanecik boyutu

Biyokütlenin tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta ve biyokütle çözelti içerisinde kirletici ile daha fazla etkileşime girmektedir. Bu da biyosorpsiyon verimini artırmaktadır (Chu and Chen, 2002).

4.2.5. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi belli bir noktaya kadar atmaktadır. Bunun nedeni karıştırma hızının artmasıyla biyokütlenin tanecikleri etrafında oluşan sınır tabakasının azalması ve çözeltinin biyokütle ile daha kolay etkileşmesidir (Chu and Chen, 2002).

4.2.6. İyonik şiddet

Atıksularda bulunan yabancı iyonlar, biyokütlenin bağlanma bölgelerine bağlanıp biyosorpsiyon verimini düşürebilirler. Bu durumun tersine, atıksularda bulunan yabancı iyonlar biyosorpsiyon verimini artırabilirler (O'Mahony et al., 2002).

4.2.7. Başlangıç çözelti derişimi

Başlangıç çözelti derişimi arttığında biyokütleyle bağlanabilecek iyon sayısı da artar. Bu artış maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşına kadar devam eder. Bu noktadan sonra biyokütle doygunluğa ulaşır ve biyosorpsiyon kapasitesi başlangıç çözelti derişiminden etkilenmez (Kumari and Abraham, 2007).

4.3. Modifiye ve İmmobilize Biyosorbanlar

Serbest biyoküteller biyosorpsiyon amacıyla kullanabildiği gibi, biyokütellere çeşitli ön işlemler uygulanarak biyosorpsiyon potansiyelleri geliştirilebilir (Mahan and Holkembe, 1994). Biyosorbentlerin kapasitelerini artırmak ve onlardan daha çok yararlanabilmek amacıyla son yıllarda biyosorbentler üzerine modifikasyon ve immobilizasyon gibi ön işlemler geliştirilmiştir.

Çeşitli kimyasal maddelerle biyokütle yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi için yapılan ön işlem modifikasyon olarak adlandırılır. Modifikasyon, metalin bağlanacağı aktif bölgelerin artırılması amacıyla yapılır. Böylece biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin yükseltilmesi hedeflenir.

Biyoküteller; HCl, H₂SO₄, NaOH, EDTA gibi kimyasal maddelerle modifiye edilerek aktif bölge sayıları artırılabilir. Kimyasal modifikasyonda biyosorbentte bulunan karboksil, amin, hidroksil, fosfat, sülfat gibi fonksiyonel grupların aktifliği artırılarak, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi yükseltilmektedir (Bai and Abraham, 2002; Selatnia et. al., 2004; Deng et. al., 2007; Tzezos and Volesky, 1981).

Naadem ve arkadaşları *Cicer arietinum* biyokütlesini HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ ile modifiye ederek atıksulardan Pb biyosorpsiyonunu incelemiştir (Nadeem et. al., 2008). Bai ve Abraham ise setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile *Rhizopus nigricans* biyokütlesini modifiye ederek Cr biyosorpsiyonunda kullanımını araştırmışlardır (Bai et. al., 2001)

İmmobilizasyon işleminde genellikle toz halindeki doğal veya sentetik biyosorbentlerin üzerlerine çeşitli mikroorganizmaların tutuklanması söz konusudur. Böylece ortamdaki biyokütle kaybı önlenmiş olup, biyosorpsiyon ile biyokütleye adsorplanan ağır metallerin geri kazanımı daha kolay sağlanmaktadır. Ayrıca immobilizasyon ile, kullanılan biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesi de artırılabilir. İmmobilizasyon destek maddesi olarak, sepiolit, kil, silikajel,

aljinat, sünger ve kozalak gibi maddeler kullanılmaktadır (Bağ et al. 1998; Çabuk et al., 2006; Iqbal and Saeed, 2007; Çabuk et al., 2007).

4.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği biyosorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanın belirlenmesi amacıyla incelenen önemli bir parametredir.

Biyosorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ve yorumlanabilmesi için biyosorpsiyon süresince zaman-konsantrasyon değişimi incelenmelidir. Biyosorpsiyonda çözültide bulunan maddenin biyosorbent tarafından tutulması 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Sawyer and McCarty, 1978; Ho and Mckay, 1999; Keskinan et al., 2003).

1. Film Tabakası Difüzyonu: Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, biyosorbent yüzeyini kaplayan film tabakası tarafından difüze edilir. Bu basamak, biyosorpsiyonda karıştırma işlemi yapıldığı için genellikle ihmal edilmektedir.

2. Sınır Tabakası Difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek biyosorbentin gözeneklerine doğru ilerler.

3. Parçacık İçi Difüzyon: Adsorbat biyosorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek biyosorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

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

Eğer biyosorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise birinci basamak en yavaş basamak olup, biyosorpsiyon hızını tayin eden basamaktır. Bu sebeple akışkan hareket ettirildiğinde yüzey tabakasının kalınlığı azaldığından biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Son basamak hızlı gerçekleştiğinden ve film tabakası difüzyonu basamağında iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek biyosorpsiyon hızına olumsuz etki yapmayacakları için

hız belirleyici basamaklar genellikle sınır tabakası difüzyonu basamağı ve parçacık içi difüzyonu basamağıdır (Basıbüyük and Forster, 2003; Keskinan et al., 2003).

4.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline göre biyosorpsiyon hızı biyosorbentin yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal orantılıdır. Bu modele ait denklem aşağıda verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

Burada;

q_e : Denge de biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})

Bu eşitlikten yararlanılarak $\ln(q_e - q_t)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğimi $-k_1$ ve kesim noktası ise $\ln q_e$ 'yi verir. Grafiğin doğrusallığını ifade eden r^2 değerlerinin 1'e yakın olması beklenir.

4.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kalmıştır. Bundan dolayı Ho'nun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli biyosorpsiyon çalışmalarında çok tercih edilen bir modeldir. Bu modelin uygulaması daha basittir. Bu kinetik modeli şu eşitlikle ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.2)$$

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

q_e : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

k_2 : yalancı ikinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}) (Ho and McKay, 1999).

4.4.3. Weber-Morris tanecik içi difüzyon eşitliği

Tanecik içi difüzyon biyosorpsiyon işleminin uzun bir kısmında meydana gelmektedir. Bundan dolayı biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon basamağı olduğu belirtilmiştir (Basıbuyuk and Forster, 2003). Modele ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.3)$$

q_t : t anındaki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

k_p : Tanecikler arası difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) (Weber and Morris, 1963).

Deneysel olarak hesaplanan q_t değerinin $t^{1/2}$ ye karşı grafiğinin doğrusal olması, tanecikler arası difüzyonun biyosorpsiyon sisteminde bulunduğunu ifade eder. Ayrıca doğrunun orjinden geçmesi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu gösterir. Eğer doğru orjinden geçmiyorsa difüzyon kademeli olarak tabakalar halinde gerçekleşmektedir ve tek başına hız belirleyen basamak olmadığını gösterir.

4.5. Biyosorpsiyon İzotermi

Çözeltide gerçekleşen biyosorpsiyonda sıcaklık, konsantrasyon, biyosorplayıcı ve biyosorplanan arasındaki ilişkiler önemlidir. Biyosorplayıcı ve biyosorplananın sabit olduğu bir çözeltide sıcaklık da sabit tutulursa biyosorpsiyon sadece konsantrasyona bağlı olarak değişim gösterir. İzoterm çalışmaları, çözeltinin biyosorbentle nasıl etkileştiğini belirlemek açısından önemlidir. Belirli şartlar altında metal iyonu ile çözeltideki biyokütle arasındaki konsantrasyona bağlı denge dağılımının belirlenmesi ve

biyosorpsiyon mekanizmasının anlaşılması izotermler yardımıyla olmaktadır (Al-Qodah, 2006;).

Biyosorpsiyon izotermlerinde en yaygın olarak kullanılanlar, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleridir (İleri and Mavituna 1991; Kratochvil and Volesky, 1998).

4.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine tek tabakalı olarak tutunduğu ve biyosorplanan iyon veya moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşim olmadığı kabulüne dayanmaktadır (Langmuir, 1918).

Langmuir izotermi biyosorbentin yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül biyosorplayacağı kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Bunun yanında, tüm biyosorpsiyon alanları biyosorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve biyosorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif biyosorpsiyon alanlarında meydana gelen tutunmanın, fiziksel veya kimyasal biyosorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Bu izoterme göre biyosorpsiyon, biyosorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalmaktadır. Biyosorpsiyon hızı, biyosorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş biyosorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır (Weber and Chakravorty, 1974).

Langmuir izotermi şu varsayımları içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı biyosorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.

- Biyosorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde biyosorplanmış madde miktarının biyosorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Biyosorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve biyosorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Biyosorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum biyosorpsiyon, biyosorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki biyosorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde biyosorplanmış madde miktarına bağlıdır (Smith, 1981). Langmuir izotermine ait doğrusallaştırılmış eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; q_e denge anında biyokütle üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg g^{-1}), q_m maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), K_L biyosorpsiyon kapasitesini gösteren Langmuir sabitini (L mg^{-1}) ve C_e denge halinde çözültide kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir (Langmuir, 1918).

$1/q_e$ değerlerinin $1/C_e$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan doğrunun eğimi $1/K_L$ değerini ve doğrunun kesim noktası ise $1/q_{mak}$ değerlerini vermektedir (Mckay, 1984).

K_L değerine göre hesaplanan ve ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresi değerine göre biyosorpsiyonun özelliği hakkında önemli bilgiler elde edilebileceği belirtilmiştir. R_L değerinin hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılmaktadır (Smith, 1981) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.5)$$

Bu eşitlik C_0 çözültideki metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir.

Hesaplanan R_L değerlerine göre biyosorpsiyon değerlendirilir. R_L değerinin 1'den büyük olması istemli olmayan biyosorpsiyon, 1'e eşit olması doğrusal, 0 ile 1 arasında olması istemli ve 0'a eşit olması da tersinmez biyosorpsiyonu ifade etmektedir (Weber and Chakravorty, 1974).

4.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde gerçekleşen biyosorpsiyonu ifade etmektedir. Freundlich izoterm modelini ifade eden eşitlik aşağıda bulunmaktadır (Freundlich, 1906);

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6)$$

Burada;

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyon konsantrasyonu (mg L^{-1})

q_e : Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

K_F : Freundlich biyosorpsiyon sabiti (L g^{-1}),

n : Biyosorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti (birimsiz)

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklık, adsorban ve adsorbata bağlı olup, n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum yani $n > 1$ olduğu durum adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Mckay, 1984). Heterojenlik faktörü ($1/n$) 0-1 arasında yer almaktadır ve sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır (Al-Duri and Mckay, 1991).

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geğirilirse K_F ve n sabitleri bulunabilir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Chiou and Li, 2002).

4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

D-R izoterm modelinde biyosorpsiyonun homojen bir yzeyde veya sabit potansiyeli ile geręekleştii kabul edilmez. D-R izoterm modeli biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Bu modele ait eşitliğin doğrusal formu aşağıda verilmektedir (Dubinin and Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

Burada;

β : Biyosorbataın 1 molü başına biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$),

q_e : Dengede biyosorplanan madde miktarı (mol g^{-1}),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1}).

Polanyi potansiyelini tanımlayan eşitlik ise aşağıda verilmektedir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.8)$$

Bu formülde;

R: İdeal gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

β , biyosorbatın molekölü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ mol^{-1}) hakkında fikir vermektedir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Hasany and Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

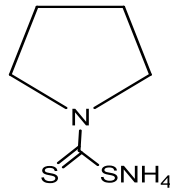
Bu parametre biyosorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel mekanizmalardan hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin büyüklüğü $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal iyon değişimi, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük ise fiziksel biyosorpsiyon mekanizması söz konusudur (Helfferich, 1962; Onyango et al., 2004).

5. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

5.1. Biyosorbanın Hazırlanması

Çalışmada kullanılan biyokütle *Symphoricarpus albus* bitkisinin meyvelerinden hazırlanmıştır. Toplanan meyveler safsızlıklarından arındırılmak için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde (NUVE FN 500) 70°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle öğütüldükten sonra tanecik boyutu 212 µm olacak şekilde elekten geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan biyokütlenin bir kısmı modifikasyon öncesi biyosorpsiyon çalışmaları için kullanılmış, diğer kısmı ise modifiye biyokütlenin hazırlanması için ayrılmıştır. 30 g *S. albus* % 5'lik amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 20°C'de 200 devir dk⁻¹ hızla 24 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan modifiye biyokütle deiyonize su ile birkaç kez yıkanarak vakumda süzölmüş, etüvde 70°C'de 24 saat kurutulmuş ve öğütülerek tekrar 212 µm'lük elekten geçirilmiştir. Şekil 5.2'de hazırlanan modifiye biyokütlenin kurutulmadan önceki görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5.1. Amonyum pirolidin ditiokarbamatın molekül formülü



Şekil 5.2. APDC ile modifiye edilmiş *S. albus* biyokütlesi

5.2. Reaktifler ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılan kurşun çözeltisi $Pb(NO_3)_2$ tuzundan hazırlanmıştır. Belirli miktarda tuz tartılarak deiyonize suda çözülmüş ve 1000 mg L^{-1} derişiminde stok çözelti elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer derişimlerdeki kurşun çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi sonucu hazırlanmıştır. Çözelti pH değerleri $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır.

5.3. Biyosorpsiyon Çalışmaları

5.3.1. Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları

Kesikli sistemdeki biyosorpsiyon çalışmaları 100 mL 'lik beherde 25 mL kurşun çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda biyokütle tartılarak bu çözeltilere ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda $200 \text{ devir dk}^{-1}$ hızla karıştırılmıştır. Biyosorpsiyona; başlangıç çözelti pH'sı, biyokütle miktarı, karıştırma süresi, başlangıç kurşun iyonu derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiş ve en uygun kesikli sistem biyosorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Başlangıç pH'sının kurşun

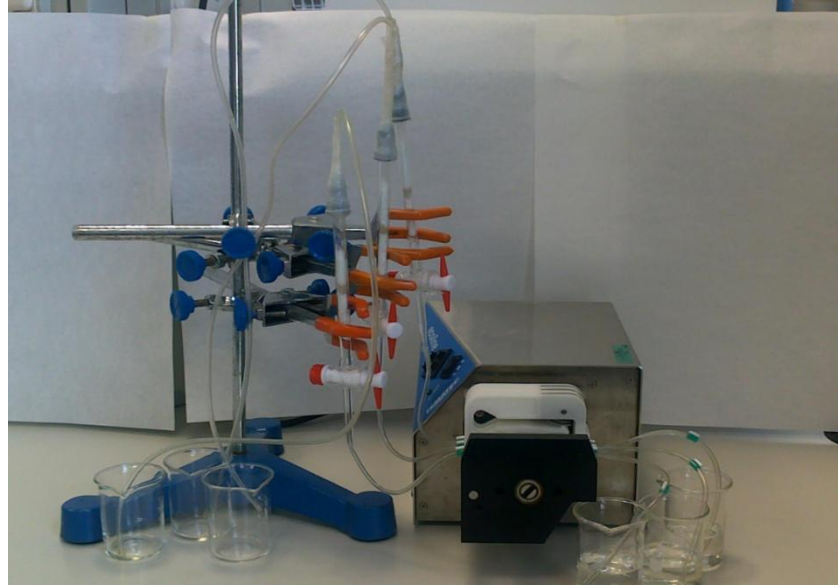
biyosorpsiyonuna etkisi 1,0-5,5 aralığında incelenmiştir. Biyosorpsiyona biyosorban miktarının etkisi en uygun pH değerinde 0,4-4,0 g L⁻¹ biyosorban derişimi aralığında araştırılmıştır. Sıcaklığın biyosorpsiyon sistemine etkisi üç farklı sıcaklıkta (20, 30 ve 40°C) çalışılarak değerlendirilmiştir ve biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla değişmediği gözlemlenmiştir. Biyosorpsiyon denge süresi en uygun pH ve biyokütle miktarı kullanılarak 5-90 dk zaman aralığında incelenmiştir.

Başlangıç kurşun iyonu derişimi 25-300 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek biyosorpsiyon kapasitelerindeki değişim incelenmiştir. İyonik şiddetin etkisi ortama farklı derişimlerde NaCl eklenerek değerlendirilmiştir. Bu amaçla en uygun koşullarda NaCl içeren 100 mg L⁻¹ kurşun çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca kurşun biyosorpsiyonuna Cd⁺², Co⁺² ve Ni⁺² iyonlarının etkisi ikili ve çoklu metal iyonu karışımları kullanılarak en uygun koşullarda incelenmiştir. Bu amaçla kurşun iyonu derişimi herbirinde 100 mg L⁻¹ olacak şekilde hazırlanan çözeltilere 5, 50 ve 100 mg L⁻¹ yabancı iyonlardan ilave edilmiştir. Biyosorpsiyon işlemleri sonunda 3500 devir dk⁻¹ hızla santrifüjleme ile (katı ve sıvı fazın ayrılması) gerçekleştirilmiştir.

Farklı zaman aralıklarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen veriler yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir.

5.3.2. Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları

APDC ile modifiye edilmiş biyokütleyle kurşun biyosorpsiyonu için sürekli sistem çalışmaları peristaltik pompa yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 9 mm iç çaplı silindirik cam kolonlar kullanılmıştır. Kolon bağlantıları, akış yönü aşağıdan yukarıya doğru olacak şekilde yapılmıştır. Biyosorban uygun yükseklikteki cam yünleri arasına sıkıştırılarak kolonlar hazırlanmıştır. Kolon çalışmalarında kullanılan sürekli akış sistemi Şekil 5.3'de gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Kurşun biyosorpsiyonunda kullanılan sürekli akış sistemi

Sürekli sistemde akış hızı; $0,5-6,0 \text{ mL dk}^{-1}$, biyosorban miktarı $0,4-2,0 \text{ g L}^{-1}$ ve başlangıç kurşun iyonu derişimi $25-300 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Geri alma çözeltisi olarak $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ çözeltisi kullanılarak biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği ve desorpsiyon verimi değerlendirilmiştir.

Kesikli sistemde farklı başlangıç kurşun iyonu derişimleri ile çalışılarak elde edilen denge biyosorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

5.4. Kurşun Tayini Yöntemi

Çalışmalarda biyosorpsiyon sonrası Pb^{+2} iyonları derişimi Hitachi 180-70 (Polarized Zeeman Atomic Absorbtion Spectrophotometer) marka atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Veriler okunurken cihazda kurşun iyonuna özel şu parametreler kullanılmıştır.

Lamba akım şiddeti: $7,5 \text{ mA}$

Dalga boyu: 283,3 cm⁻¹
 Slit genişliği: 1,3 nm
 Alev yüksekliği: 7,5 cm
 Hava: 1,60 kg/cm² (9,4 mL dk⁻¹)
 C₂H₂ (Asetilen): 0,30 kg/cm² (2,3 L dk⁻¹)

5.5. Biyosorpsiyon Kapasitesi ve Veriminin Hesaplanması

Çalışmada elde edilen deneysel veriler biyosorbanların biyosorpsiyon kapasitesinin ve biyosorpsiyon veriminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (5.1)$$

Burada;

q : Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

C_0 : Başlangıç kurşun iyonu derişimi (mg L⁻¹)

C : Biyosorpsiyondan sonra çözeltide kalan kurşun iyonu derişimi (mg L⁻¹)

V : Kurşun iyonu çözeltisinin hacmi (L)

m : Kullanılan biyokütle miktarıdır (g).

Biyosorpsiyon veriminin hesaplanmasında ise aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Biyosorpsiyon verimi \%} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Çalışmanın tamamında yapılan deneyler üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplamada kullanılmıştır. Deneysel verilerin istatistiksel analizinde SPSS 10.0 paket programı kullanılmıştır. İstatistiksel anlamlılık testleri tek yönlü ANOVA testi ile %95 güven seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Şekillerde gösterilen hata çubukları standart hatayı belirtmektedir.

5.6. Biyosorban Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan biyosorbanın karakterizasyonu zeta potansiyeli ölçümleri, FTIR ve SEM/EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak biyosorbanın farklı pH değerlerindeki yüzey yükü zeta potansiyeli ölçülmüştür. FTIR analizi yardımı ile biyosorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Ayrıca modifikasyonun gerçekleştiğini kanıtlamak için biyosorpsiyon öncesi ve sonrası biyosorbanın FTIR spektrumları alınmıştır. Aynı şekilde SEM ve EDX analizleri ile biyosorbanın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri ve kimyasal bileşimi incelenerek biyosorbanın sürecindeki değişiklikler tartışılmıştır.

6. BÖLÜM

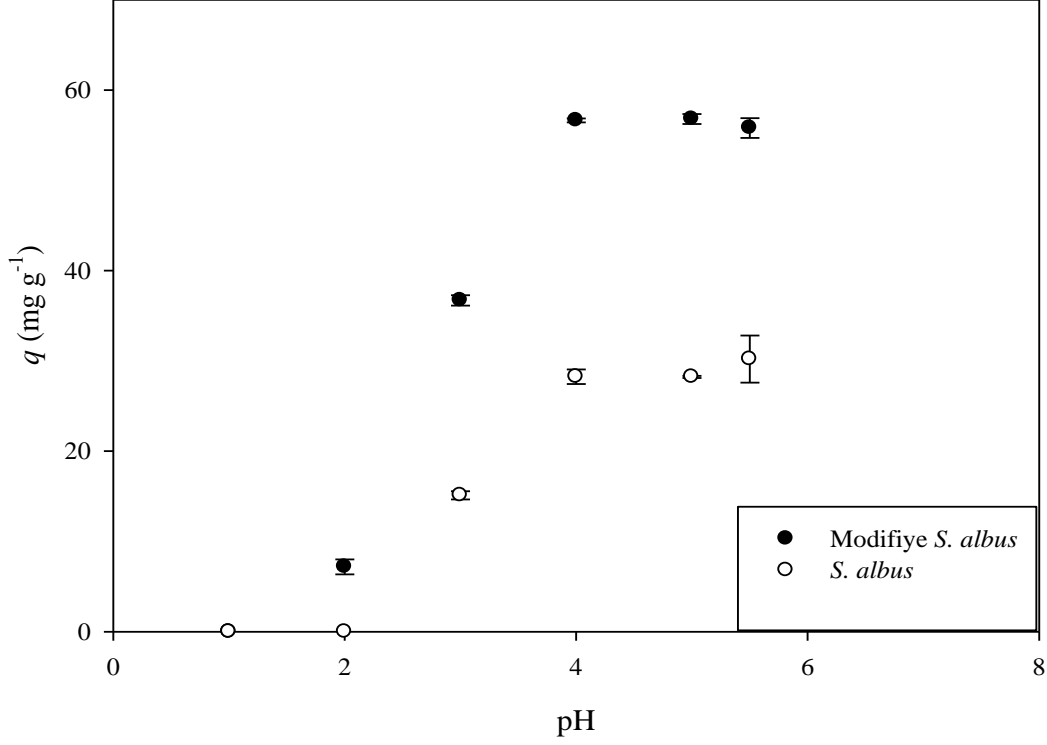
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Kesikli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu

APDC modifiye *S. albus* biyokütlesinin kurşun biyosorpsiyonu performansını araştırmak amacıyla çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi, biyokütle miktarının etkisi, sıcaklık ve denge süresinin etkisi, iyonik şiddetin etkisi ve yabancı iyon etkisi gibi çeşitli parametreler kesikli sistemde incelenmiştir.

6.1.1. Biyosorpsiyona pH etkisi

Biyosorpsiyon sürecinde biyosorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözeltinin başlangıç pH değeridir. Bu nedenle çalışmada öncelikle biyokütlelerin biyosorpsiyon kapasitelerine başlangıç pH değerlerinin etkisi incelenmiştir. 100 mg L⁻¹ 25 mL kurşun çözeltilerinin pH değerleri 1,0 ile 5,5 arasında değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmalarda 0,025 g biyokütle kullanılmıştır. 5,5'den büyük pH değerlerinde Pb(OH)₂ çökmeye başladığından bu değer üzerindeki pH değerlerinde kurşun biyosorpsiyonu incelenmemiştir. APDC ile modifikasyonun biyosorpsiyon performansına etkisini belirtmek amacıyla çalışmalar serbest ve modifiye biyokütlelerin her ikisi ile de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de sunulmaktadır. APDC ile modifikasyon işleminin biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir.



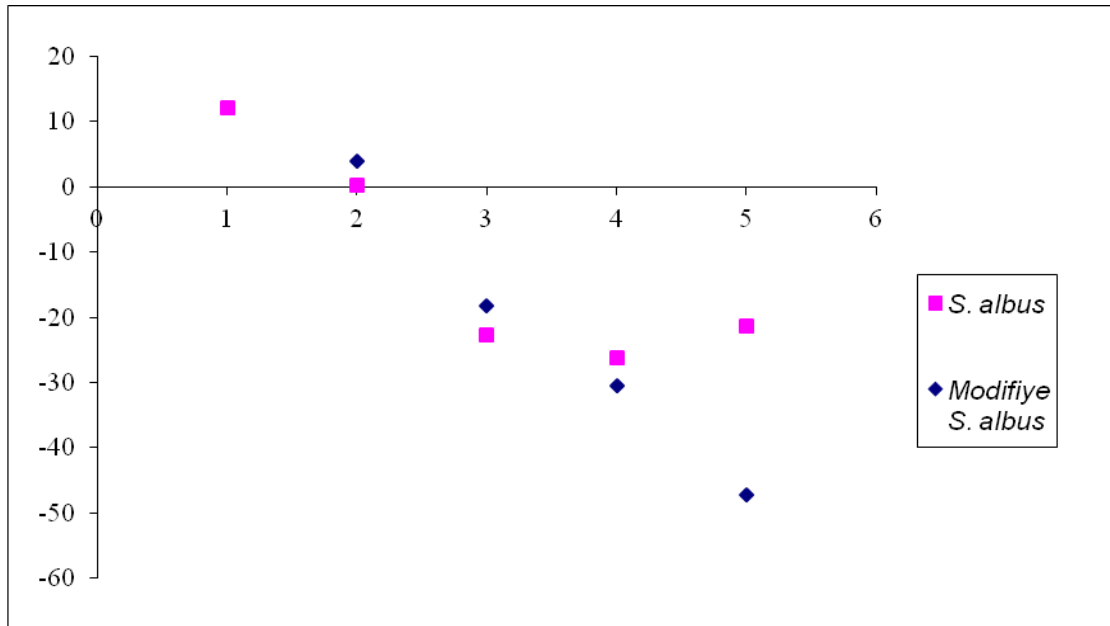
Şekil 6.1. Serbest ve modifiye edilmiş *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

Başlangıç pH'nın her iki biyokütlenin de biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği şekilde açıkça görülmektedir. Her iki durumda da biyosorpsiyon kapasiteleri artan pH değeri ile artmaktadır. pH 1,0 - 3,0 aralığında her iki biyokütle için de biyosorpsiyon kapasiteleri oldukça küçüktür ($p < 0,05$). Bu pH değerlerinde ortamdaki H^+ iyonu derişimi yüksek olduğundan ortamdaki Pb^{+2} iyonları ile arasında itme kuvvetleri söz konusudur. Bu da biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olması ile sonuçlanır. Ortamın pH değeri 3,0'un üzerine çıkarıldığında biyosorpsiyon kapasitesi her iki biyokütle için de artmıştır ($p > 0,05$).

Bunun nedeni çözelti pH değerinin artmasına paralel olarak biyosorban yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun artması ile birlikte pozitif yüklü kurşun iyonları

arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin artmasıdır. pH değerinin 4,0'ün üzerine çıkarılması biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır ($p>0,05$).

Çalışmada kullanılan biyokütlenin yüzey yükünün belirlenmesi ve pH etkisinin daha iyi açıklanabilmesi için her iki biyokütlenin de farklı pH değerlerinde zeta potansiyelleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de verilmektedir. Serbest biyokütlenin izoelektrik noktası pH 2,0 civarında iken APDC ile modifiye edilen biyokütlenin izoelektronik noktası bu değerden biraz daha yüksek pH'da gözlenmiştir. pH arttıkça zeta potansiyel değerlerinin daha negatif yöne kayması, biyokütlenin yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun artmasının bir sonucudur. Bu bulgu, kurşun biyosorpsiyonuna pH etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen verilerle uyum içindedir.

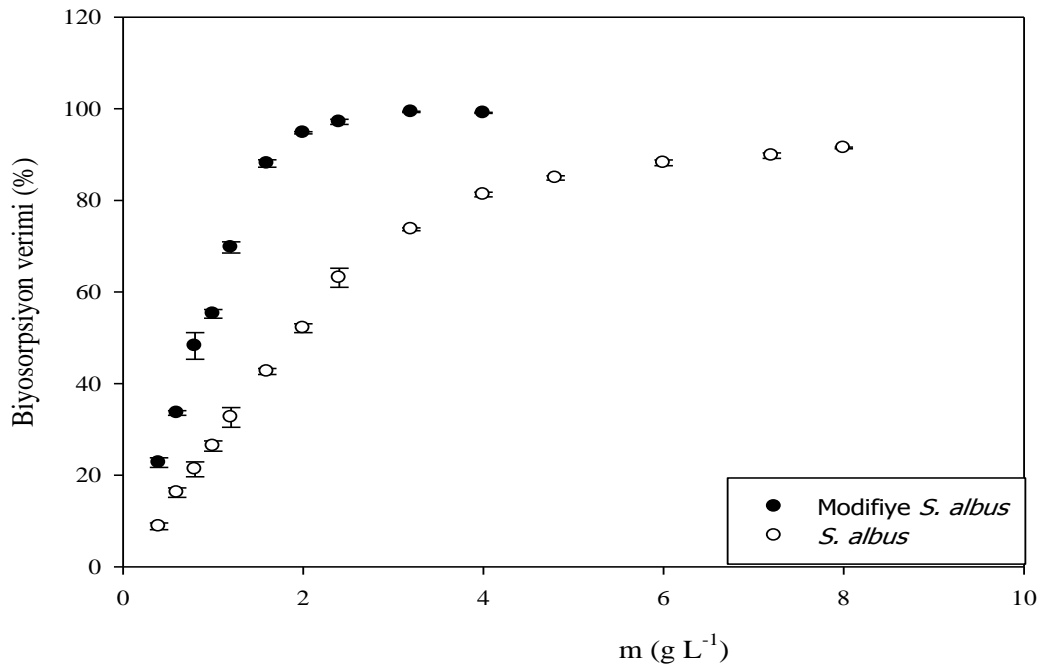


Şekil 6.2. Serbest ve modifiye *S. albus* biyokütlesinin farklı pH değerlerindeki Zeta potansiyelleri

Sonuç olarak serbest ve APDC ile modifiye *S. albus* biyokütlesi ile Pb^{+2} iyonları biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 4,0-5,5 arasında bulunmuştur. Çalışmalarda kolaylık olması açısından çalışma pH'sı olarak 5,5 seçilmiştir.

6.1.2. Biyosorpsiyona biyokütle miktarının etkisi

Serbest ve modifiye biyokütlelerin miktarının kurşun biyosorpsiyon verimine etkisi Şekil 6.3'de gösterilmektedir. Biyosorban miktarı arttıkça her iki biyosorbanın da biyosorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir ($p < 0,05$). Bunun nedeni biyosorban miktarının artması ile kurşunun bağlanabileceği aktif bölge sayısının artmasıdır. Modifiye biyosorban 2 g L^{-1} 'den sonra doygunluğa ulaşmış ve bu değerden sonra biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmamıştır ($p > 0,05$). $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ve üzeri modifiye biyosorban miktarlarında biyosorpsiyon giderim yüzdesi %100'e yakındır. Ancak serbest biyokütlenin miktarı 2 g L^{-1} iken biyosorpsiyon verimi % 52,10 değerinde kalmış ve doygunluğa $6,0 \text{ g L}^{-1}$ biyosorban derişiminde ulaşılmıştır.

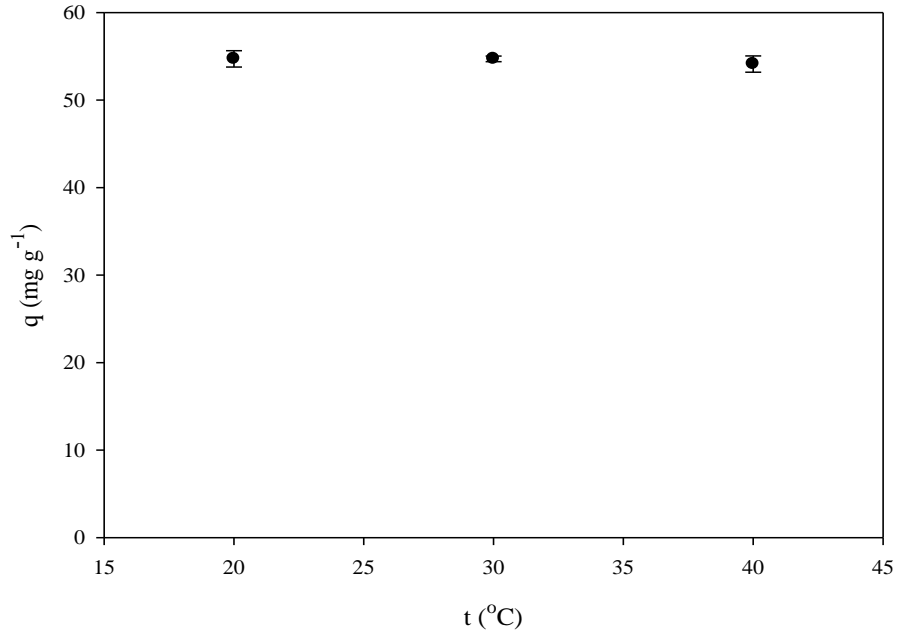


Şekil 6.3. Serbest ve modifiye edilmiş *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi

Serbest biyokütle ile kıyaslandığında çok daha az miktarda (3 kat) modifiye biyokütle kullanılarak daha yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılması önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir. Bunun nedeni, modifikasyon işleminde kullanılan APDC reaktifinin yapısında bulunan azot ve kükürt atomlarından dolayı biyokütle yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun artmasıdır. Negatif yük yoğunluğunun artması, kurşun iyonları ile biyosorban arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin ve dolayısıyla biyosorpsiyon veriminin artması ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümleri sadece modifiye biyokütle kullanılarak gerçekleştirilmiş ve optimum biyokütle miktarı olarak $2,0 \text{ g L}^{-1}$ seçilmiştir.

6.1.3. Biyosorpsiyon denge süresinin ve sıcaklığın kurşun biyosorpsiyonuna etkisi

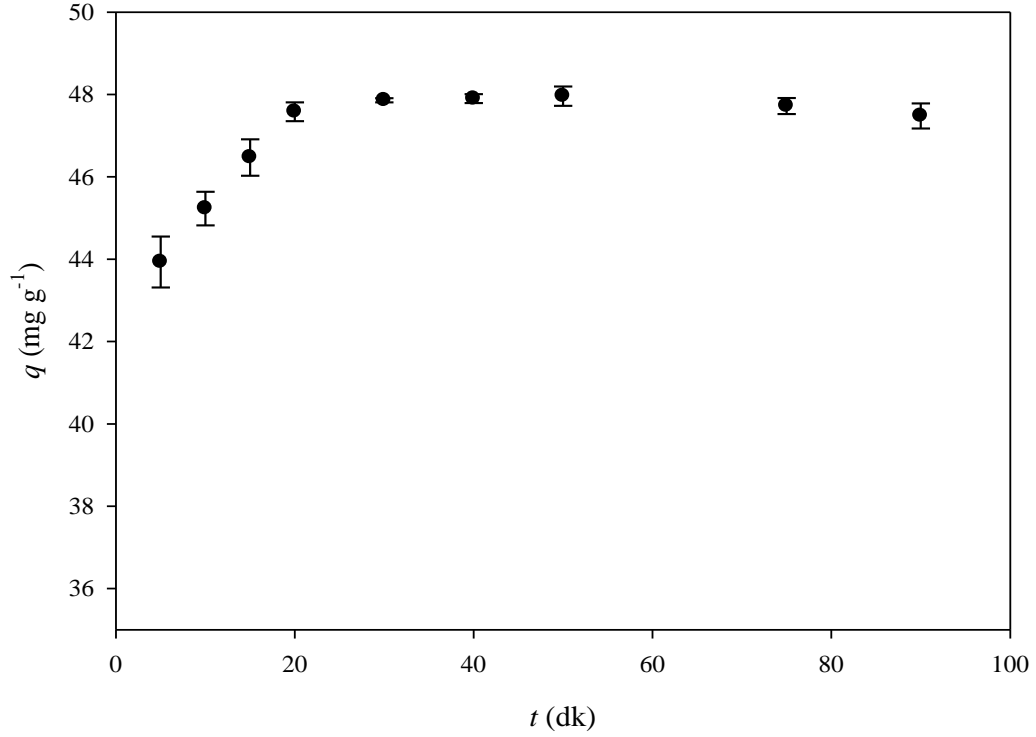
APDC ile modifiye edilmiş biyokütle ile kurşun biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi üç farklı sıcaklıkta (20, 30 ve 40°C) incelenmiştir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda 100 mg L^{-1} 25 mL kurşun çözeltisi 0,025 g biyokütle ile 60 dk. süresince muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4’de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 20°C ’den 40°C ’ye artırıldığında biyosorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadığı sonucuna varılmıştır ($p>0,05$). Sıcaklığın kurşun biyosorpsiyonu üzerine etkisinin olmaması pratik uygulamalar açısından önemli bir avantaj olarak düşünülebilir, çünkü, ortam sıcaklığındaki değişimler biyokütlenin performansında herhangi bir etkiye neden olmamaktadır.



Şekil. 6.4. Modifiye edilmiş *S. albus* biyokütlesiyle kurşun biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

APDC modifiye biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için denge süresi 5-90 dk. zaman aralığında incelenmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi gözlenmediğinden çalışmalar oda sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.5’de sunulmaktadır.

Kurşun biyosorpsiyonunun başlangıçta oldukça hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Biyosorpsiyonun 5. dakikasında modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi $43,93 \pm 0,62 \text{ mg g}^{-1}$ gibi oldukça yüksek bir değere sahiptir. Bu değer biyosorpsiyon süreci 20 dakikaya ulaştığında $47,58 \pm 0,23 \text{ mg g}^{-1}$ ’a artmıştır ($p < 0,05$). 90 dakikalık kurşun biyosorpsiyonu sonucunda ise modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi değişmemiştir ($p > 0,05$). Bu sonuçlara göre APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için dengenin 20 dakika gibi kısa bir sürede kurulduğu söylenebilir. Bu da modifiye biyokütlenin sularda kurşun gideriminde kullanımına önemli bir avantaj sunmaktadır.



Şekil 6.5. Modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için denge süresi

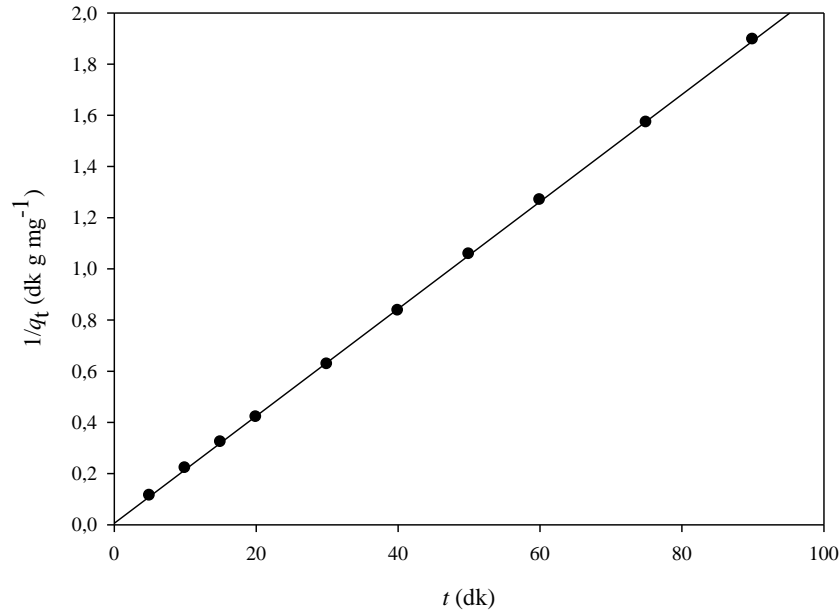
6.1.4. Biyosorpsiyon kinetiği

Bu çalışmada APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi kullanılarak kurşun biyosorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen model sabitleri ve r^2 değerleri Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için kinetik veriler

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli			
t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
20	$1,93 \times 10^{-1}$	47,58	0,673
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli			
t (°C)	k_2 g mg ⁻¹ dk ⁻¹	q_e (mg g ⁻¹)	r_2^2
20	$1,80 \times 10^{-1}$	47,86	0,999
Tanecik içi difüzyon modeli			
t (°C)	k_p	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
20	0,236	$4,50 \times 10^{+1}$	0,953

İncelenen üç modelin r^2 değerleri karşılaştırıldığında kurşun biyosorpsiyonunun daha çok yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir. Bu modele ait Şekil 6.6'da gösterilmektedir.

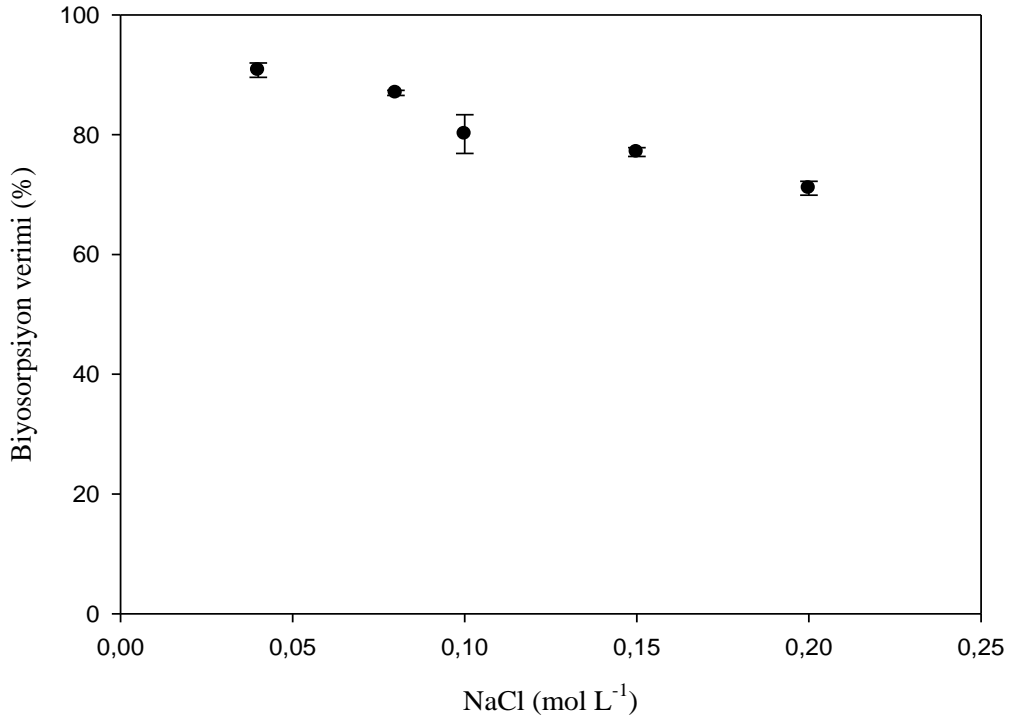


Şekil 6.6. APDC ile modifiye edilmiş *S. albus* biyosorbanı üzerine kurşun biyosorpsiyonu için 20°C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Yalancı-birinci-dereceden kinetik modelin r^2 değerinin oldukça küçük olması (0,673) bu modelin kurşun biyosorpsiyonunu tanımlamada yetersiz kaldığının bir göstergesidir ve bu nedenle modele ait grafik gösterilmemiştir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele ait hız sabiti $1,80 \times 10^{-1} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca modelden hesaplanan biyosorpsiyon kapasitesi değeri deneysel olarak bulunan denge biyosorpsiyon kapasitesiyle uyumludur.

6.1.5. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi

Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi 0,04 ile 0,2 mol L⁻¹ arasında değişen derişimlerde NaCl içeren kurşun çözeltileri kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.7'de sunulmaktadır.

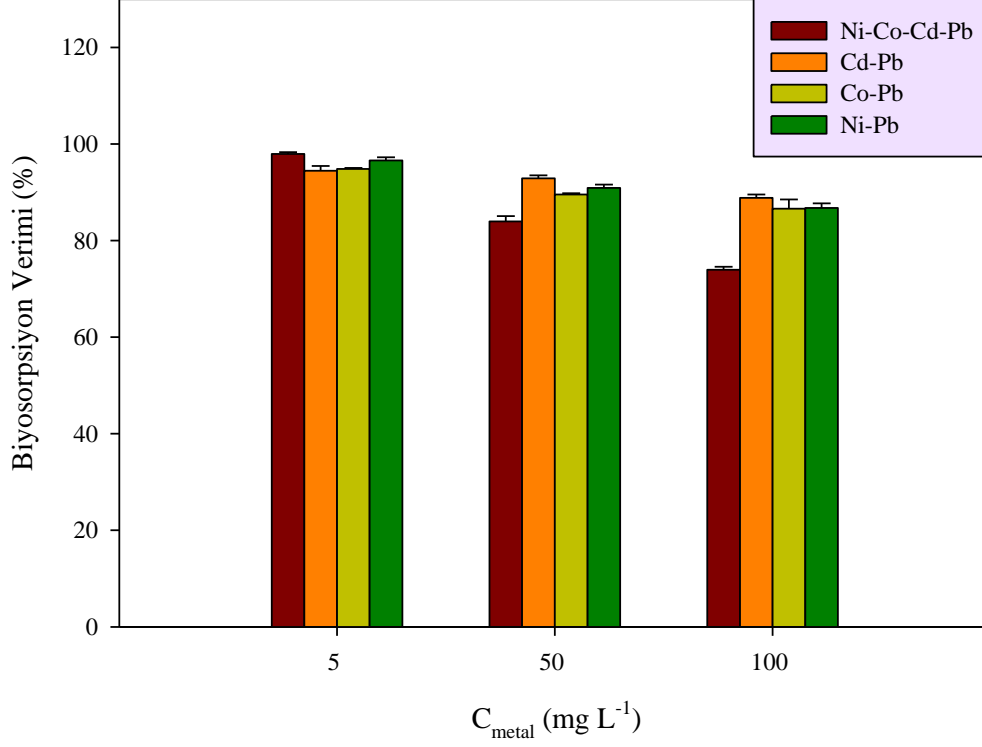


Şekil 6.7. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi, biyosorpsiyon ortamının iyonik şiddeti arttıkça modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Çözeltinin iyonik şiddeti $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ 'den $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 'ye arttırıldığında biyosorbantın biyosorpsiyon verimi $\% 90,77 \pm 1,19$ 'den $71,05 \pm 1,16$ 'a düşmüştür. Biyosorpsiyon verimindeki bu azalma, ortamın iyonik şiddetinin artması ile biyokütlenin bağlanma merkezleri için ortamdaki Na^+ iyonları ile Pb^{+2} iyonlarının tutunma rekabeti ile açıklanabilir. Literatürde, iyonik şiddete bağlı olarak biyosorpsiyon veriminin değişmesi iyon-değişim mekanizmasının varlığı ile açıklanmıştır (Pehlivan et. al., 2008; Xu et. al., 2008). Buradan hareketle, APDC modifiye biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonunda etkili olan mekanizmalardan birinin de iyon-değişimi olduğu sonucuna varılabilir.

6.1.6. Biyosorpsiyona yabancı iyon etkisi

Çalışmada yabancı iyonların kurşun biyosorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla seçilen iyonlar kadmiyum, kobalt ve nikteldir. Biyosorpsiyon ortamındaki yabancı iyonların derişimleri $5,50$ ve 100 mg L^{-1} olarak değiştirilirken, kurşun iyonu derişimi tüm ortamlarda 100 mg L^{-1} 'de sabit tutulmuştur. Çözeltiler ikili ve çoklu metal iyonu karışımları olacak şekilde hazırlanmış ve önceden belirlenen optimum koşullarda biyosorpsiyon işlemi gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.8'de sunulmaktadır. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi ortamda diğer metal iyonlarının varlığı, kurşun biyosorpsiyon veriminde önemli bir azalmaya neden olmamıştır. İncelenen koşullarda biyosorpsiyon verimi azalma göstermiştir. Bu azalma oranı da en fazla çoklu metal iyonu karışımı durumundadır ve burada biyosorpsiyon verimi $\% 73,94$ 'dür. Biyosorpsiyon ortamında kurşun iyonları yanında, diğer metal iyonlarının da bulunmasına rağmen biyokütlelerin biyosorpsiyon performansının fazla değişmemesi önerilen biyosorpsiyon sisteminin diğer önemli avantajı olarak düşünülmektedir.



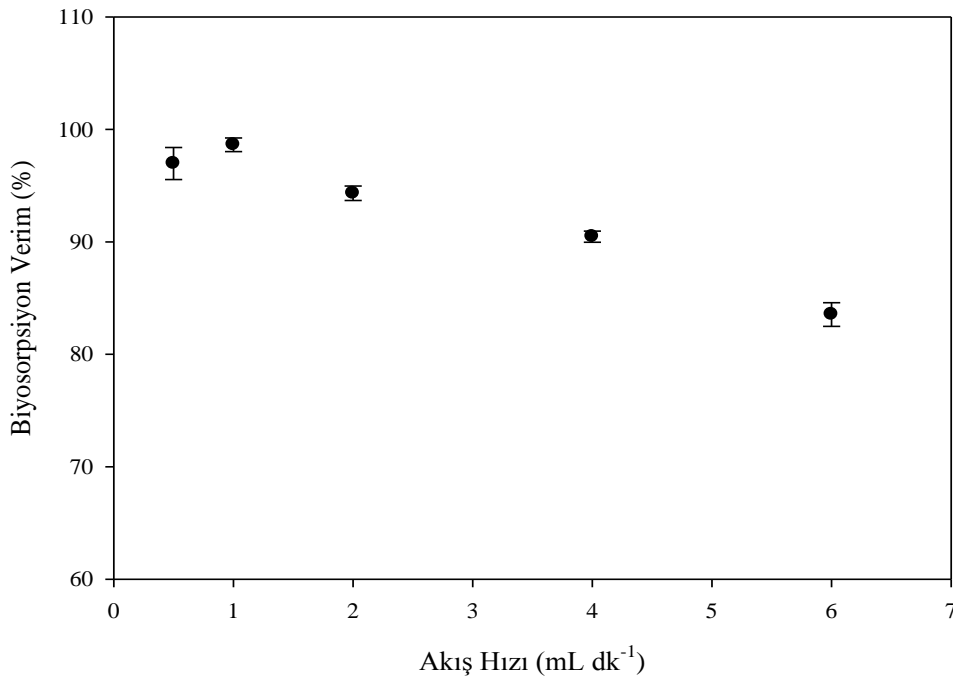
Şekil 6.8. Modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonuna yabancı iyon etkisi

6.2. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon

Kesikli sistemde gerçekleştirilen çalışmalar biyokütlenin biyosorpsiyon performansı hakkında bilgiler vermektedir. Ancak önerilen yöntemin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliği hakkında fikir vermesi açısından sürekli sistemdeki biyosorpsiyon çalışmaları da oldukça önemlidir. Bu nedenle çalışmada önerilen modifiye biyokütle ile sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonu için akış hızı ve biyosorban miktarı etkisi incelenmiş, biyosorbanın rejenerasyon potansiyeli ve kırılma noktası değerlendirilmiştir.

6.2.1. Akış hızının etkisi

Sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonuna biyosorbat akış hızının etkisi 0,05 g modifiye biyokütle kullanılarak incelenmiştir. Akış hızı 0,5-6,0 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek sürekli sistemde biyosorpsiyon kapasitesi değerleri incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6.9’da görülmektedir.



Şekil 6.9. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesiyle kurşun biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Çözeltinin akış hızı 0,5 mL dk⁻¹’dan 6,0 mL dk⁻¹’ya düşürüldüğünde modifiye biyokütlenin biyosorpsiyon verimi % 96,97±1,05’e düşmüştür.

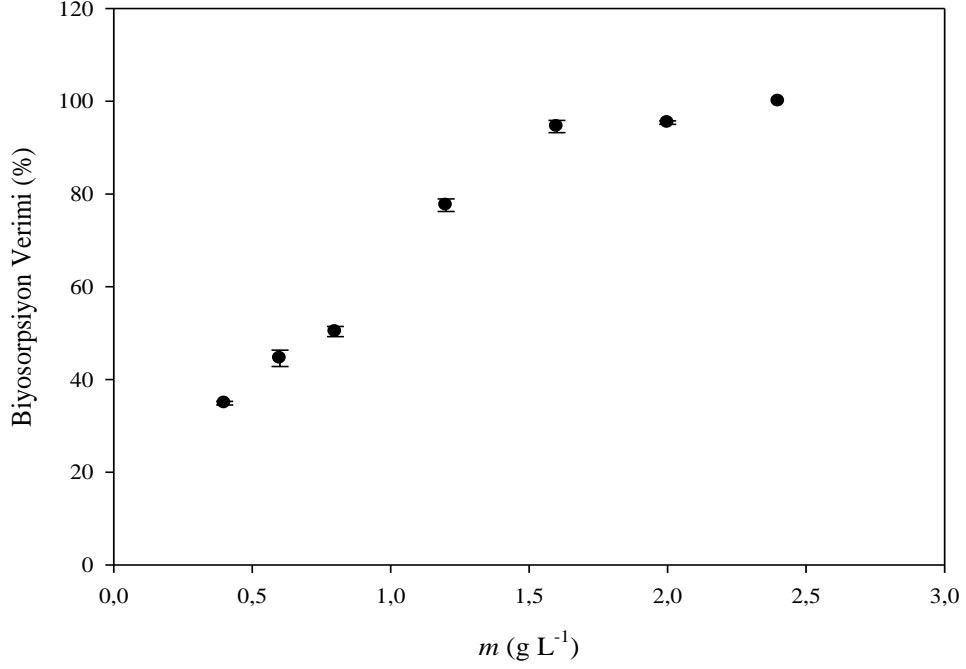
Akış hızının artması, kolondaki biyokütle ve kolondan geçirilen kurşun iyonları çözeltisinin temas süresinin kısalmasına neden olmaktadır. Bu da yeterince tutunma gerçekleşmeden çözeltinin kolonu terk etmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmalarında düşük akış hızında daha yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada 0,5 ve 1,0 mL dk⁻¹ akış hızlarında

elde edilen biyosorpsiyon verimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Bu yüzden $1,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızı sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları için en uygun değer olarak seçilmiştir.

6.2.2. Biyosorban miktarı etkisi (yatak yüksekliği)

100 mg L^{-1} kurşun çözeltisi optimum pH'sı 5,5'e ayarlanarak $1,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında farklı miktarda biyokütle içeren kolonlardan geçirilmiş ve böylece kolona doldurulan biyokütle miktarının kurşun biyosorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kolona doldurulan biyosorban miktarı $0,4-2,4 \text{ g L}^{-1}$ aralığında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar $1,6 \text{ g L}^{-1}$ 'e artırıldığında biyosorpsiyon verimi % $34,89\pm 0,39$ 'dan % $94,54\pm 1,32$ 'ye artmıştır ($p<0,05$). Biyokütle miktarı $2,4 \text{ g L}^{-1}$ 'e çıkarıldığında biyosorpsiyon veriminde istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$).

Çalışmada kullanılan kolon çapı sabit olduğundan, kolona doldurulan biyosorban miktarı arttıkça kolon yüksekliği ve dolayısıyla kurşun çözeltisi ile biyosorbanın temas süresi artmaktadır. Belirli bir biyokütle miktarından sonra ise doygunluk noktasına ulaşılmaktadır. Bu çalışmada sürekli sistemde en uygun biyokütle miktarı $1,6 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10'da sunulmaktadır.

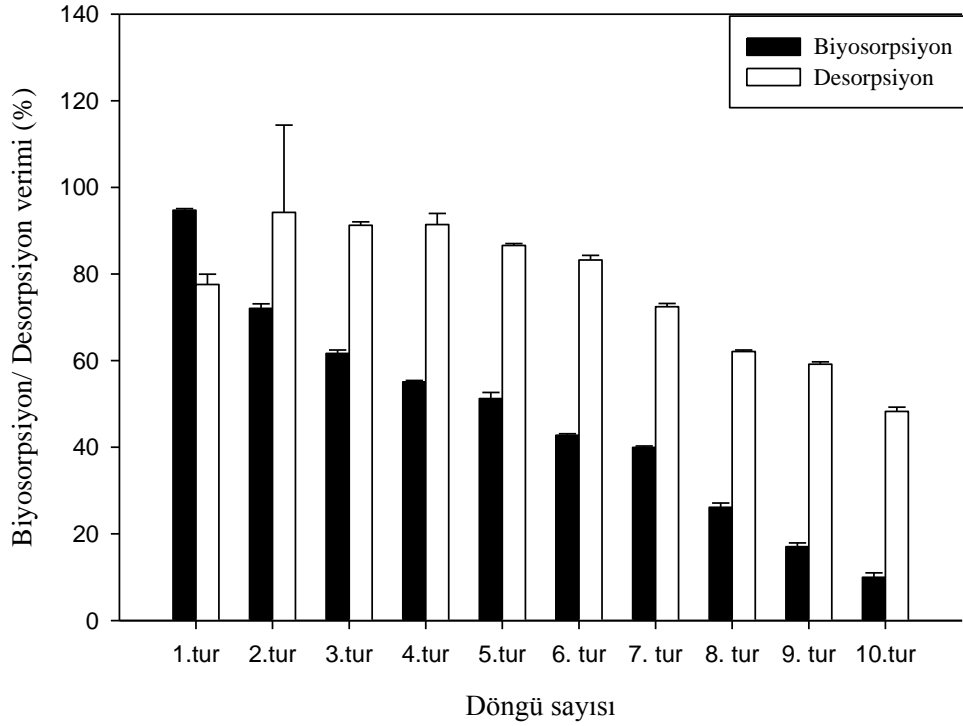


Şekil 6.10. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi

6.2.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

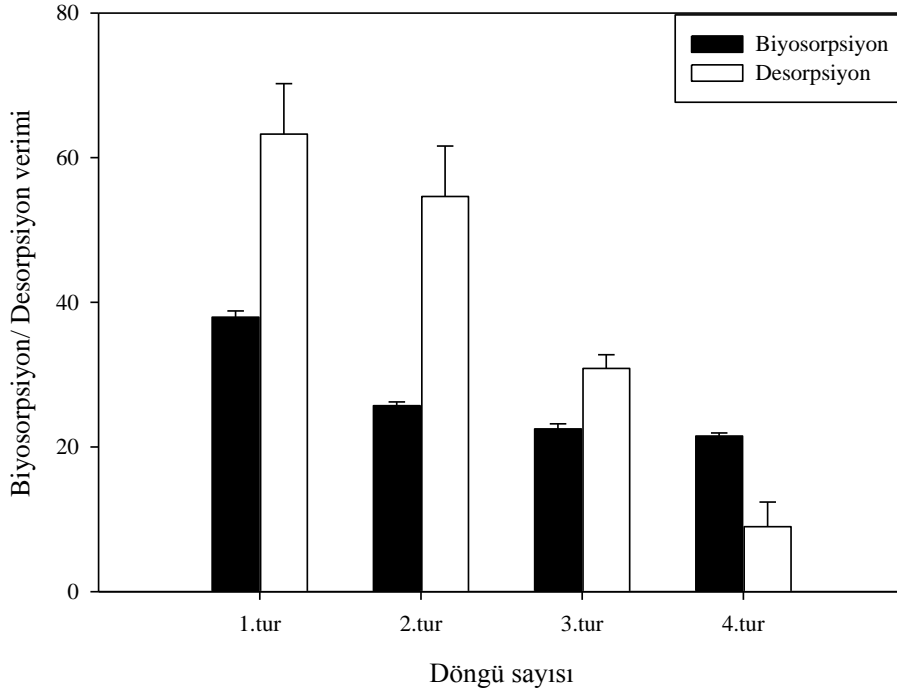
Çalışmada önerilen modifiye biyokütlenin pratikte kullanım avantajını belirleyebilmek için sürekli sistemde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlanmış ve desorpsiyon için 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.11’de sunulmaktadır. Döngü sayısı arttıkça biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimlerinde sistematik bir azalma söz konusudur. İlk turda biyosorpsiyon ve desorpsiyon verimleri sırasıyla % 94,73±0,38 ve % 77,58±2,38 iken 10. turun sonunda bu değerler sırasıyla % 9,96±1,05 ve % 48,25±0,99’a düşmüştür. Biyosorpsiyon verimindeki bu azalma, zamanla biyosorban yüzeyindeki aktif merkezlerin azalması ve asit etkisiyle deaktive olması ile açıklanabilir. Ancak desorpsiyon verimleri göz önüne alındığında 10 tura kadar % 50’nin üzerinde kurşun

geri alınabilmesi bir avantaj olarak düşünülebilir. Biyosorpsiyon veriminin her döngüde arttırılabilmesi için ilave çalışmaların yapılması ile biyosorbanın tekrar kullanılabilme özelliği geliştirilebilir.



Şekil 6.11. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyon/desorpsiyon grafiği

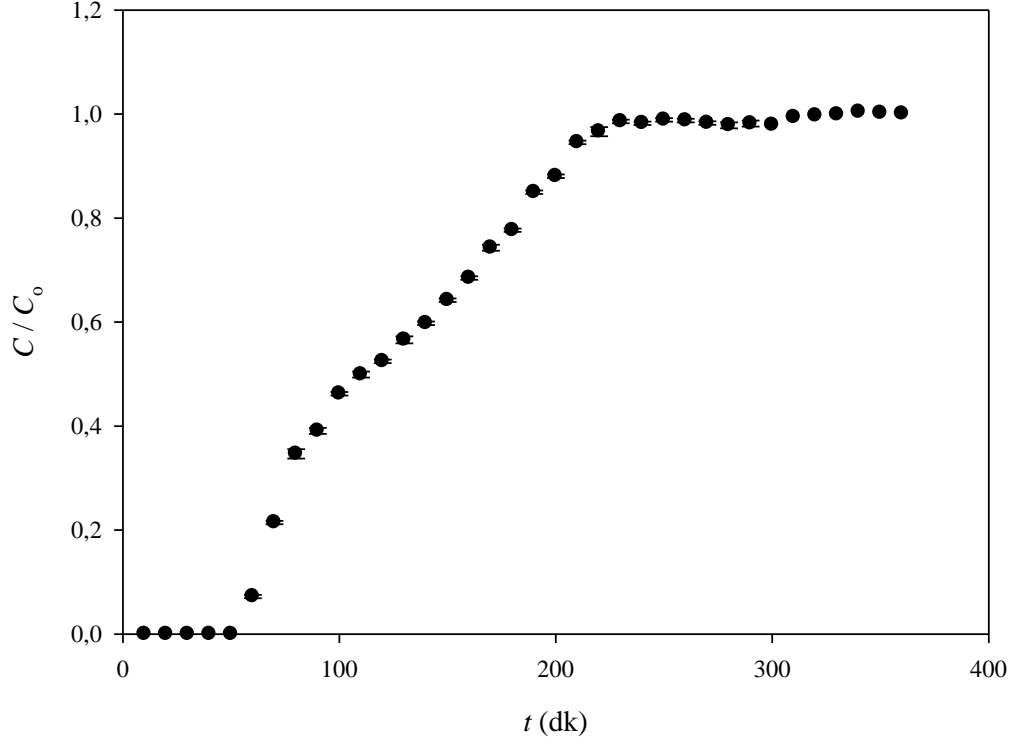
Serbest biyokütlenin kolonda biyosorpsiyon/desorpsiyon döngülerine ait veriler Şekil 6.12’de sunulmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi modifiye biyosorban 9 tura kadar % 50’nin üzerinde desorpsiyon yapabilmesine karşın serbest biyokütle ile ancak 4 döngü yapılabilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlarda, APDC ile modifikasyon işleminin *S. albus* biyokütlesinin kurşun gideriminde kullanımına ilişkin avantajlarından bir yenisinin daha eklenmesini sağlamıştır.



Şekil 6.12. Serbest *S.albus* ile sürekli sistemde adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği

6.2.4. Kırılma eğrisi

Çalışmada kullanılan modifiye biyokütlenin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğinin bir değer ölçüsü sürekli sistemde kırılma noktasının belirlenebilmesidir. Bu amaçla şimdiye kadar kullanılanlardan daha büyük hacimde (200 mL) kurşun çözeltisi kolondan geçirilerek belirli zaman aralıklarında örnek almak suretiyle kolondan çıkan çözeltilerde kurşun iyonları derişimi belirlenmiştir (Bu çalışma sırasında kolona $2,0 \text{ g L}^{-1}$ biyosorbent doldurulmuştur). Elde edilen verilere ilişkin kırılma eğrisi Şekil 6.13’de gösterilmektedir.



Şekil 6.13 APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonu için kırılma eğrisi
(pH: 5,5; m: 0,05 g; akış hızı: 1 mL dk⁻¹; Co: 100 mg L⁻¹; T: 20°C)

Şekilden de görüldüğü gibi 60. dakikaya kadar % 100 kurşun giderimi söz konusu iken, zamanla biyosorpsiyon verimi sistematik bir şekilde azalmaktadır. 200. dakikadan sonra ise biyosorbanın doygunluğa ulaştığı ve biyosorpsiyon veriminin ihmal edilebilir düzeye düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre çalışmada biyosorban olarak kullanılan modifiye *S. albus* biyokütlesinin etkili bir biyosorpsiyon performansı olduğu söylenebilir.

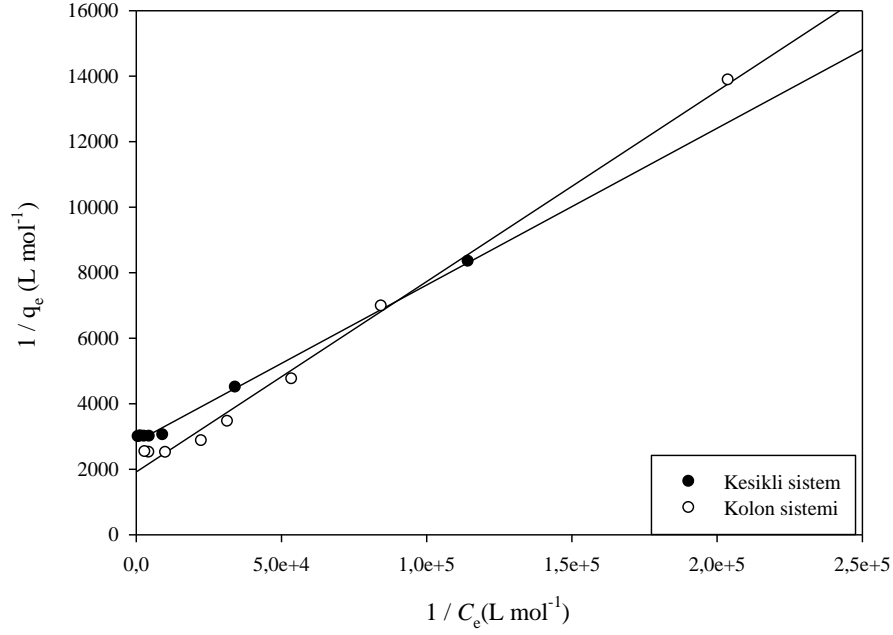
6.3. Biyosorpsiyon İzotermeleri

Çalışmada kesikli ve sürekli sistemden elde edilen denge biyosorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushchevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi tespit edilemediğinden izoterm modelleri sadece oda sıcaklığındaki denge verilerine uygulanmıştır. İzoterm model sabitleri r^2 değerleri Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2. APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde izoterm parametreleri

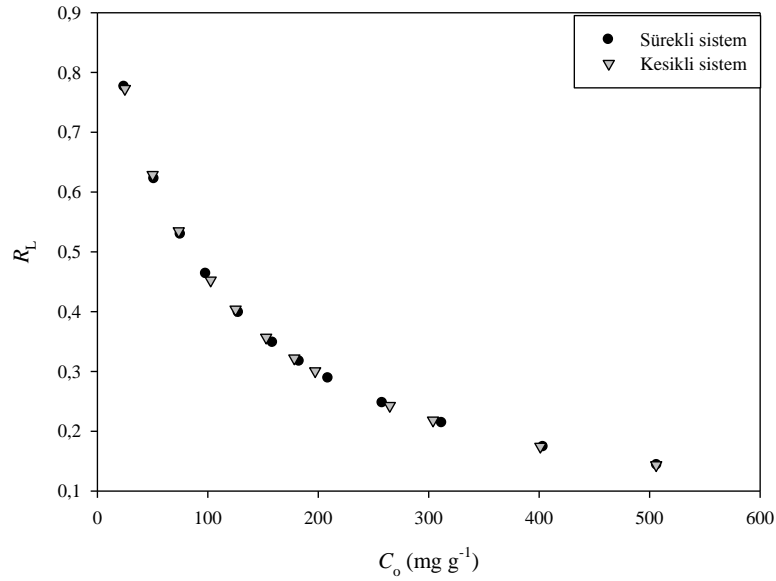
Langmuir izoterm modeli				
t (°C)	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	r_L^2	R_L
20°C	$2,62 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^3$	0,987	0,289
Kolon (20°C)	$1,64 \times 10^{-4}$	$6,57 \times 10^2$	0,997	0,357
Fredunlich izoterm modeli				
t (°C)	n	K_F (L g ⁻¹)	r_F^2	
20°C	1,56	$1,25 \times 10^{-2}$	0,978	
Kolon (20°C)	1,79	$2,62 \times 10^{-3}$	0,874	
Dubinin-Radushkevich İzoterm modeli (D-R)				
t (°C)	q_{mak} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	$r_{\text{D-R}}^2$	E (kJ mol ⁻¹)
20°C	$1,15 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-3}$	0,980	13,80
Kolon (20°C)	$4,21 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-3}$	0,927	13,90

Çizelgede r^2 değerleri incelendiğinde Langmuir izoterm modelinin, APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kesikli ve sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonu için en uygun model olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeline ait grafikler Şekil 6.14’de sunulmaktadır.



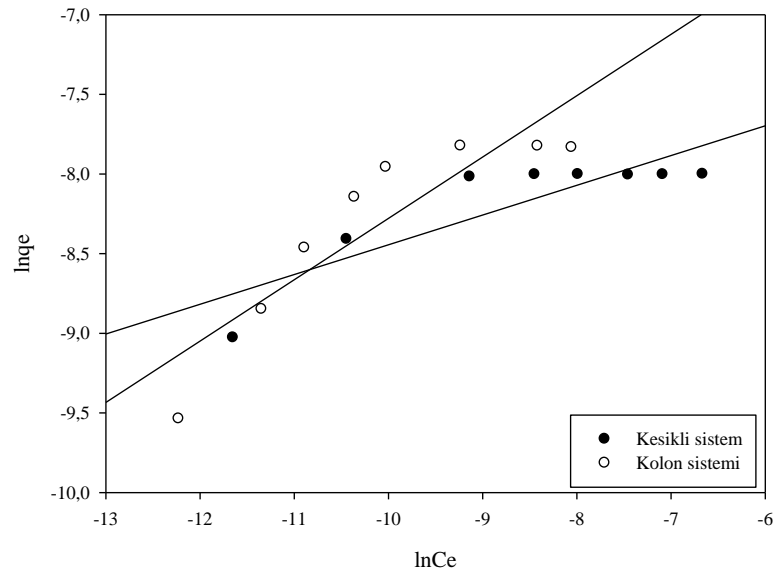
Şekil 6.14. APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde Langmuir izoterm modeli

Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasiteleri kesikli ve sürekli sistem için sırasıyla $2,62 \times 10^{-4}$ ve $1,64 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler deneysel bulgular ile de uyum içindedir. Kesikli ve sürekli sistem için farklı başlangıç kurşun iyonu derişimleri için hesaplanan R_L değerleri Şekil 6.15’de gösterilmektedir. Buna göre başlangıç kurşun iyonu derişimi arttıkça R_L değerleri azalmaktadır ve tüm değerler 0 ile 1 arasındadır. Bu nedenle APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonunun yüksek derişimlerde daha istemli gerçekleştiğini söylemek mümkündür.



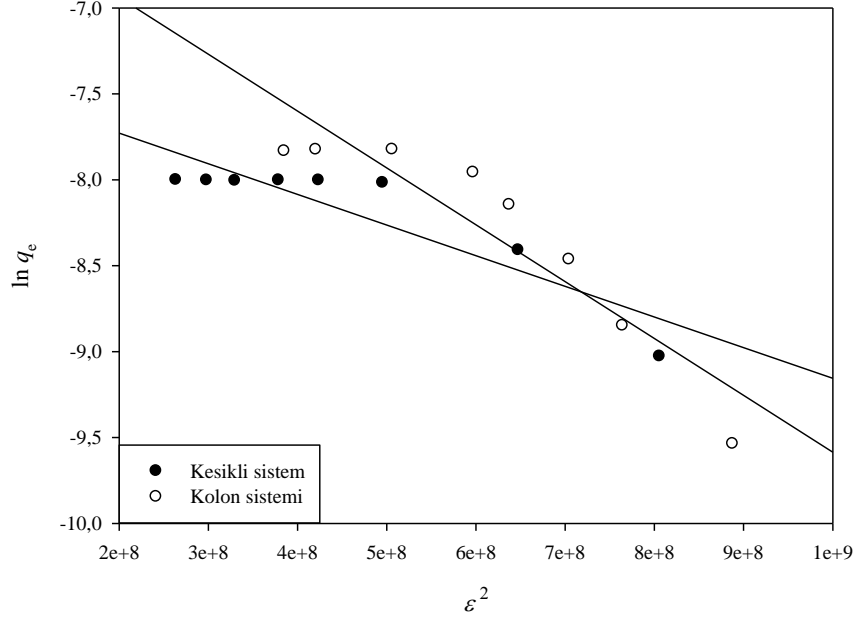
Şekil 6.15. APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonu için kesikli ve sürekli sistemde R_L değerinin C_o ile değişim grafiği

Freundlich izotermine ait grafikler Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Çizelge 6.2'den n değerlerinin kesikli ve sürekli sistem için sırasıyla 1,56 ve 1,79 olduğu ve bu nedenle ($n>1$) biyosorpsiyonunun istemli gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 6.16. APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli

D-R izoterm modeli özellikle biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi edinmek için uygulanmıştır. Şekil 6.17’de APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun giderimine ait D-R izoterm grafiği görülmektedir.



Şekil 6.17. APDC modifiye *S. albus* ile kurşun biyosorpsiyonu için D-R izotermi

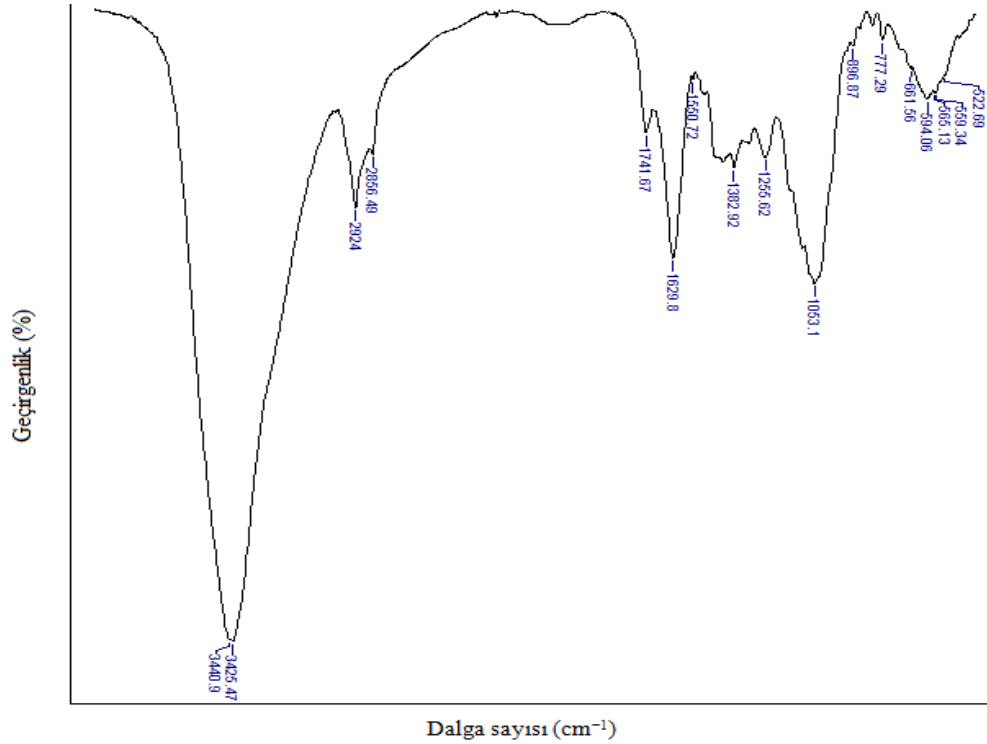
Bu grafik yardımıyla hesaplanan E değerleri (Çizelge 6.2) kesikli ve sürekli sistem için sırasıyla 13,80 ve 13,90 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. E değerinin 8-16 kJ mol^{-1} aralığına karşılık gelmesi kurşun biyosorpsiyonunda etkin olan mekanizmalardan birinin kimyasal iyon-değişimi olduğunun bir kanıtıdır.

6.4. Biyosorban Karakterizasyonu ve Biyosorpsiyon Mekanizması

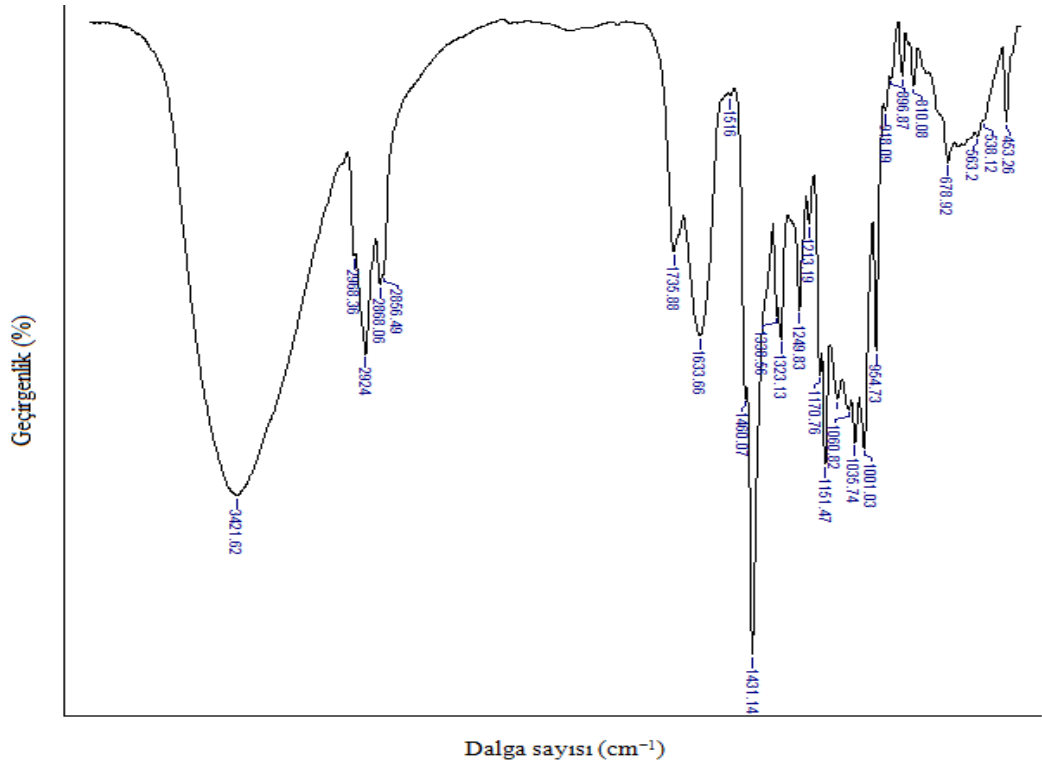
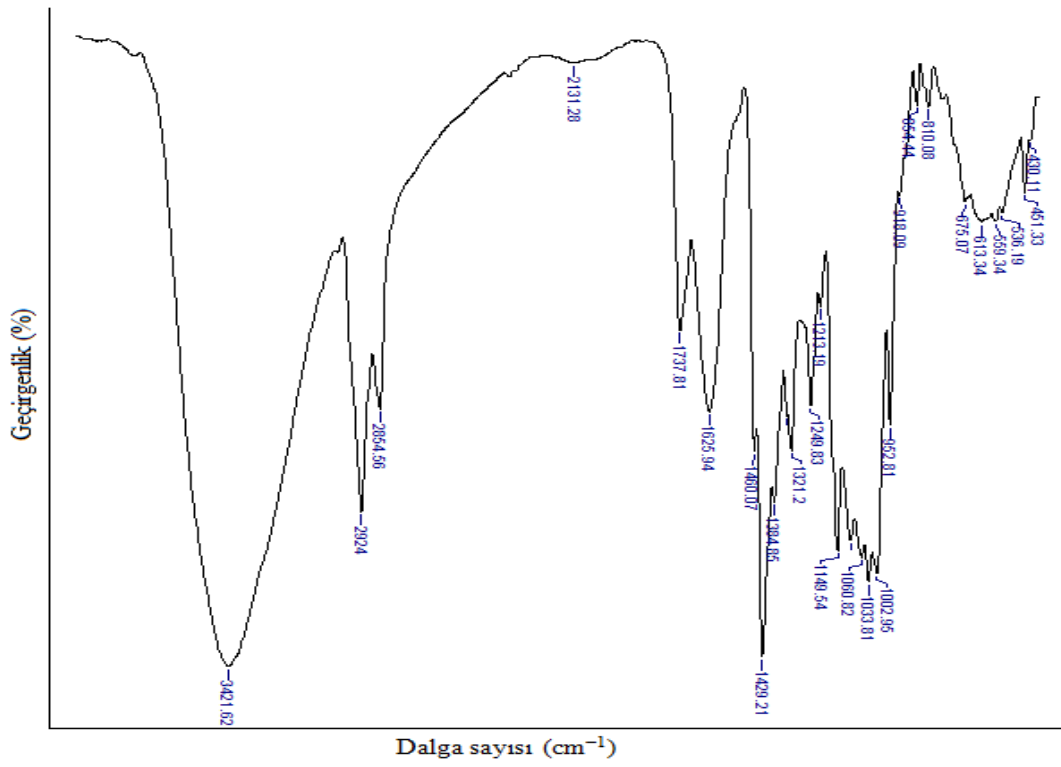
Biyosorbanın yapısını ve biyosorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek için zeta FTIR analizleri ve SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. FTIR analizi

Çalışmada kullanılan *S. albus* biyokütlesinin serbest (Şekil 6.18), APDC ile modifiye (Şekil 6.19) ve kurşun biyosorpsiyonu sonrası (Şekil 6.20) formlara ait spektrumlar şekillerde verilmiştir.



Şekil 6.18. Serbest *S. albus* FTIR spektrumu

Şekil 6.19. APDC modifiye *S. albus* FTIR spektrumuŞekil 6.20. Biyosorpsiyon sonrası APDC modifiye *S. albus* FTIR spektrumu

Serbest biyokütleye ait FTIR spektrumu yaklaşık 3400 cm^{-1} gözlenen geniş absorpsiyon bandı biyokütle yapısında $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gruplarının varlığını göstermektedir. Aynı absorpsiyon bandı modifiye ve kurşun yüklü modifiye biyokütlenin FTIR spektrumlarında da mevcuttur. Biyokütle yapısındaki CH gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 2856 ve 2924 cm^{-1} 'de, aynı grupların eğilme titreşimleri ise 1382 ve 1458 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aynı pikler modifiye ve kurşun yüklü biyokütlenin FTIR spektrumlarında da gözlenirken, modifiye biyokütlenin FTIR spektrumunda 2968 cm^{-1} 'de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Serbest biyokütlenin FTIR spektrumunda 1741 ve 1629 cm^{-1} 'de gözlenen bantların amid grubuna ait karbonil gerilme titreşimleri olduğu düşünülebilir. Aynı gruplara ait absorpsiyon bantları modifiye biyokütle ve biyosorpsiyon sonrası modifiye biyokütlenin FTIR spektrumlarında da benzer bölgede gözlenmiştir. Şekil 6.18'de 1053 cm^{-1} 'de gözlenen bant karbonil gruplarındaki C-O gerilme ve $-\text{OH}$ gruplarının eğilme bantları olarak yorumlanabilir.

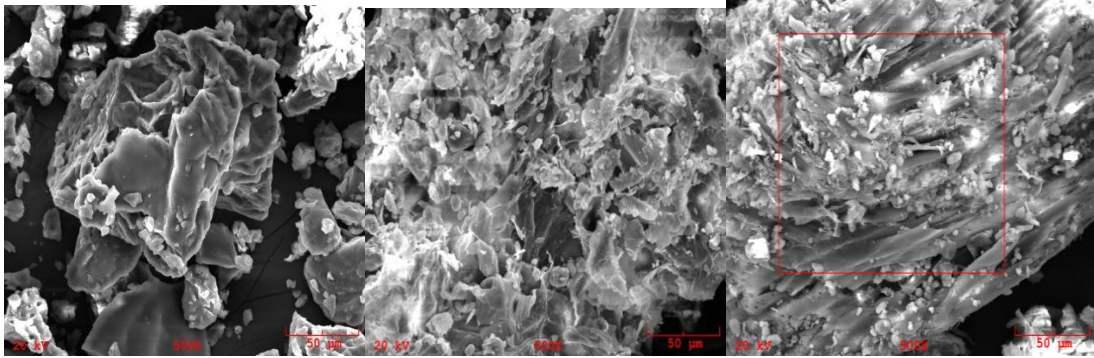
Serbest ve APDC modifiye biyokütlenin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında özellikle önemli iki fark göze çarpmaktadır. APDC modifiye biyokütleye ait FTIR spektrumunda 1431 cm^{-1} 'de ortaya çıkan absorpsiyon bandı APDC'nin yapısındaki $-\text{N}-\text{CSS}^-$ grubundaki C-N gerilme titreşimini göstermektedir. Bu absorpsiyon bandının şiddetinde kurşun biyosorpsiyonunda azalma söz konusudur.

Ayrıca spektrumda $1060-954\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen absorpsiyon bantları $-\text{CSS}$ gruplarının yapıda bulunduğunu işaret etmektedir. Her iki gruba ait absorpsiyon bantlarının serbest biyokütleye ait FTIR spektrumunda gözlenmemesi, *S. albus*'un APDC ile modifikasyonunun önemli bir kanıtıdır. Ayrıca, biyokütle yapısında bulunan fonksiyonel grupların kurşun biyosorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı da söylenebilir.

6.4.2. Biyosorpsiyon mekanizması için SEM ve EDX analizleri

Çalışmada kullanılan biyokütlenin yüzey özelliklerinin ve kurşun biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenebilmesi amacıyla serbest, APDC modifiye ve kurşun yüklü APDC modifiye biyokütlenin SEM ve EDX analizi yapılmıştır.

Şekil 6.21’de üç biyokütlenin SEM mikrografları verilmiştir. Serbest biyokütlenin SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin homojen olmadıkları ve gözeneklerin buldukları gösterilmektedir.



a) Serbest *S. albus*

b) APDC modifiye *S. albus*

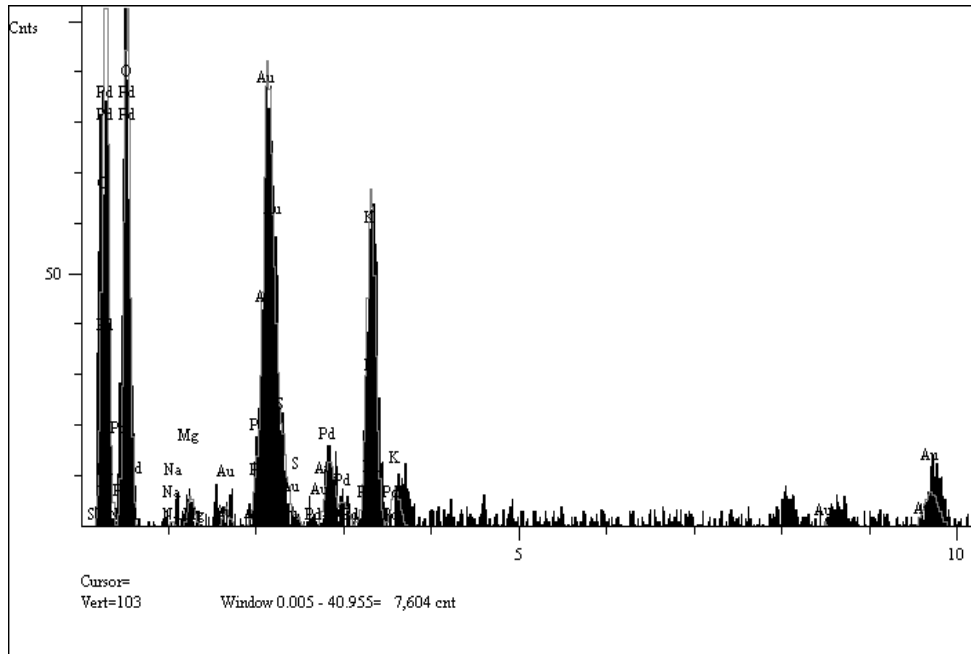
c) Kurşun yüklü APDC modifiye *S. albus*

Şekil 6.21. a) Serbest *S. albus*, b) APDC modifiye *S. albus* c) Kurşun biyosorpsiyonu sonrası APDC modifiye *S. albus* SEM mikrografları

Ancak APDC ile modifikasyon sonrası *S. albus* biyokütlesinin SEM görüntüsü incelendiğinde (b) yüzeyde yeni oluşumların meydana geldiği ve gözeneklerin arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum biyokütlenin biyosorpsiyon açısından serbest haldekine göre daha elverişli hale gelmesi olarak yorumlanabilmektedir. Kurşun biyosorpsiyonu sonrası APDC modifiye *S. albus* biyokütlesinin görüntüsü (c) incelendiğinde yüzeyde gözlenen beyaz parlak renkli noktalar kurşun iyonlarının biyokütle yüzeyini kaplaması ile açıklanabilir. Kısacası, SEM görüntüleri modifikasyon işleminin biyokütlenin yüzeyini biyosorpsiyon için daha elverişli hale getirdiği ve biyosorpsiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

SEM görüntüleri ile birlikte alınan EDX spektrumları serbest (Şekil 6.22), modifiye (Şekil 6.23) ve biyosorpsiyon sonrası modifiye biyokütlenin (Şekil 6.24) yüzey kimyası hakkında bilgi vermektedir. EDX analizinden elde edilen kimyasal analiz verileri ise Çizelge 6.3'de sunulmuştur.

Serbest ve modifiye biyokütlenin EDX spektrumları ve kimyasal analiz sonuçları karşılaştırıldığında, modifikasyonla özellikle C ve S'e ait piklerin şiddetlerinin artmış olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum *S. albus* biyokütlesinin yüzeyinin APDC ile kaplandığının bir kanıtıdır. Kurşun biyosorpsiyonu öncesi ve sonrası biyokütlelere ait EDX spektrumları incelendiğinde, Şekil 6.23'de 2-3 keV kurşuna ait pik ortaya çıkmıştır. Bu kurşun piki biyosorpsiyon öncesi spektrumda bulunmamaktadır. Bu da, APDC modifiye biyokütle ile kurşun biyosorpsiyonunun önemli bir kanıtıdır. Ayrıca, Şekil 6.22'de 1 keV ve 4 keV arasında gözlenen Na, K, Ca ve Mg'a ait piklerin şiddeti Şekil 6.23'de azalmıştır. Bu azalma kurşun biyosorpsiyonunda iyon değişim mekanizmasının önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 6.22. Serbest *S. albus* biyokütlesine ait EDX spektrumu

Çizelge 6.3. Serbest, modifiye ve kurşun yüklü modifiye biyokütellerin kimyasal analiz sonuçları

Element	<i>S. albus</i>	APDC modifiye <i>S. albus</i>	Kurşun yüklü <i>S. albus</i>
C (%)	47,197	71,072	60,363
N (%)	-	2,480	8,863
O (%)	42,391	12,639	23,638
Na (%)	0,126	0,087	0,050
Mg (%)	0,503	0,213	0,048
P (%)	0,618	0,237	0,017
S (%)	1,000	8,768	5,520
K (%)	4,218	0,021	0,013
Pd (%)	0,979	1,322	0,344
Au (%)	2,968	3,161	0,870
Pb (%)	-	-	0,276

7. BÖLÜM

SONUÇ

Bu çalışmada sulu ortamlardan kurşun iyonunun giderimi için yeni bir modifiye biyokütle geliştirilmesi amaçlanmıştır. Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile modifiye edilen *Symphoricarpus albus* biyokütlesinin, serbest haldeki biyokütle ile kıyaslandığında bu amaçla kullanılabilir iyi bir potansiyele sahip olduğu bulunmuştur. En yüksek kurşun giderim verimi kesikli sistemde pH 5,5 ve 2,0 g L⁻¹ biyosorban miktarı ile elde edilmiştir. Biyosorpsiyon dengesine 20 dk gibi kısa bir sürede ulaşılmış ve sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etki etmediği gözlenmiştir. APDC modifiye *S. albus* biyokütlesinin kurşun iyonları biyosorpsiyon performansı sürekli sistemde de değerlendirilmiştir. En uygun akış hızı 1,0 mL dk⁻¹ olarak seçilirken, kolona doldurulan biyokütle miktarı 1,6 g L⁻¹ olarak optimize edilmiştir. 9 tur biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde %50'nin üzerinde desorpsiyon performansı gösteren modifiye biyokütlenin, 60. dakikada doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modellerinin, APDC modifiye *S. albus* biyokütlesi ile kurşun biyosorpsiyonunu en iyi tanımlayan modeller olduğu bulunmuştur.

Biyokütlenin karakterizasyonu amacıyla yapılan incelemeler sonucunda, kurşun biyosorpsiyonunda etkili olan en önemli mekanizmaların iyon değişimi, kompleksleşme ve elektrostatik etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, yüksek kurşun giderim verimi, kolay bulunabilir ve ekonomik olması ve rejenerasyon potansiyeli gibi önemli avantajlara sahip olan modifiye *S. albus* biyokütlesinin sulu çözeltilerden kurşun gideriminde etkili ve alternatif bir biyosorban olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, S.T., Gorgulu, A., Anilan, B., Kaynak, Z., Akar, T., 2009, Investigation of the biosorption characteristics of lead ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 126-133.
- Akar, T., Tunali, S., 2006, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, *Bioresource Technology*, 97, 1780-1787.
- Al-Duri, B., McKay, G., 1991, Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems: a modified procedure to obtain the correlative constants. *Chemical Engineering and Processing*, 29, 3, 133-138.
- Al-Qunaibit, M., Khalil, M., Al-Wassil, A., 2005, The effect of solvents on metal ion adsorption by the alga *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere*, 60, 3, 412-418.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A., 2007, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H., 2007, The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters, *Enzyme Microbiology Technology*, 41, 98-102.
- Bağ, H., Lale, M., Türker, A.R., 1998, Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite, *Talanta*, 47, 689-696.
- Bai, R.S., Abraham, T.E., 2001, Biosorption of Cr (IV) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, 79, 73-81.
- Bai, R.S., Abraham, T.E., 2002, Studies on enhancement of Cr (IV) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Research*, 36, 1224-1236.
- Basibuyuk, M., Forster, C.F., 2003., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 9, 1311-1316.
- Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998, Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-86, 451 s.
- Berkün, M., 2006, Atıksu Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları, 374 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Berkem, A.R., Baykut, S., 1986, Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları, 1111 s.
- Boğa A., 2007, Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi Anabilim Dalı, 218-222.
- Chua, H., Yu, P.H.F., Sin, N.S., Cheung M.W.L., 1999, Sub-lethal effects of heavy metals on activated sludge microorganisms, *Chemosphere*, 39, 2681-2692.
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002, Equilibrium and kinetic modeling of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93, 233-248.
- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299-307.
- Chu, H.C., Chen, K.M., 2002, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129-1134.
- Commenges-Bernole, N., Marguerrie, 2009, Adsorption of heavy metals on sonicated activated sludge, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 83-87.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Tabak, Ö., 2006, Biosorption characteristics of *Bacillus sp.* ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb(II), *Journal of Hazardous Materials*, 136, 317-323.
- Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Gedikli, S., 2007, Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 131, 293-300.
- Çınar, Ö., 2008, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım A.Ş., 201 s.
- Çiçek, A., 2006, Çevre Sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 266 s.
- Demir, A., Kanat, A., Debik, E., 2000, Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 175 s.
- Deng, X., Wilson, D.B., 2001, Bioaccumulation of mercury from wastewater by genetically engineered *Escherichia coli*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 276-279.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deng, X., Yi, X.E., Liu, G., 2007, Cadmium removal from aqueous solution by gene-modified *Escherichia coli* JM109, *Journal of Hazardous Materials*, 139, 340-344.
- Dhiraj, S., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metalions from aqueous solutions-a review, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6022.
- Doğan, M., 2002, Sağlıklı Yaşamın Kimyası, *Popüler Bilim Dergisi*, 32-34.
- Dubinina, M.M., Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.*, 55,331-333.
- Eckenfelder, W.W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw-Hill, 584 p.
- Eroğlu, V., 2008, *Su Tasfiyesi*, Başak Matbaacılık, 5, 440 s.
- Fort, D.J., Stover, E.L., Bantle, J.A., Finch, R.A., Linder, G.J.N., King M.K., 1998, Phase III Interlaboratory Study of FETAX, Part 2: Interlaboratory Validation of an Exogenous Metabolic Activation System for Frog Embryo Teratogenesis Assay-Xenopus (FETAX). *Drug and Chemical Toxicology*, 21, 1, 1-14.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Gadd, G.M., 2000, Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization, *Environmental Biotechnology*, 11, 271-279.
- Gadd, G.M., White C., 1985, Copper uptake by *Penicillium ochro-chloron*: influence of pH on toxicity and demonstration of energy dependent copper influx using protoplasts, *Journal of General Microbiology*, 131, 1875-1879.
- Göksungur, Y., Üren, S., Guvenc, U., 2003, Biosorption of copper ions by caustic treated waste bakers yeast biomass, *Turkish Journal of Biology*, 27,23-39.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low- cost adsorbent for dye removal- A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1994, *Su Kirliliği*, T.C Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 112 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hasany, S.M., Chaudhary, M.H., 1996, Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 467-471.
- Han, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shi, J., 2006, Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1569-1576.
- Hatay, İ., 2006, Bazı organik maddelerin inorganik desteklerin üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.
- Helferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451-465.
- Iqbal, M., Saeed, A., 2007, Biosorption of reactive dye by loofa sponge immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160-1164.
- İleri, R., Mavituna F., 1991, Biosorption of copper from aqueous solutions by immobilised *Rhizopus arrhizus*, In. 1st International Symposium on Environmental Pollution, 8th June, İzmir, Türkiye, 1, 74-79.
- Jeon, C., Park, J.Y., Yoo, Y.J., 2002, Novel immobilization of alginic acid for heavy metal removal, *Biochemical Engineering Journal*, 11, 159-166.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., 2003, Metallerin Çevresel Etkileri II, İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Karpuzcu, M., 1977, Bakırköy pamuklu dokuma sanayinin atıksularının tasfiyesi, İ.T.Ü., İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 13 s.
- Karpuzcu, M., Dimoglo, A., Akbulut, H-Y., 2002, Agro-industrial wastewater purification by means of electro-floto-coagulation, *Water Science Technology*, 45, 233-240.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39, 179-183.
- Koca, Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998, Advances in the biosorption of heavy metals-reviews. Trends in Biotechnology, 16, 291-300.
- Kumari, K., Abraham, T.E., 2007, Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, Bioresource Technology, 98, 1704-1710.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kunglika Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gasses on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- Laws, E.A., 1993, Aquatic Pollution, John Willey and Sons Inc., 351-415.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., Zhou, J., 2007, Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(II), Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, Journal of Hazardous Materials, 141, 163-167.
- Maes, E.H., Jain, C.S., Overstraeten, V.R., 1997, Semiconductor strained layers, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2, 722-727.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J., 2006, Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, Journal of Hazardous Materials, 133, 203-211.
- Mahan, C.A., Holcombe, J.A., 1994, Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration, 107, 1678-1684.
- McKay, G., 1984, Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 34, 294-310.
- Metcalf L., Eddy, H.P., 1991, Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse, Third edition, New York, McGraw-Hill, 1334 p.
- Mishra, G., Tripathy, M., 1993, A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, Colourage, 40, 35-38.
- Muslu, Y., 1974, Kullanılmış Suların Tasfiyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1, 207 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nadeem, R., Asif Hanif, M., Shaheen, F., Perveen, S., Nadeem Zafar, M. and Iqbal, T., 2008, Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 335-342.
- O'Mahony, T, Guibal, E, Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme Microbial and Technology*, 31, 456-463.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 341-350.
- Özer A., Özer D., 2003, Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 219-229
- Öztürk, İ., 1999, Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, Su Vakfı Yayınları, 320 s.
- Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., 2008, Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99, 3520-3527.
- Pekin, B., 1985, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 133 s.
- Reife, A., Freeman, H., 1996, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John-Wiley and Sons, Inc., New York, 331 p.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Samsunlu, A., 1978, Tekstil atıksularının arıtılması, Sümerbank Araştırma Merkezi Semineri Tebliği, Bursa, 19 s.
- Sarıkaya, Y., 2005, Fizikokimya ve Problem Çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Savcı, M., Bashiry, V., Aliev, T.M., 2005, Forward-backward asymmetries in $\Lambda_b \rightarrow \Lambda \ell^+ \ell^-$ decay beyond the standard model, *Nuclear Physics B*, 115-140.
- Sawyer, C. N., Mccarty, P.L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw-Hill Inc., Singapore, 519 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y., 2004, Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Hydrometallurgy, 75, 11-24.
- Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book London.
- Smith, J., 2004, Biotechnology, Cambridge, 271 p.
- Topacık, D., 2000, Atıksu Arıtma Tesisleri İşletme El Kitabı, İSKİ Genel Müdürlüğü, 664 s.
- Trevors, J.T, Oddie, K.M., Belliveau, B.H., 1985. Metal resistance in bacteria, FEMS Microbiology Reviews, 32, 39.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1982, The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus* , Biotechnology and Bioengineering, 24, 385-401.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium, Biotechnology Bioengineering, 23, 583-604.
- Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anılan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A., Gedikbey, T., 2009a, Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, Hydrometallurgy, 97, 98-104.
- Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anılan, B., Akar, T., 2009b, Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones, Chemical Engineering Journal, 148, 26-34.
- Türe, C., 2009, Ekoloji, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 204 s.
- Xu, Y., Lebrun, R.E., 1999, Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, Separation Science and Technology, 34, 2501-2519.
- Xu, D., Tan, X., Chen C., Wang, X., 2008, Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 154, 407-416.
- Volesky, B., 1987, Biosorbents for metal recovery, Trends in Biotechnology, 5, 96-101.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
- Volesky, B., 2003, Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 71, 179-190.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal of Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60.
- Weber, T.W., Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fix-bed adsorbers, *Journal of American Institutional Chemical Engineering*, 20, 228-238.
- Yazıcı, H., 2007, *Marrubium globosum ssp. globosum* bitkisi ile sulu çözeltilerden Cr ve Cu⁺² iyonlarının biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 129 s.
- Yörükoğulları, E., 1997, Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 988, Eskişehir, 58 s.