

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

**KURU AKTİF ÇAMUR VE SPİRULİNA
PLATENSİS KULLANILARAK Cu^{+2}
BİYOSORPSİYONU**

BURCU MÜFTÜOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

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

**KURU AKTİF ÇAMUR VE SPİRULİNA
PLATENSİS KULLANILARAK Cu^{+2}
BİYOSORPSİYONU**

BURCU MÜFTÜOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Güleda ENGİN

GEBZE
2010



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2010 tarih ve 2010/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/02/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu MÜFTÜOĞLU'nun tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Güleda ENGİN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL (GYTE-Çev: Müh.)

ÜYE

: Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT (GYTE-Kimya)

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KURU AKTİF ÇAMUR VE *SPİRULİNA PLATENSİS* KULLANILARAK Cu^{+2} BİYOSORPSİYONU.

YAZAR ADI: BURCU MÜFTÜOĞLU

Son yıllarda sulu ortamlarda ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemlerin bazı dezavantajlarından dolayı alternatif yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Bu yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemde canlı ve ölü mikroorganizmalar ile metal iyonları arasında gerçekleşen çeşitli mekanizmalar sonucunda metal iyonu mikroorganizma bünyesine alınarak giderim sağlanmaktadır. Ölü mikroorganizmalar sürekli bir nütrient ihtiyacı olmaması ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle daha çok kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bakır (Cu^{+2}) iyonlarının kuru aktif çamur ve *Spirulina platensis* biyokütleleri kullanılarak sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu incelenmiştir. pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve biyosorbent miktarı gibi parametrelerin biyosorpsiyon giderim kapasitesi üzerine etkileri, deneysel çalışmalar yapılarak değerlendirilmiştir. Deneysel veriler denge izotermi olan Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm eşitlikleri ve kinetik modellerden Lagergran, Yalancı 2.mertebeden ve Elovich kinetik eşitlikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bunun sonucunda bakır biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ve Yalancı 2.mertebeden kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca entalpi değişimi, entropi değişimi ve Gibbs serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametreler kullanılan her iki biyosorbent için hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Cu^{+2} , kuru aktif çamur, *Spirulina platensis*.

SUMMARY

THESIS TITLE: BIOSORPTION OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING DRIED ACTIVATED SLUDGE AND *SPİRULİNA PLATENSİS*.

AUTHOR NAME: BURCU MÜFTÜOĞLU

Due to the disadvantages of heavy metal removal from aqueous systems by conventional methods, alternative novel methods have been investigated lately. Biosorption is one of these novel methods. In this method, metal ions are transported into cell structure, and removal is ensured by several mechanisms that occurred between living or non-living microorganisms and metal ions. The metal removal, the use of non-living microorganism is preferred to living ones since they don't require continuous supply of nutrients and they can be easily implemented. Biosorption has been proved to be an effective and cost-effective method for metal removal from even very dilute aqueous solutions.

In this study biosorption of copper (II) ions from aqueous solutions by using dried activated sludge and *Spirulina platensis* were investigated. Effects of parameters such as pH, temperature, mixture speed and amount of biosorbent on biosorption removal capacity by doing experimental works were evaluated. The experimental data were analysed using the Langmuir, Freundlich, Temkin isotherms equations and Lagergran, Pseudo-second-order, Elovich kinetic equations. The biosorption of copper fitted well with the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model. In addition, thermodynamic parameters such as the entropy change, enthalpy change and Gibb's free energy change for both *Spirulina platensis* and dried active sludge were calculated.

Key Words: Biosorption, Cu^{+2} , dried activated sludge, *Spirulina platensis*.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, fikir ve tecrübeleri ile katkıda bulunan, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, enerjisinden feyz aldığım tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Güleda ENGİN'e yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım esnasında kendi iş yoğunluğunu unutup her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar deneyimlerinden ve bilgilerinden faydalandığım Arş. Gör. Dr. Mahir İNCE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ndeki çalışmalarım süresince bana her türlü destek ve imkanı sağlayan GYTE-Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER başkanlığında tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her safhasında yanımda olup sevgi ve desteklerini esirgemeyen değerli anne babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Varlığı ve sevgisi ile bana güç ve cesaret veren, fedakarlık yapmaktan hiçbir zaman çekinmeden yardım ve desteğini benden esirgemeyen, yaşam kaynağım, değerli eşim Sayın Orhan Uğur MÜFTÜOĞLU'na yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla
Burcu MÜFTÜOĞLU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. BİR KİRLETİCİ OLARAK BAKIR	4
2.1. Bakırın Kullanım Alanları ve Özellikleri	4
2.2. Bakırın Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	6
3. METAL GİDERİMİNDE BİYOSORPSİYON	8
3.1. Biyosorpsiyon Prosesleri	8
3.2. Biyosorpsiyonun Mekanizması	9
3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler	12
3.4. Termodinamik Parametreler	15
3.5. Biyosorpsiyon Dengesi	17
3.5.1. Langmuir İzotermi	18
3.5.2. Freundlich İzotermi	21
3.5.3. Temkin İzotermi	22
3.6. Biyosorpsiyon Kinetiği	23
3.6.1. Lagergren Kinetik Modeli	24
3.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	25
3.6.3. Elovich Kinetik Modeli	25
4. MATERYAL VE METOT	27
4.1. Biyokütle	27

4.1.1. Spirulina platensis	27
4.1.2. Kuru Aktif Çamur	28
4.2. Bakır Çözeltilisinin Hazırlanması	29
4.3. Deney Düzeneği	29
4.4. Deneysel İşlemler	30
4.4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	30
4.4.2. İzoterm Deneyleri	30
4.4.3. Kinetik Deneyleri	31
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	32
5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	32
5.1.1. pH	32
5.1.2. Sıcaklık	34
5.1.3. Biyosorbent Miktarı	36
5.1.4. Karıştırma Hızı	36
5.2. İzoterm Deneyleri	38
5.2.1. Langmuir İzotermi	39
5.2.2. Freundlich İzotermi	40
5.2.3. Temkin İzotermi	41
5.3. Kinetik Deneyleri	44
5.3.1. Lagergren Kinetik Modeli	45
5.3.2. Elovich Kinetik Modeli	47
5.3.3. Yalancı 2.Mertebeden Kinetik Modeli	48
5.4. Termodinamik Parametrelerin Hesapları	51
6. DEĞERLENDİRME	54
7. KAYNAKLAR	56
8. ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Birim

SKKY	: Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği	
AAS	: Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi	
K.H	: Karıştırma hızı	rpm
m	: Biyosorbent miktarı	mg, gr
V	: Solüsyonun hacmi	L
Q^0	: Adsorpsiyon kapasitesi	mg/g
b	: Adsorpsiyon enerjisi	L/mg
C_0	: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu	mg/L
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu	mg/L
q_e	: Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı	mg/g
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi	mg/g
n	: Freundlich izoterm sabiti	
a_T	: Toth sabiti	dm^3/g
K_{ad}	: Lagergen kinetik model hız sabiti	dk^{-1}
k	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti	g/mgdk.
α	: Elovich kinetik model başlangıç adsorpsiyon hız sabiti	mg/gdk.
β	: Elovich kinetik model desorpsiyon sabiti	g/mg
q_t	: t anında adsorplanan madde konsantrasyonu	mg/g
ΔG^0	: Standart serbest enerji değişimi	kJ/mol
ΔH^0	: Reaksiyonun entalpi değişimi	kJ/mol
ΔS^0	: Entropi değişimi	kJ/molK
R	: Standart gaz sabiti	J/Kmol
T	: Sıcaklık	$^{\circ}C, K$
K_c	: Adsorpsiyonun termodinamik eşitlik sabiti	
K_1	: Denge sabiti	
K_2	: Denge sabiti	
dk.	: Dakika	
R^2	: Korelasyon katsayısı	
R_L	: Ayırma faktörü	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi	20
3.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	22
4.1. Ham <i>Spirulina platensis</i>	28
4.2. Deneylerde Kullanılan <i>Spirulina platensis</i>	28
4.3. Aktif Çamur	29
4.4. Deneylerde Kullanılan Kuru Aktif Çamur	29
4.5. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzeneği	29
5.1. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine pH'nın Etkisi ($C_0=80$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, K.H=250 rpm, $m=0,1$ gr)	32
5.2. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi ($C_0=80$ mg/L, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orjinal), $m=0,1$ gr)	34
5.3. <i>Spirulina platensis</i> İçin Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Grafiği	35
5.4. Kuru Aktif Çamur İçin Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Grafiği	35
5.5. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Biyosorbent Miktarının Etkisi ($C_0=80$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orjinal))	36
5.6. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Karıştırma Hızının Etkisi ($C_0=80$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, pH=4,17 (Orjinal), $m=0,1$ gr)	37
5.7. Langmuir İzotermi ($T=25^\circ\text{C}$, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, $m=0,1$ gr)	39
5.8. Langmuir İzoterminin Doğrusal Gösterimi ($T=25^\circ\text{C}$, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, $m=0,1$ gr)	39
5.9. Freundlich İzotermi Sonuçları ($T=25^\circ\text{C}$, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, $m=0,1$ gr)	40
5.10. Temkin İzotermi Sonuçları ($T=25^\circ\text{C}$, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, $m=0,1$ gr)	41
5.11. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları ($C_0=40$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, K.H=250 rpm, pH=4,17(Orjinal), $m=0,1$ gr)	44

5.12.	Cu ⁺² Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları (C _o =80 mg/L T=25°C, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), m=0,1 gr)	44
5.13.	Cu ⁺² Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları (C _o =160 mg/L T=25°C, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), m=0,1 gr)	45
5.14.	Lagergren Kinetik Model (C _o =40 mg/L)	46
5.15.	Lagergren Kinetik Model (C _o =80 mg/L)	46
5.16.	Lagergren Kinetik Model (C _o =160 mg/L)	46
5.17.	Elovich Kinetik Model (C _o =40 mg/L)	47
5.18.	Elovich Kinetik Model (C _o =80 mg/L)	47
5.19.	Elovich Kinetik Model (C _o =160 mg/L)	48
5.20.	Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model (C _o =40 mg/L)	48
5.21.	Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model (C _o =80 mg/L)	49
5.22.	Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model (C _o =160 mg/L)	49
5.23.	Termodinamik Parametreler	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre Ülkemiz Suları İçin Belirlenen Bakır Desarj Limitleri	7
3.1. İzoterm Tipinin R_L Değerine Göre Değerlendirilmesi	21
5.1. Cu^{+2} Biyosorpsiyonu İçin Çalışma Şartları ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri	38
5.2. Kullanılan İzoterm Sabitlerinin Değerleri	42
5.3. Bakır İyonunun Biyosorpsiyonu İçin İzoterm Modellerinin Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	43
5.4. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri	50
5.5. Örnek Çalışmaların Kinetik Sabitleri	51
5.6. Termodinamik Parametre Hesapları	53

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Endüstriyel üretim prosesleri sonrasında yeni ürünler haline dönüşen ağır metallerin işlenmesi sırasında veya sonrasında prosesin türüne bağlı olarak farklı karakteristik özelliklere sahip atıksular oluşmaktadır. Endüstriyel atıksularda çok sık rastlanan ağır metal iyonları kurşun, civa, krom, kadmiyum, bakır, çinko, selenyum, demir ve nikel olarak sayılabilir.

Cu(II) kirliliğine sebep olan atıksular ise genel olarak bakır ile kaplama çalışmalarından, gümüş ve pirinç kaplama çalışmalarından, otomobil üretimi, boya ve mürekkep üretimi, madencilik endüstrisi ve lastik üretiminden kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıksularda mevcut ağır metaller; çevresel açıdan toksik etki yaratmakta, sulu ortamlarda biyolojik olarak ayrışmamakta ve besin zincirine katılan canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğilimi göstermektedir. Bu sebeple bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit unsuru haline gelen ağır metal iyonlarının endüstriyel atıksulardan giderimi ve geri kazanımı son yıllarda önemli bir çevresel öncelik olarak ortaya çıkmıştır.

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan klasik yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir. Bu klasik metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Ters osmoz ve membran teknolojileri pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmektedir. Klasik yöntemlerin kullanılması halinde fazla kimyasal gerekmekte ve enerji ihtiyacı artmaktadır, ayrıca toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşabilmektedir.

Bu nedenlerden dolayı metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Su ve atıksulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütlelerin

kullanılması var olan metotlara, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır. Bu sebeple bilimsel araştırmalar biyosorpsiyon ve diğer biyolojik arıtım yöntemleri ağırlıklı olarak devam etmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir.

Biyosorpsiyon yönteminde atıksu ve doğal sulardan metal iyonlarını adsorplamak için biyokütle olarak; bakteri, alg, maya ve mantar türü pek çok mikroorganizma kullanılabilir [Aksu et al., 2002; Kılıç ve ark., 2005]. Fitoplanktonların da deniz suyundan kadmiyum, bakır, çinko ve kurşun gibi ağır metalleri alıp, biriktirebilme kabiliyetleri yüksektir [Torres et al., 1998]. Bu türler biyosorpsiyon işleminde ölü veya canlı olarak kullanılabilirler. Canlı biyokütleyle nazaran ölü biyokütle kullanılmasının bazı avantajları vardır. Ölü hücreler uzun süre oda sıcaklığında saklanabilirler, metal toksisitesinden etkilenmezler ve nutriente ihtiyaç duymazlar.

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için kullanılan kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi gibi geleneksel metotlar dezavantajlarının yanı sıra yüksek miktarda katı atık oluşturmaktadırlar [Aksu, 2005; Pamukoğlu ve Kargı, 2007]. Bu yüzden araştırmacılar çalışmalarını atık çamur, yoğunlaştırılmış çamur ve ticari biyolojik işletmelerden kaynaklanan atık biyomaslar gibi biyolojik materyaller kullanarak, ağır metallerin doğrudan arıtımına yoğunlaştırmışlardır [Pamukoğlu ve Kargı, 2007]. Son yıllarda biyosorpsiyon yönteminde mikroorganizmalar ve aktif

çamur ile ağır metallerin arıtımı için birçok çalışma yapılmış ve yüksek ağır metal giderim verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada da kuru aktif çamur ve *Spirulina platensis* fitoplanktonu kullanılarak, biyosorpsiyon yöntemiyle sulardan Cu^{+2} metalinin giderimi amaçlanmıştır.

2. BİR KİRLETİCİ OLARAK BAKIR

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal dahildir [Kahvecioğlu ve ark., 2004].

Bakır, insanoğlu tarafından kullanılan madenler içerisinde, uygarlıkların biçimlendirilmesindeki rolü bakımından önde gelen birkaç madenden biridir. 18.yüzyıl sonu ve 19.yüzyıl başlarında Ampere, Faraday ve Ohm gibi bilim adamlarınca elektrik ve manyetizma alanında yapılan icat ve keşifler ile bakırdan imal edilen ürünler, sanayi devrimini hızlandırmış ve bakırı yeni bir çağa taşımıştır. Günümüzde bakır, modern teknolojinin pek çok alanında giderek önemi artan bir metaldir. Teknolojik gelişmeler, bakırın, gelecekte de vazgeçilmez metal olma özelliğini sürdüreceğini ve bakıra olan talebin artarak devam edeceğini göstermektedir [Tamzok, 2005].

2.1. Bakırın Kullanım Alanları ve Özellikleri

Geçmişte bakırın yumuşaklığından, sağlamlığından ve işlenebilirliğinden faydalanılarak çeşitli yerlerde kullanıldığı bilinmektedir. Zamanımızdaki kullanıma alanları ise daha çok, bakırın sonradan öğrenilen özelliklerine dayanmaktadır [Özmerih ve ark., 1974]. Kimyasal, fiziksel ve estetik özellikleri, bakıra, endüstride ve ileri teknoloji uygulamaları alanında çok geniş bir kullanım sahası yaratmaktadır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile maddeden çekilebilme ve dövülebilme özelliklerine sahip olan bakır, aynı zamanda paslanma ve aşınmaya karşı da dirençlidir. Bakırın bir başka özelliği ise, tüm diğer metaller arasında geri kazanımı en fazla olan metal olmasıdır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır. İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür [Tamzok, 2005].

Günümüzde bakır sahip olduğu bu özellikler nedeniyle geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bakırın en temel kullanım alanları; elektrik ve ısı üretim ve iletim endüstrisi, elektronik ve iletişim sektörleri, inşaat sektörü, ulaşım sektörü ve makina-teçhizat imalat sanayidir [Tamzok, 2005].

Diğer bir ürün çeşidi olan bakır tuzları endüstride çeşitli alanlarda, özellikle ziraatta çok aranan bir üründür. Bakır metali uzun süre atmosfer etkisinde kalırsa yüzeyde bir çift tuz tabakası oluşur ve bu tuzlar dayanıklı, koruyucu bir zarf yaratırlar. Bakır bileşiklerinden özellikle, bakır sülfat (göztaşı) bağcılıkta mikroorganizmaları yok etmekte kullanılır. Son zamanlarda bu amaç için bakır sülfatın yerini oksitli bakır klorür almaktadır. Bakır boyası (kırmızı bakır oksit) gemi tabanlarında yosun tutmasına karşı sürülür. Ayrıca bakır bileşikleri, suni ipek yapımında, seramik, sır ve cam endüstrisinde, tıpta ve kaplama alanında geniş kullanım alanları bulunmuştur. Bakırın kimyasal dayanıklılığı ve görünümü, onun birçok inşaat ve dekorasyon malzemelerinde, gemi gövdelerinin kaplanmasında, binaların duvarlarında, aranan bir madde haline getirmiştir. Ayrıca bakırın özellikleri birçok pano, vazo ve saksı gibi malzemelerde kullanılmasını sağlamaktadır. Yüksek erime derecesine sahip olan bakır metali, kazan, tava ve diğer mutfak kapları ile fabrikaların destilasyon, ısıtma ve soğutma tesisleri ile bunların boru donatımında geniş çapta kullanılma olanağı bulmaktadır. Bunlardan başka bakır metali; ispirto, bira sirke, yağ ve şeker endüstrisinde kullanılmaktadır [Özmerih ve ark., 1974].

Bakır ağır metali tüm bu kullanım alanları ve hızla gelişen teknolojik faaliyetler sayesinde topraktan üretime taşınarak insanoğlunun yaşamına önemli katkıda bulunmaktadır. Ayrıca ekolojik sistemdeki döngülerde bir denge unsuru olarak kendilerine yer bulmakta, yeryüzünde var olan canlıların metabolik faaliyetleri açısından da önem arz etmektedirler. Fakat tüm bu avantajlarının yanı sıra farklı karakteristik özelliklere sahip atıksularıda meydana getirmektedirler. Bakırlı atıksular çeşitli arıtma yöntemleri kullanılarak arıtılmaktadır. Klasik yöntemlere göre daha avantajlı olmaları sebebiyle biyolojik arıtma teknikleri ile giderilmeleride yaygın hale gelmektedir.

2.2. Bakırın Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Günümüzde çevrenin korunması giderek artan sosyal ve ekonomik öneme sahiptir. Özellikle, ağır metallerin oluşturdukları kirlilik çevre ve insan sağlığı için toksik etkiler oluşturmaktadır. Endüstrilerin çeşitli proseslerinde metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla atıksulardaki ağır metallerin giderilmesi halk sağlığı için büyük önem taşımaktadır [İleri ve Çark, 2006].

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir [Kahvecioğlu ve ark., 2004].

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu, üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1’i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısmı çöker. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 ile 50 ng/m³ iken endüstriyel kirlenmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L’dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16–5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2-740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirlenmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir [Kartal ve ark., 2004].

Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvanlar, bitkiler ve insanlar üzerinde etkin olurlar. Bunun sonucunda da tüm canlılar üzerinde olumsuz etkiler doğururlar. İnsanlarda akut bakır zehirlenmeleri gözlenebilir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamamanın artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı akut bakır zehirlenmeleri ciddi karaciger hastalıklarına, böbrek rahatsızlıklarına, koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir [Kahvecioğlu ve ark., 2004].

31 Aralık 2004 tarihinde 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (S.K.K.Y.) ile ülkemiz suları ve bazı endüstrilerin çıkış suları için belirlenen bakır standartlarına ilişkin değerler ise Çizelge 1.1’de görülmektedir [S.K.K.Y, 2004].

Çizelge 2.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne Göre Ülkemiz Suları İçin Belirlenen Bakır Desarj Limitleri.

Su Kaynakları / Endüstri	Standart Değerler (Bakır)
I. kalite kıta içi su kaynakları	20 µg/L
II. kalite kıta içi su kaynakları	50 µg/L
III. kalite kıta içi su kaynakları	200 µg/L
IV. kalite kıta içi su kaynakları	>200 µg/L
Deniz suları	0,01 mg/L
Maden sanayii	5 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Petrol sanayii (Hidrokarbon üretim tesisleri)	1 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Metal sanayii (Metal işleme)	3 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Metal sanayii (Galvanizleme)	2 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Kimya sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon üretim tesisleri)	1 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Taşıt fabrikaları	0,3 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Organize sanayi bölgesi atıksuları	3 mg/L (2 saatlik kompozit numune)
Atıksu arıtma tesisleri	2 mg/L

3. METAL GİDERİMİNDE BİYOSORPSİYON

3.1. Biyosorpsiyon Prosesleri

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorbent denilmektedir. Adsorpsiyon sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Çevre mühendisleri genellikle bir sıvı ile bir katı arasındaki arakesit tipi ile ilgilenirler [Aksoy, 2007].

Son yıllarda ise atıksulardan metalleri uzaklaştırmayı içeren yeni teknolojiler için yapılan araştırmalar biyosorpsiyona dikkat çekmektedir. Biyosorpsiyon sadece çözeltilerden metalleri uzaklaştırmak için değil, değerli metallerin geri kazanılması için de kullanılan bir yöntemdir [Çubukçu, 1998]. Metal iyonlarının sulu çözeltilerden mikroorganizmalar ile tutulmasına biyosorpsiyon denir. Su ve atıksulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütleler kullanılır [Aslan et al., 2007]. Biyosorpsiyon, bir çözelti veya sıvı ortamından giderilmek istenen hedef kirleticinin cansız biyokütle ile pasif olarak alıkoyulmasına dayanan bir prosestir [Volesky, 2003]. Mikroorganizmaların geniş ve uygun yüzeyleri çözeltiden ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyetine sahiptir [Kılıç ve ark., 2005]. Biyokütle yüzeyinde var olan farklı aktif grup türlerinin çoğunun bir kimyasal madde veya iyon ile kimyasal olarak bağlanma eğilimi gösterdiği biyokütle, bu iyonları çözeltiden alan ve katı biyokütle üzerine bağlayan kompleks bir maddedir. Bu yolla gerçekleşen bir biyokütle-iyon etkileşimi sonucu biyokütle, çözeltiden alınan ve ayrılan kirletici maddelerce zenginleştirilmiş hale gelir. Biyosorpsiyon kullanılan değişik tipteki biyomateriyallerden veya biyokütlelerden türetilen katı faza bağlı özel bir sorpsiyon türü olarak gösterilir [Volesky, 2003].

İlk kez gazlar için 1773 yılında C.W. Scheele ve çözeltiler için 1785 yılında Lowitz tarafından incelenen adsorpsiyon, şu an birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal proseste önemli bir olay olarak kabul edilmektedir. Katılar üzerine sorpsiyon (özellikle aktif karbon sorpsiyonu) içme sularının ve atık suların kirleticilerden arındırılması için oldukça sık kullanılan bir uygulama haline gelmiştir [Volesky, 2003].

Toksik ağır metal kirliliklerinin giderimi için kullanılan konvansiyonel arıtma teknolojilerine bir alternatif olarak uygulanmaya ve araştırılmaya başlanan biyosorpsiyon prosesleri bu teknolojiler üzerinde sağladığı avantajlardan dolayı son yıllarda giderek önem kazanmaya başlamıştır. Biyosorpsiyon prosesleri genel olarak proseste kullanılan biyomateryalin tekrar kullanılabilir olması, düşük işletim maliyeti, kısa işletim süresi, spesifik metaller açısından geliştirilmiş seçicilik, çıkış sularındaki zehirlilik etkisine bakılmaksızın sağlanan giderim ve toksik olabilen ikincil kirleticilerin üretilmemesi yönünden avantajlar sağlamaktadır [Srinath et al., 2002; Mungasavalli et al., 2007; Yazıcı, 2007].

Ağır metallerin giderimi için gerçekleştirilmiş olan biyosorpsiyon çalışmaları incelendiğinde kuru aktif çamur [Gonzalez, 2007; Aksu, 2001], aktif karbon [Di Natale et al., 2007], işlenmiş alg [Ma et al., 2008], kahverengi alg [Blazquez et al., 2008; Andres, 2008], şeker kamışı posası [Liao et al., 2008], palamut meşesi [Nuhoğlu ve Malkoç, 2006], mantar [Preetha and Viruthagiri, 2007], bakteri [Sar et al., 1999], maya [Volesky et al., 1993], uçucu kül [Bayat, 2002] gibi farklı türde birçok biyosorbentin kullanıldığı gözlenmiştir.

3.2. Biyosorpsiyonun Mekanizması

Genel olarak bir çözeltilen metalin biyokütle ile uzaklaştırılması biyosorpsiyon olarak adlandırılır [İleri, 2000]. Biyosorpsiyon veya biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. Hücre yüzeyinde gerçekleşen

giderim olayının mekanizması hücre metabolizmasından bağımsızdır. Bu prosesin giderim mekanizmaları metal ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanır [Kadukova and Vircikova, 2004]. Biyosorpsiyon işlemi, metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma/floklaşma) proseslerinin ve fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikro çökeltme proseslerinin birleştirilmiş bir yöntemi olarak düşünülebilir [Göksungur et al., 2003]. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Ayrıca metal iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları bu gruplar ile fiziksel ve/veya kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler [Kadukova and Vircikova, 2004].

Biyosorpsiyonda, adsorbent ile hareket eden adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilir. Buna göre adsorpsiyon olayı, kimyasal veya fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında van der Waals etkileşimleri şeklinde zayıf etkileşimler söz konusu ise bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. Eğer adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık artışı ile azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile artar. Fiziksel adsorpsiyon bir veya birden fazla tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olur. Adsorpsiyon olayı hem katı hem de sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları incelenmektedir [Erdik ve Sarıkaya, 1984].

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Kirletici maddelerin, çözeltiden adsorbentler tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına;

ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya *film difüzyonu* denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise *gözenek (partikül) difüzyonu* denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir [Koby, 2006; Engin, 2008].

Eğer biyokütlenin bulunduğu faz hareketsiz ise birinci basamak en yavaş ve biyosorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer sıvı hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için biyosorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek biyosorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyici olmaktadır [Chu and Chen, 2002; Başbüyük and Forster, 2003; Keskinhan et al., 2003]. İkinci basamak biyosorpsiyonun ilk birkaç dakikasında ve üçüncü basamak ise prosesin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için biyosorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğu söylenebilir [Başbüyük and Forster, 2003]. Biyokütle ile ağır metallerin giderilmesi genellikle üç kategoride sınıflandırılır: (i) hücre yüzeyine bağlanma, (ii) hücre içi birikim ve (iii) hücre dışı birikim. Metabolizmadan bağımsız olarak, hücre yüzeyine bağlanma olayı hem canlı hem de cansız mikroorganizmalarda meydana gelebilirken, metallerin hücre içinde ve hücre dışında birikim olayı genellikle enerji gerektiren proseslerdir ve bu yüzden sadece canlı hücrelerde meydana gelebilirler [Gadd, 1990; Macaskie, 1990; Volesky, 1990; Sağ and Kutsal, 2000; İlhan et al., 2004]. Cansız mikrobiyal biyoküteller canlı biyoküteller ile karşılaştırıldıklarında, canlı biyokütellerde metabolizma boyunca üretilen rekabetçi protonların cansız biyoküteller için söz konusu olmamasından dolayı metal iyonlarının giderimi açısından canlı biyoküteller daha iyi bir eğilim sergilediği ortaya konmuştur [İlhan et al., 2004]. Fakat canlı biyokütleye nazaran ölü biyokütle kullanılmasının bazı avantajları vardır. Ölü hücreler; uzun süre oda sıcaklığında saklanabilirler, metal toksisitesinden etkilenmezler ve nutriente ihtiyaç duymazlar.

3.3. Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Biyosorpsiyon proseslerinde biyokütleyle bağlanan metal iyonunun miktarının yalnız biyokütle türüne değil metal iyonu türüne ek olarak konsantrasyon, sıcaklık, çözelti pH'ı gibi fizikokimyasal faktörlerde bağlı olduğu belirtilmiştir [Volesky, 2003].

Başlangıç ağır metal konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmalarda genel bir kural olarak, sabit bir biyokütle miktarında artan ağır metal konsantrasyonu ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir [Akar and Tunalı, 2006; Mukhopadhyay et al., 2007]. Bunun yanı sıra artan başlangıç ağır metal konsantrasyonunun, biyosorpsiyon veriminde azalmaya sebep olduğuda görülmektedir. Dursun (2006) bu durumu, düşük konsantrasyonlar da başlangıç metal iyonu miktarının uygun sorpsiyon bölgelerine oranının düşük olması nedeniyle yüksek biyosorpsiyon verimi elde edildiği, bunun aksine yüksek konsantrasyonlarda ise uygun bağlanma bölgelerinin sayısının azalması ve bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle düşük biyosorpsiyon verimi elde edildiği şeklinde ifade etmiştir.

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etki etmektedir [Koby, 2006]. Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Bazı endotermik adsorpsiyonlardan bahsedilmiş olsa da çoğu adsorpsiyon işlemleri ekzotermik proseslerdir [Aslan et al., 2007]. Biyosorpsiyon prosesi, enerjiye bağlı olmayan mekanizmalarda daha çok fiziko-kimyasal (elektrostatik güçlerle) olarak gerçekleştiğinden sıcaklıktan daha az etkilenir [Zoubous et al., 2004].

Cu(II)'nin biyosorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalarda bazı türlerde sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesini etkilediği, bazı türlerde ise hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Iqbal ve arkadaşları (2004) *Phanerochaete chrysosporium* biyokütlesiyle 10-50 °C sıcaklık aralığında Cu(II) alımında önemli bir değişimin

olmadığını gözlemlemişlerdir. Liu ve arkadaşları ise (2004) *Thiobacillus thiooxidans* ile yaptıkları çalışmada 30 °C ve 40 °C’de sırasıyla 3236 ve 3984 mgCu(II)/ghücre birikimi sağlamışlardır. Bu çalışmada, maksimum Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği görülmüştür. Ancak giriş Cu(II) konsantrasyonlarının düşük olduğu durumlarda, yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. *Thuja orientalis* biyokütlesiyle yapılan çalışmada da 40-70 °C sıcaklık aralığında sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Çözeltinin sıcaklığı arttıkça partiküllerin kinetik enerjisinin arttığı ve dolayısıyla partiküller ile adsorbent arasındaki çarpışma frekanslarının artarak Cu(II) iyonları elektrostatik olarak adsorbent yüzeyine adsorbe olduğu belirtilmektedir [Nuhoğlu and Oğuz, 2003]. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızı artmış, 25 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı azalmıştır. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı etki gösterir [Özer ve Özer, 1998]. Preetha ve Viruthagiri (2007) *Rhizopus arrhizus* ile yaptığı bakır giderimi çalışmasında 37 °C altında yüksek giderim elde etmiş fakat 37°C’e üzerindeki yüksek sıcaklıklarda hücre duvarının hasar gördüğünü gözlemlemişlerdir.

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH’sı da çok önemli bir etken olup bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH’sından etkilenmektedir [Koby, 2006]. Metal alımının pH’a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilgilidir. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH’larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Metal alımı ve pH arasındaki ilişki bakteriyel hücre duvarındaki çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. Düşük pH’larda hücre yüzey yükü pozitif ve H_3O^+ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir [Aksoy,

2007]. Karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligandların iyonik hali metal katyonlarının biyokütleyle bağlanmasını hızlandırır. Iqbal ve Edyvean (2004) *Phanerochaete chrysosporium* türleri ile yaptıkları çalışmada pH'ın artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. pH 2'de adsorpsiyon bölgesinde metal katyonları ile protonların etkileşmesi nedeniyle biyosorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirtilmiştir. Liu ve arkadaşları (2004) pH'ın artışıyla *Thiobacillus thiooxidans*'ın biyosorpsiyon kapasitelerinin arttığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada maksimum Cu(II) alımı pH 5'te gerçekleşmiştir. Aslan ve arkadaşları (2007) *Aspergillus niger* biyokütlesi ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(II) biyosorpsiyonunu incelediği çalışmasında pH 3'ün altında H_3O^+ iyonlarıyla katyon etkileşimleri sonucunda Cu(II)'nin alımının çok az olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ağır metal biyosorpsiyonuna etki eden diğer bir faktör ise prosesin gerçekleştiği ortamdaki karıştırma hızıdır. Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonunu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlandıran etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar [Koby, 2006]. Ahmad ve arkadaşları (2005) sentetik kauçuk ham maddesi tozu üzerine palmye yağı adsorpsiyonunu incelediği çalışmasında karıştırma hızının artması ile yağ adsorpsiyon hızının ve yağ gideriminin arttığını belirtmiştir. Karıştırma hızının artması ile adsorpsiyon hızını yavaşlatan yüzey film kalınlığında azalma meydana geldiğini ve böylelikle yağın partikül yüzeyine daha kolay ulaştığını ifade etmiştir.

Biyosorpsiyon proseslerine etki eden diğer önemli faktörlerden bir tanesi de biyokütle miktarıdır. Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç metal konsantrasyonunda biyosorpsiyon proseslerinin gerçekleştiği çözelti ortamındaki biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu sabit iken çözeltide kalan iyon konsantrasyonunun azalması ve biyokütle miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [Yazıcı, 2007.]

3.4. Termodinamik Parametreler

Termodinamik, fiziksel ve kimyasal prosesler sırasındaki enerji değişikliklerini inceleyen bilim dalıdır.

Termodinamik parametrelerden, biyosorpsiyona ait standart Gibbs serbest enerji ΔG° , standart entalpi ΔH° ve standart entropi ΔS° şeklinde gösterilir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi veya Gibbs serbest enerjisi negatif işaretli olur. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir [Acemioğlu and Alma, 2001; Acemioğlu et al., 2004; Kertmen, 2006].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad 3.1$$

Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji (ΔG°) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir [Koby, 2006].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad 3.2$$

Burada;

ΔG° : Standart serbest enerji değişimi kJ/mol,

R : Standart gaz sabiti, 8.314 J/Kmol = 1.99 cal/Kmol,

T : Sıcaklık K ($^\circ\text{C}+273$),

K_c : Adsorpsiyonun termodinamik eşitlik sabitidir.

Biyosorpsiyonun termodinamik eşitlik sabiti olan K_c , $\ln(q_e/C_e)$ 'nin q_e 'ye karşı grafiğinin çizilmesi ile elde edilebilir. Grafiğin kesim noktası K_c değerini vermektedir [Torresdey et al., 2006]. Eşitlik sabiti;

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad 3.3$$

şeklinde tanımlanır [Torresdey et al., 2006; Tüzen et al., 2007].

Standart entalpi ΔH° ve standart entropi ΔS° değerleri reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki incelenerek, aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir [Engin, 2008; Abburi et al., 2009].

$$-RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 3.4$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad 3.5$$

Bu bağıntıya göre farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti $\ln(K_c)$ değerlerine karşı $(1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° , kesim noktasından ise ΔS° belirlenebilir [Şengil and Özacar, 2008; Abburi et al., 2009].

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir [Koby, 2006].

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad 3.6$$

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

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad 3.7$$

Bu denklemde de;

K_1 : Denge sabiti,

K_2 : Denge sabiti,

R : Standart gaz sabiti, $8.314 \text{ J/Kmol} = 1.99 \text{ cal/Kmol}$,

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

T_2 : Sıcaklık K ($^{\circ}\text{C}+273$).

Bu bağıntıya göre farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti $\ln(K_{c1}/K_{c2})$ değerlerine karşı $(1/T_2-1/T_1)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° belirlenebilir [Koby, 2006].

Gibbs enerjisinin negatif olması biyosorpsiyonun istemli (spontane), pozitif olması biyosorpsiyonun istemsiz, sıfıra eşit olması ise biyosorpsiyonun dengede olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon entalpi ΔH° değerinin negatif olması biyosorpsiyonun ekzotermik olduğuna yani ısı verdiği, pozitif olması ise endotermik olduğuna yani ısı aldığına işaret etmektedir. [Kertmen, 2006; Engin 2008]. Biyosorpsiyon entropisi ΔS° 'nin ise genellikle pozitif olması, biyomas ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin neticesi olarak bazı yapısal değişimin olabileceğine işaret etmektedir [Kertmen, 2006].

3.5. Biyosorpsiyon dengesi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır [Koby, 2006]. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır [Aksoy, 2007].

Sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılır.

$$q_e m = V(C_o - C_e) \quad 3.8$$

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

m : Kullanılan adsorbanın miktarı (g),

V : Solüsyonun hacmi (L),

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

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

Sabit sıcaklıkta, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (q_e) ile çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun arıtımında ekonomik olup olmayacağı, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarı ve adsorbentin ömrünü tahmin etmede de kullanılır [Koby, 2006].

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticiler için adsorpsiyon davranışlarının tanımlanmasında kullanılır. Bu nedenle bilim adamları tarafından çok sayıda izoterm modelleri ileri sürülmüştür. İleri sürülen modellerden en sık kullanılanı Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleridir [Kertmen, 2006].

3.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları tarafından tek tabakalı olarak tutulduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşimin olmadığı kabulüne dayanmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon doygunluğa ulaşır ve daha fazla meydana gelmez. Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplayacağı

kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır. Bu izoterme göre adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [Kılıç, 2004].

Langmuir'in bu izotermi oluştururken kabul ettiği varsayımlar şu şekilde belirtilmiştir [Kılıç, 2004].

- Adsorplayan materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan büyük olamaz.

Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Langmuir izotermini ifade eden denklem aşağıdaki şekilde gösterilebilir [Koby, 2006; Engin, 2008; Işık, 2008].

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e} \quad 3.9$$

Bu ifade lineerize edildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

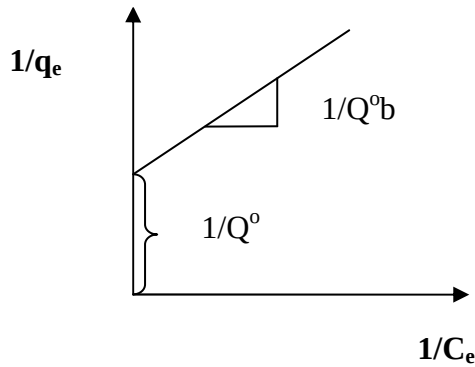
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{Q^0 b} \cdot \frac{1}{C_e} \quad 3.10$$

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

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

b : Adsorpsiyon enerjisi (L/mg),

Q^0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).



Şekil 3.1. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi [Koby, 2006; Engin, 2008; Işık, 2008].

Lineer regresyon analizine göre $1/q_e$ degerinin $1/C_e$ degerine karşı çizilmesi ile oluşturulan grafikteki doğrunun eğimi $1/Q^0 b$ değerini ve doğrunun kesim noktası ise $1/Q^0$ değerlerini vermektedir.

Hall ve arkadaşları (1966) Langmuir modelinin uygulanmasında b değerine göre hesaplanan ve ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresini ortaya atmışlardır. Hesaplanan R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği hakkında önemli bilgiler elde edilebileceğini göstermişlerdir. R_L değerinin hesaplanması için aşağıda belirtilen denklem kullanılmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad 3.11$$

b : Adsorpsiyon enerjisi(L/mg),

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L).

Hesaplanan R_L değerlerine göre adsorpsiyonun uygun bir izoterm olup olmadığını belirlemek için Çizelge 3.1’de belirtilen kriterler aranmalıdır [Bayat, 2002; Başbüyük and Forster, 2003; Ho and Wang, 2004].

Çizelge 3.1. İzoterm Tipinin R_L Değerine Göre Değerlendirilmesi.

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3.5.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich tarafından 1907’de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [Aksoy, 2007].

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan b ’nin, yüzey örtüsü q_e ’nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [Sağ, 1993]. Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve şu denklemlle ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 3.12$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 3.13$$

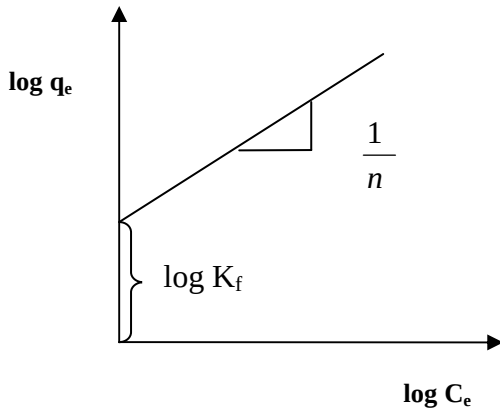
şeklindeki ifade elde edilir. Burada;

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

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

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

n : Materyalin heterojenitesi ile değişen biyosorpsiyon yoğunluğu ile ilgili ampirik bir parametredir [Abburi et al., 2009].



Şekil 3.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi.

Bu eşitlikle lineer regresyon analizine göre $\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi $1/n$ değerini ve doğrunun y eksenini kesim noktası da $\log K_f$ değerlerini vermektedir. $1/n$ değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında yer alır. $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir [Yazıcı, 2007].

3.5.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izotermidir [Temkin and Pyzhev, 1940].

Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir [Koby, 2006].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(a_T C_e) \quad 3.14$$

Bu eşitlik lineerleştirilir ve bu eşitlikte $\frac{(RT)}{b} = (K_T)$ şeklinde tanımlanırsa,

3.15 nolu eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad 3.15$$

Bu eşitlikte;

R : Gaz sabiti (J/molK),

T : Sıcaklık (K),

a_T : Toth sabiti (dm³/g)'dir.

Deneyisel adsorpsiyon verileri bu eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir [Koby, 2006].

3.6. Biyosorpsiyon Kinetiği

Kesikli işletim şartları altında yürütülen biyosorpsiyon proseslerinin kinetiğinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalara yönelik gerçek boyuttaki sistemlerin dizaynı açısından önemlidir [Ho and McKay, 1998]. Kinetikler kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar. Sorpsiyon prosesinin doğası adsorbent sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sistem şartlarına bağlıdır. Katı/sıvı karışımlarında gerçekleşen prosesleri açıklamak için yaygın olarak kullanılan kinetik

ifadeleri Pseudo I. Derece (Lagergren modeli) ve Pseudo II. Derece (Ho modeli) kinetik modelleridir [Ho and McKay, 1998; Fu and Viraraghavan, 2000; Prasanna Kumar et al., 2006; Vasanth Kumar, 2006].

Bu çalışmada Lagergren amprik kinetik modeli, Yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modelleri üzerinde çalışılmıştır.

3.6.1. Lagergren Kinetik Modeli

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad 3.16$$

3.16 eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse 3.17 eşitliği elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303} t \quad 3.17$$

Bu eşitlikte,

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

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

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

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

3.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad 3.18$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad 3.19$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 3.20$$

Bu eşitlikte;

k : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g/mgdk),

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

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g) [Ho and Mckay, 1998].

Eşitlik 3.20'e göre $(t/q_t) - t$ grafiğe geçirilirse k değeri elde edilir.

3.6.3. Elovich Kinetik Modeli

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

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad 3.21$$

Bu eşitlikte;

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

β : Desorpsiyon sabiti (g/mg),

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

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad 3.22$$

Eşitlik 3.22'e göre (q_t)-ln(t)'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır [Low, 1960].

4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Biyokütle

Biyolojik adsorbentler ile adsorpsiyon (biyosorpsiyon), ucuz adsorpsiyon materyallerinin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup sulu çözeltilerden Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Se gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Çoğu biyolojik materyaller ağır metalleri bağlamasına rağmen, bunlardan sadece yeteri kadar yüksek metal bağlama kapasitesi ve ağır metaller için seçiciliği olanlar geniş uygulama alanı bulmaktadır. Adsorpsiyon alanında esas olan pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan biyomateryallerin seçilmesidir. Bu konuda birçok araştırma yapılmıştır. Akça ağaç talaşı (kayın ağacı talaşı uçucu kül ve küspe), kurutulmuş aktif çamur, küspe, badem kabuğundan elde edilen aktif karbon, doğal zeolitler ve hayvan kemikleri gibi maddelerin ağır metal gideriminde başarı ile kullanıldığı kaydedilmiştir [Nuhoğlu ve Malkoç, 2006].

Bu çalışmada biyosorpsiyon deneylerinde materyal olarak *Spirulina platensis* fitoplanktonu ve kuru aktif çamur kullanılmıştır.

4.1.1. *Spirulina platensis*

Mikroalgler protein, yağ asitleri, vitaminler, mineraller, pigmentler ve daha pek çok değerli hücresel metabolitler bakımından zengin bir içeriğe sahip olmaları nedeniyle son yıllarda üzerinde en çok çalışılan organizmalardan biri durumuna gelmiştir [Kılıç, 2006].

Mikroalgal biyoteknoloji kapsamında sıklıkla kullanılan türlerden ve Mavi-yeşil alglerden olan *Spirulina platensis*'in üretimi son yıllarda ülkemizde de başarıyla gerçekleştirilmektedir [Kılıç, 2006].

Spirulina platensis içerdği yüksek miktarda protein, pigmentler ve GLA (gamma linolenik asit) gibi ürünler bakımından öneme sahip olan bir siyanobakteri türüdür [Cirik, 1989, Chen et al., 1996; Kılıç, 2006]. Bu özelliklerinden ötürü *Spirulina Platensis*'in bir besin desteği olarak ticari yığın kültürleri 1970'lerin sonunda başlamıştır [Ciferri, 1983]. Yüksek protein içeriğinden dolayı insanlar için bir besin desteği olarak kullanımının yanında, hayvan yemi olarak aquakültürde ve kanatlı hayvan endüstrisinde yoğun şekilde kullanımı mevcuttur [Belay et al., 1996; Wikdors and Ohno, 2001].

Deneylerde kullanılan *Spirulina platensis* mikrop planktonu İzmir ilinden temin edilmiştir. *Spirulina platensis* dış havuzlarda yetiştirildikten sonra plankton beziyle süzülerek hasatları yapılmıştır. *Spirulina platensis* etüvde 40 °C sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 4.1. Ham *Spirulina platensis*.



Şekil 4.2. Deneylerde Kullanılan *Spirulina platensis*.

4.1.2. Kuru Aktif Çamur

Deneylerde kullanılan kuru aktif çamur Tuzla İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Aktif Çamur Ünitesi'nden temin edilen aktif çamur kullanılarak üretilmiştir. Aktif çamur folkon tüplerine alınarak 7000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra üst sıvısı atılmıştır. Daha sonra distile su ile yıkanarak tekrar 7000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Üst sıvısı tekrar atılan çamur ikinci defa saf su ile yıkanarak son olarak 7000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Üst sıvısı tekrar alınan çamur 60 °C'de, 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan aktif çamur deneylerde kullanılmak üzere havanda dövüldükten sonra 60 Mesh'lik elekten geçirilmiştir.



Şekil 4.3. Aktif Çamur.



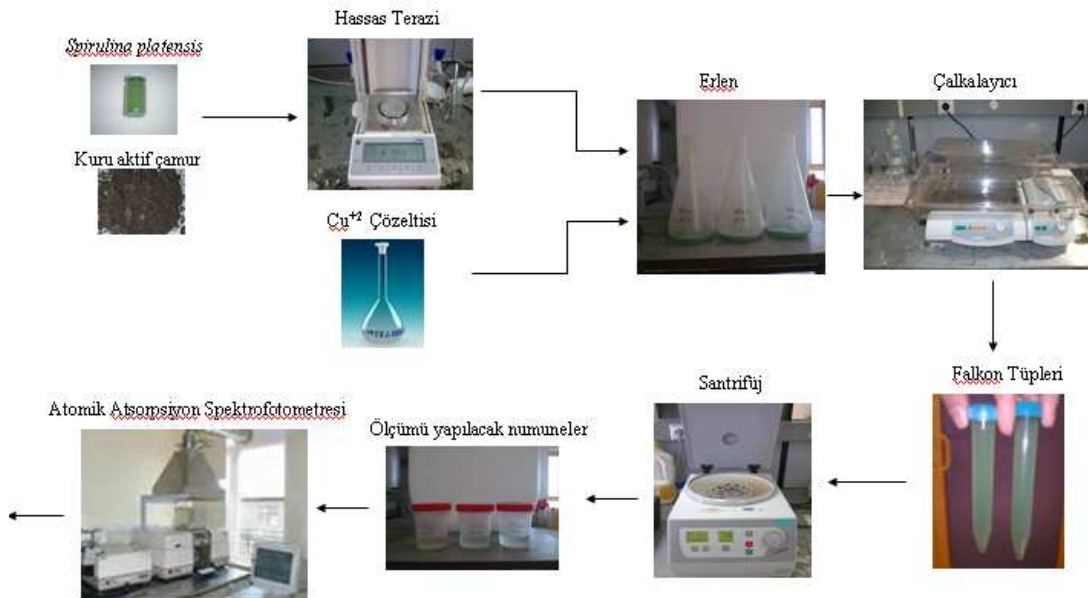
Şekil 4.4. Deneylerde Kullanılan Kuru Aktif Çamur.

4.2. Bakır Çözeltisinin Hazırlanması

Stok Cu^{+2} çözeltileri bakır sülfatın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) saf su içerisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır.

4.3. Deney Düzenegi

Tez çalışması süresince kullanılan malzeme ve cihazlardan oluşan deney düzenegi Şekil 4.5’de basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzenegi.

4.4. Deneysel İşlemler

4.4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde *Spirulina platensis* ve kuru aktif çamur ile biyosorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık, başlangıç biyosorbent miktarı, karıştırma hızı değişimi gibi faktörler yapılan deneysel çalışmalarla incelenmiştir.

Çalkalayıcı deneyleri Heidolph Unimax x 1010 marka çalkalayıcı kullanılarak, 100 mL hacmindeki erlenlere, 80 mg/L konsantrasyonunda Cu^{+2} iyonları içeren çözeltiden 50 mL konularak gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre giderim verimine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Hazırlanan numunelerin pH'ları en iyi Cu^{+2} giderim veriminin elde edileceği pH değerini bulmak amacıyla 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlerine getirilmiştir. En iyi giderim veriminin elde edileceği sıcaklığın belirlenmesi için ise hazırlanan numuneler 25, 30, 35 ve 40 °C'e olmak üzere dört farklı sıcaklıkta çalkalanmıştır. Biyosorbent miktarları 0,05, 0,1 ve 0,2 gr olmak üzere değiştirilerek Cu^{+2} giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi için numuneler 150, 200, 250, 300 rpm karıştırma hızlarında 240 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama işleminin ardından numuneler santrifüjde 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemine tabi tutulan numuneler kaba filtre kağıdından süzölmüştür. Kalan süzöntü kullanılarak Perkin Elmer marka atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. İzoterm Deneyleri

100 mL hacmindeki erlenlere, 80 mg/L konsantrasyonunda Cu^{+2} iyonları içeren çözeltiden 50 mL konulmuş ve 0,1 gr *Spirulina platensis* ve Kuru aktif çamur hassas terazide tartıldıktan sonra her birinin üzerine ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C, orijinal pH (4,17) ve 250 rpm karıştırma hızında, 240 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama

sürelerinin sonunda numuneler santrifüjde 5000 rpm’de 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjden alınan numuneler kaba filtre kağıdından süzölmüştür. Kalan süzöntü kullanılarak Perkin Elmer marka atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) ölçömler gerçekleştirilmiştir.

4.4.3. Kinetik Deneyleri

100 mL hacmindeki erlenlere, 80 mg/L konsantrasyonunda Cu^{+2} iyonları içeren çözeltiden 50 mL konulmuş ve 0,1 gr *Spirulina platensis* ve Kuru aktif çamur hassas terazide tartıldıktan sonra her birinin üzerine ilave edilerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 °C, orijinal pH (4,17) ve 250 rpm karıştırma hızında, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 ve 480 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama sürelerinin sonunda numuneler santrifüjde 5000 rpm’de 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjden alınan numuneler kaba filtre kağıdından süzölmüştür. Kalan süzöntü kullanılarak Perkin Elmer marka atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) ölçömler gerçekleştirilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

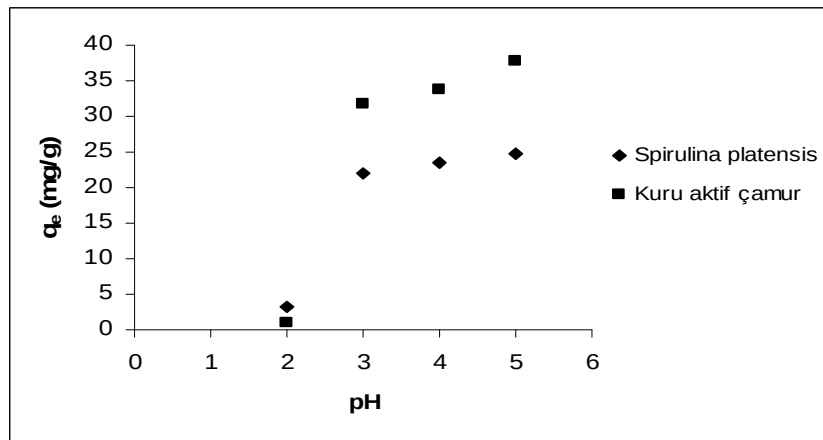
Bu bölümde Cu^{+2} biyosorpsiyonunu etkileyen faktörlerin incelenmesi, izoterm çalışmalarının ve yürütülmüş olan kinetik çalışmalarının sonuçları sunulmuştur.

5.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

5.1.1. pH

Çözelti pH'ının metal iyonlarının çözünürlüğünü ve biyokütlenin hücre duvarının fonksiyonel grupları üzerindeki zıt iyonların konsantrasyonunu etkilediği iyi bilinmektedir. Bu yüzden pH, metal iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunda önemli bir parametredir [Al-Rub et al., 2004; Iyer et al., 2004; Özdemir et al., 2004; Sheng et al., 2004; Gong et al., 2005]. Bu durum diğer bir ifadeyle H^+ iyonun çözeltideki metal iyonlarının çözünabilirliğini etkilemesi, biyosorbentin aktif bağlanma bölgelerinde bulunan pozitif yüklü iyonlarla yer değiştirmesi ve reaksiyon boyunca adsorbatın iyonlaşma derecesini etkilemesi şeklinde açıklanmıştır [Nomanbhay and Palanisamy, 2005; Al-Qodah, 2006].

Yapılan bu çalışmada Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.1. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine pH'nın Etkisi

($C_0=80$ mg/L, $T=25$ °C, $K.H=250$ rpm, $m=0,1$ gr).

Spirulina platensis ve kuru aktif çamur için yapılan deneylerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde çözeltinin pH değeri arttıkça Cu^{+2} iyonunun biyosorpsiyon kapasitesinin de bir artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Cu^{+2} biyosorpsiyonu için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin pH 5'te gerçekleştiği gözlenmiştir. Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisi pH değerinin 3'ten küçük olduğu süreçlerde Cu^{+2} giderimi, muhtemelen bağlanma bölgeleri açısından Cu^{+2} ve H^+ iyonları arasındaki rekabetin bir sonucu olarak, itici güç etkisi nedeniyle metal katyonlarının bağlanma bölgelerine yaklaşmasını güçleştiren H^+ iyonlarının bariz şekildeki çokluğunun etkisi ile engellenmiş olabilir. Çözeltinin pH değeri artmaya başladıkça biyokütlenin bağlanma bölgelerinde bulunan karboksilat veya karboksil gibi fonksiyonel grupların H^+ iyonu tarafından protonlanması azalmış ve metal iyonları ile olan etkileşimi artmaya başlamış olabilir. Bu nedenden dolayı metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesinde kademeli olarak bir artış meydana gelmiştir. pH 6 ve daha yüksek pH'larda ise çözünebilir olan Cu^{+2} iyonları, OH^- iyonunun konsantrasyonunda meydana gelen artıştan dolayı hidroksitler halinde çökmeye başlamıştır.

Chen ve arkadaşları (2008) *Undaria pinnatifida* biyokütlesini kullanarak yaptıkları bakır biyosorpsiyonu çalışmasında $\text{pH} < 3$ olduğunda H^+ ve metal iyonları arasındaki rekabetten dolayı biyosorpsiyonun azaldığını, pH 4'te ise maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Dolayısıyla pH arttıkça biyosorpsiyonda artmaktadır. Fakat pH'daki artış devam ettikçe de metal çökmesi meydana geldiğini ve Cu^{+2} gideriminde yeniden azalma olduğunu gözlemleyerek benzer bir sonuç elde etmişlerdir. Gülnaz ve arkadaşları (2005) kuru aktif çamur ile yaptıkları biyosorpsiyon çalışmasında pH'nın 2'den 4'e yükselmesi ile biyosorpsiyonun arttığını gözlemlemişlerdir.

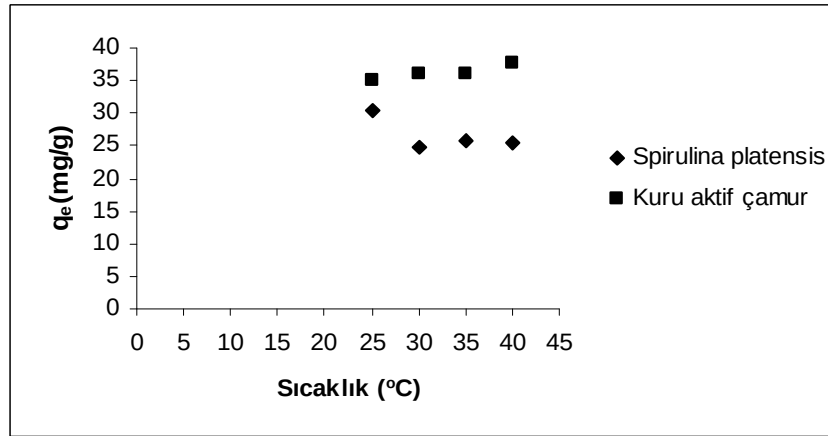
Spirulina platensis ve kuru aktif çamur ile yapılan Cu^{+2} giderim çalışmasında her iki biyokütle içinde en yüksek giderim kapasitesine pH 5 değerinde ulaşılmıştır. Fakat orijinal pH değerinde de iyi bir giderim verimi elde edilmiş olması ve pH'nın istenilen değere getirilebilmesi için her hangi bir kimyasala ihtiyaç duyulmaması göz önünde bulundurulduğunda çevre mühendisliği uygulamalarında ekonomik şartlar ön

planda tutulması gerektiğinden izoterm çalışmalarında orijinal pH değerlerinde çalışılmıştır.

5.1.2. Sıcaklık

Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda gerçekleşen enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızının arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise biyokütledeki aktif bağlanma bölgelerinin zarar görerek biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülebilir.

Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.2’de sunulmuştur.



Şekil 5.2. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi

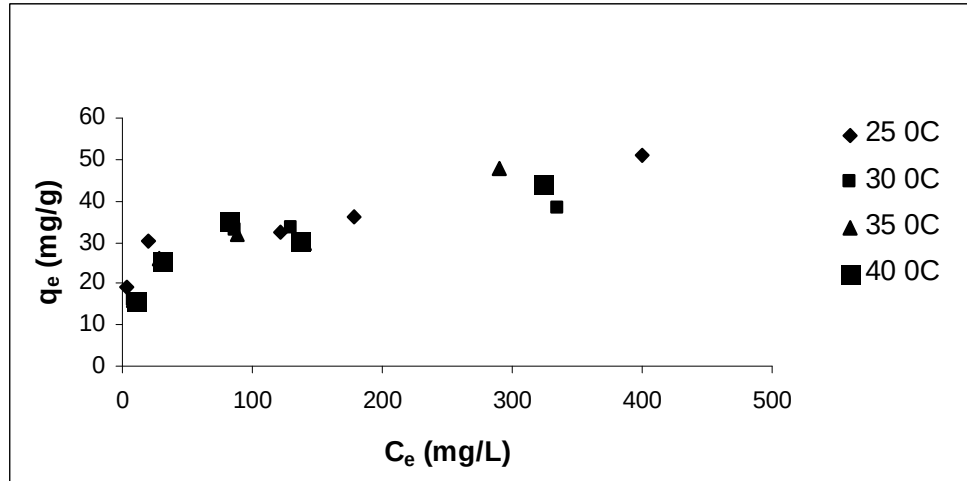
($C_0=80$ mg/L, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), m=0,1 gr).

Spirulina platensis ve kuru aktif çamur için yapılan deneylerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde *spirulina platensis* için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine 25 °C’de ulaşıldığı gözlenmiştir. 30 °C, 35 °C, 40 °C’e sıcaklık değerlerinde ise yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitelerinin çok fazla etkilenmediği, biyosorpsiyon kapasitelerinde az miktarda artış meydana geldiği görülmüştür. Kuru aktif çamur için ise en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine 40°C’de

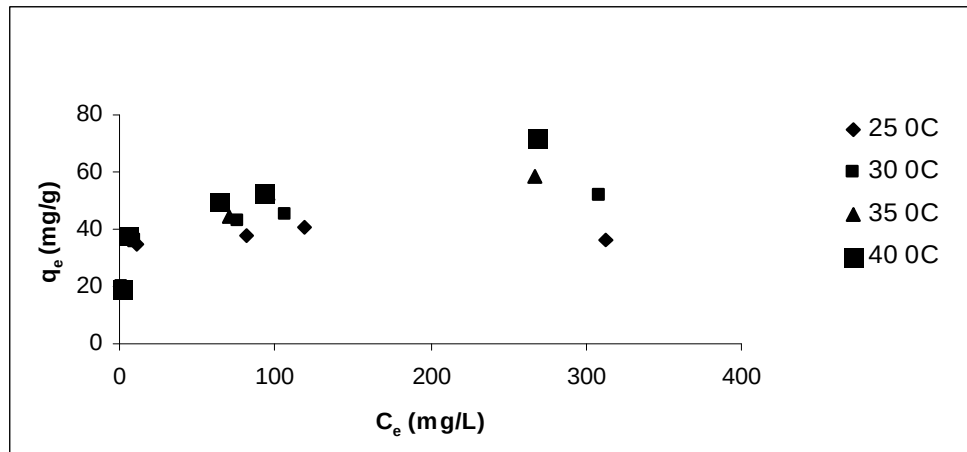
ulaşıldığı gözlenmiştir. Fakat 25 °C, 30 °C ve 35 °C sıcaklık değerlerinde de bu yüksek biyosorpsiyon kapasitesine yakın değerler elde edilmiştir.

Spirulina platensis ve kuru aktif çamur biyokütleleri ile yapılan biyosorpsiyon çalışmasında çevre mühendisliği uygulamalarında ekonomik şartlarında ön planda tutulması gerektiğinden izoterm çalışmalarında 25 °C sıcaklık değerinde çalışılmıştır.

Ayrıca her iki biyokütle içinde 40, 80, 160, 200, 400 mg/L gibi farklı konsantrasyonlarda 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C'e olmak üzere aynı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Ulaşılan sonuçlardan farklı değerler elde edilmiş ancak benzer bir eğilim görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.3 ve 5.4'de sunulmuştur.



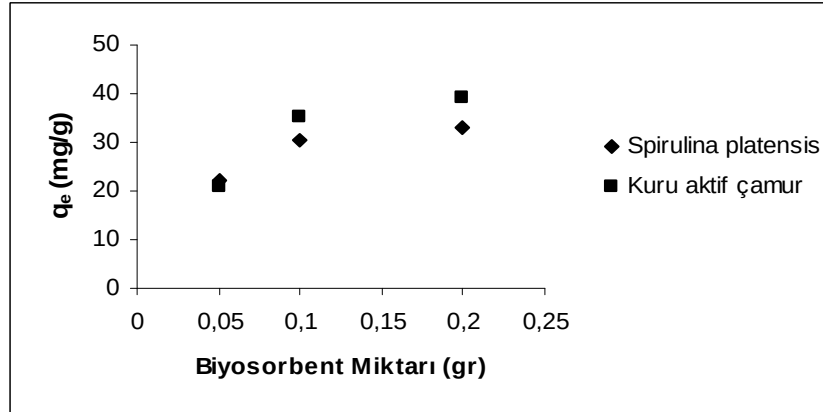
Şekil 5.3. *Spirulina platensis* için farklı sıcaklıklarda elde edilen İzoterm Grafiği.



Şekil 5.4. Kuru Aktif Çamur için farklı sıcaklıklarda elde edilen İzoterm Grafiği.

5.1.3. Biyosorbent Miktarı

Biyosorpsiyon çalışmalarında bir diğer önemli faktörde biyosorbent miktarıdır. Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesine başlangıç biyosorbent miktarı değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.5’de sunulmuştur.



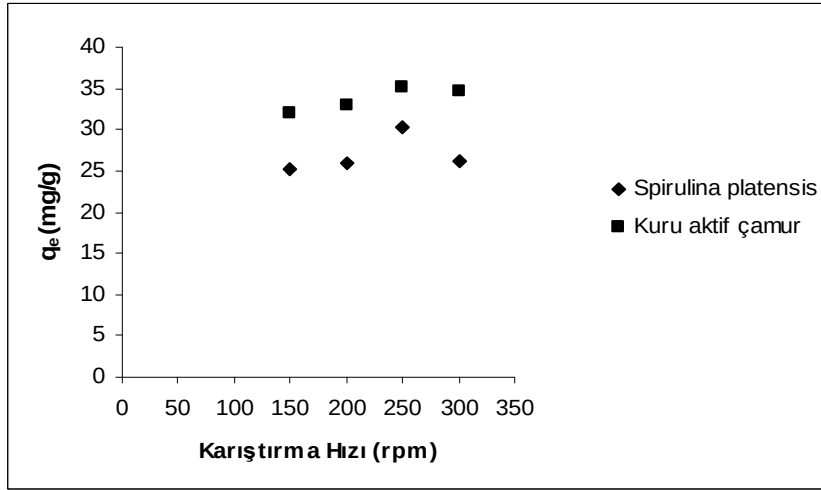
Şekil 5.5. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Biyosorbent Miktarının Etkisi
($C_o=80$ mg/L, $T=25$ °C, $K.H=250$ rpm, $pH=4,17$ (Orijinal)).

Spirulina platensis ve kuru aktif çamur için yapılan deneylerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde biyosorbent miktarı arttıkça daha fazla metal iyonunun adsorbe olduğu ve biyosorbent miktarı arttıkça Cu^{+2} iyonunun giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Fakat her iki biyokütle türü için de ekonomik şartlar da ön planda tutularak optimum dozaj 0,1 gr/L olarak belirlenmiştir.

5.1.4. Karıştırma Hızı

Karışım hızındaki artışın biyosorpsiyon kapasitesini arttırmasının sebebini Al-Qodah (2006), karışımdaki türbülansın karıştırma hızı ile orantılı olarak artması ve bunun sonucu olarak adsorbent partikül etrafındaki dış kütle transferi rezistans kalınlığında meydana gelen azalma ile açıklamıştır.

Karıştırma hızının ağır metal iyonunun biyosorpsiyonuna etkisi, numunelerin düşük, orta ve yüksek hızda çalkalanması ile belirlenmiştir. Çalkalama, solüsyondaki metal iyonları ile biyokütledeki bağlanma bölgelerinin etkileşimini hızlandırmaktadır. Cu^{+2} biyosorpsiyon kapasitesine karıştırma hızı değişiminin etkisini gösteren deney sonuçları Şekil 5.6'da sunulmuştur.



Şekil 5.6. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kapasitesine Karıştırma Hızının Etkisi

($C_0=80$ mg/L, $T=25$ °C, $\text{pH}=4,17$ (Orijinal), $m=0,1$ gr).

Spirulina platensis ve kuru aktif çamur için yapılan deneylerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde karıştırma hızı arttıkça Cu^{+2} iyonunun biyosorpsiyon kapasitesinde arttığı gözlenmiştir. Fakat 250 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında biyosorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma görülmüştür. Bunun por difüzyonunun yüksek hızda karıştırılan sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olmasından meydana geldiği düşünülmektedir. Çalışmada Cu^{+2} biyosorpsiyonu için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin 250 rpm'de gerçekleştiği gözlenmiştir ve dolayısıyla optimum karıştırma hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1'de Cu^{+2} iyonları için çeşitli mikroorganizmalarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları verilerek, her birinin çalışma şartları ve bunlara bağlı olarak biyosorpsiyon kapasiteleri sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Cu⁺² Biyosorpsiyonu İçin Çalışma Şartları ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri [İleri ve Çakır, 2006].

Biosorbent materyali ^a	q _H ^b (mg/g)	Çalışma Şartları				Kaynak
		pH	T (°C)	C ^c (mg/L ⁻¹)	Biomass (g/L)	
Aktif çamur bakterisi (1)	50	5	25	15-200(e)	0,5	Veglio et al. 1997
<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	270	5,5	n.a	0-500 (e)	0,83	Veglio et al. 1997
<i>Zoogloea ramigera</i> (1)	29	4	25	25-125(i)	n.a ^d	Veglio et al. 1997
<i>Pseudomonas syringae</i> (1)	25,4	n.a	22	0-13(i)	0,28	Veglio et al. 1997
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	22,86	5	25	0-250	1-2	Chang et al. 1997
<i>Streptomyces noursei</i> (1)	9	5,5	30	0,6-65(i)	3,5	Veglio et al. 1997
<i>Arthrobacter sp.</i> (1)	148	3,5-6	30	180(e)	0,4	Veglio et al. 1997
<i>Penicillium digitatum</i> (2)	3	5,5	25	10-50(e)	6,5	Veglio et al. 1997
<i>Aureobasidium pullulans</i> (2)	6	5,5	25	1-320(i)	1	Veglio et al. 1997
<i>Cladosporium resinae</i> (2)	16	5,5	25	1-320(i)	1	Veglio et al. 1997
Melanin of <i>Aureobasidium pullulans</i>	9	5,5	25	1-320(i)	1	Veglio et al. 1997
Melanin of <i>Cladosporium resinae</i>	25,4	5,5	25	1-320(i)	1	Veglio et al. 1997
<i>Aspergillus niger</i> (2)	4	5	n.a	5-100(e)	n.a	Veglio et al. 1997
<i>Ganoderma lucidum</i> (2)	24	5	n.a	5-50(e)	n.a	Veglio et al. 1997
<i>Saccharomyces cr.</i> (3) (canlı)	0,8	4	25	3.2(i)	2	Veglio et al. 1997
<i>Saccharomyces cr.</i> (3) (ölü)	0,4	4	25	3.2(i)	2	Veglio et al. 1997
<i>Chlorella vulgaris</i> (4)	42,9	4	25	10-260(i)	n.a	Veglio et al. 1997
<i>Trametes versicolor</i> (canlı)	96,3	6	25	200	n.a	Bayramoğlu et al.2003
<i>Trametes versicolor</i> (ölü)	117,2	6	25	200	n.a	Bayramoğlu et al.2003
<i>Sphaerotilus natans</i>	57,47	6	25	0.5	0-1	Esposito et al. 2001
Çam kabuğu	31,75	n.a	25	0-400	n.a	Esposito et al. 2001
<i>Ascomyllum nodosum</i> (4)	61,91	4,5	25	0-350	n.a	Chong et al. 1995
<i>Sargassum sp.</i> (4)	87,1	5,0	n.a	0.878(e)	n.a	Antunes et al. 2003
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	10,75	4,5	30	50	1,53	Uslu ve ark. 2003
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	9,5	5,5	25	0.6-25(i)	n.a	Veglio et al. 1997
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	35,24	4	25	0-200	1	Sağ ve ark. 2002
<i>Rhizopus arrhizus</i> (2)	50	5,5-7	30	10(i)	4,3	İleri ve ark. 1993
<i>Sphaerotilus natans</i> (1)	37,47	3-5	30	n.a	1	Pagnanelli et al.2003
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> (1)	31	5	30	110	0,3	Liu ve ark. 2004
<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (ölü)	102,8	6	4-25	100	n.a	Iqbal ve ark. 2004
<i>Thuja orientalis</i>	~11,8-5	4,1	16	50(i)	4	Nuhoğlu ve Oguz 2003
Havuç atıkları	~33	4,5	25	20(i)	20	Nasernejad et al.2004
Spirulina platensis	30,38	4,17	25	80(i)	0,1	Bu çalışma
Kuru aktif çamur	35,06					

^a1= bakteri, 2= mantar, 3= maya, 4= alg, ^b= Bakır alımının deneylerde gözlemlenen en yüksek değeri, ^ci= metalin giriş konsantrasyonu, e= denge halinde metal konsantrasyonu, ^dn.a= mevcut değil.

5.2. İzoterm Deneyleri

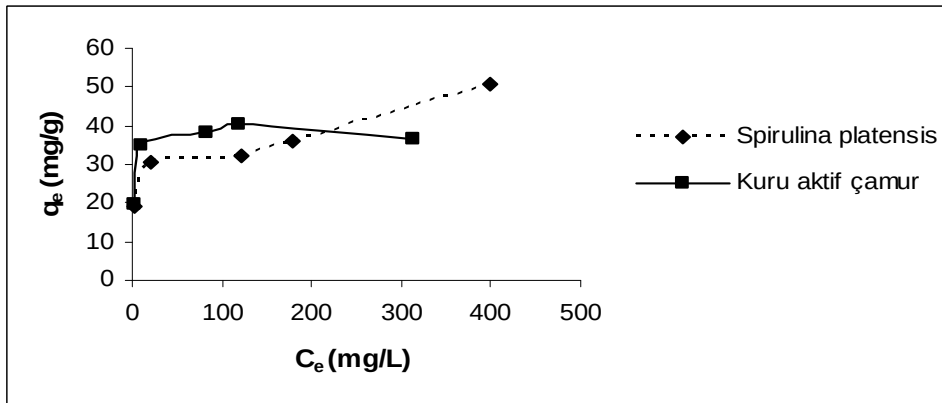
Denge, adsorpsiyon izotermi tarafından temsil edilebilen çözeltide adsorplanmayan bileşen ile biyosorbent üzerinde adsorplanan adsorbat bileşeni arasında kurulur. Sucul ortamlar için denge modellerinde kullanılan en yaygın izoterm eşitliği ise Langmuir izotermidir [Işık, 2008].

Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisini belirlemek için sabit biyokütle ağırlığında optimum şartlar altında izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmasının sonuçları sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerine uygulanmıştır.

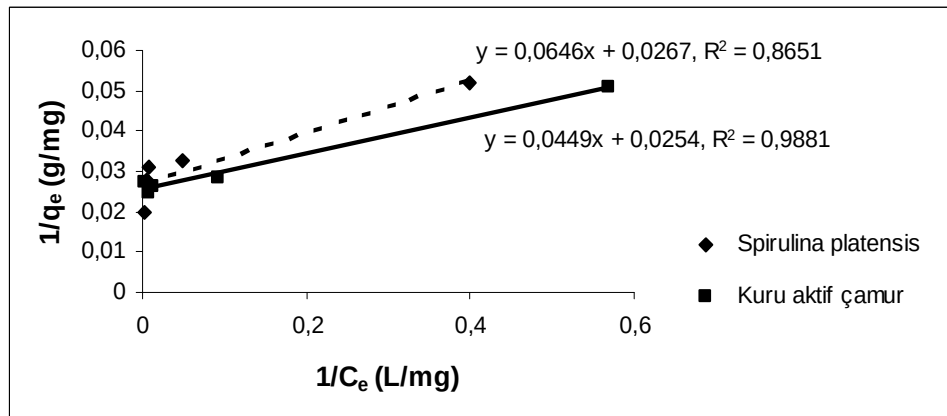
5.2.1. Langmuir İzotermi

İzotermelerin önemi, belirli şartlar altında adsorbata karşı çözelti ve adsorbent arasındaki konsantrasyona bağlı denge dağılımını belirlemesidir [Al-Qodah, 2006].

İzoterm çalışmaları sonuçları Langmuir izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 5.7 ve 5.8’de sunulmuştur.



Şekil 5.7. Langmuir İzotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4,17$ (Orjinal), $K.H=250$ rpm, $m=0,1$ gr).



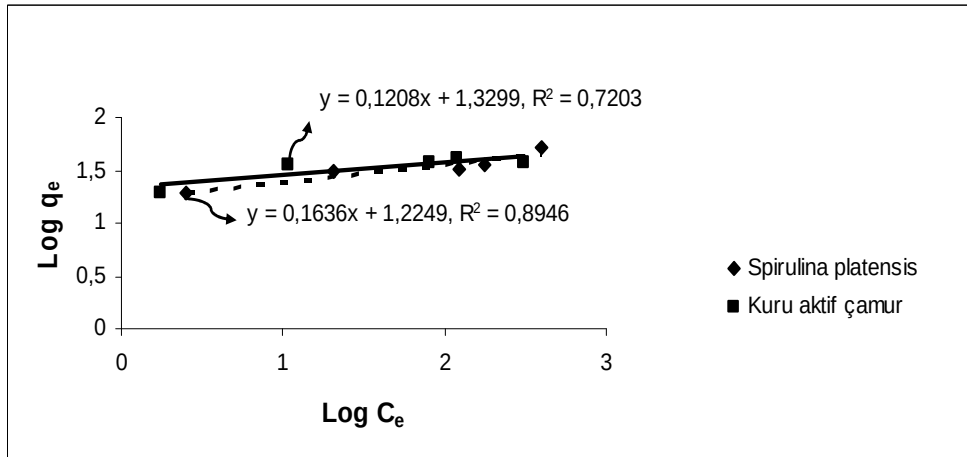
Şekil 5.8. Langmuir İzotermi'nin Doğrusal Gösterimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4,17$ (Orjinal), $K.H=250$ rpm, $m=0,1$ gr).

İzotermilerin Cu^{+2} biyosorpsiyonuna ait R^2 değerleri incelendiğinde gerçekleşen biyosorpsiyonun Langmuir izoterminde Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı gözlenmektedir.

Langmuir İzotermi için çizilen doğrusal grafiğin eğimi $1/Q^0b$ katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $1/Q^0$ değerini verecektir. Buradan; *Spirulina platensis* için Q^0 değeri 37,45 mg/g, b değeri 0,41 L/mg, Kuru aktif çamur için Q^0 değeri 39,37 mg/g, b değeri 0,56 L/mg olarak hesaplanmıştır. Her iki biyokütle için R^2 değerleri ise 0.8651 ve 0.9881 bulunarak, sonuçların Langmuir İzotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

5.2.3. Freundlich İzotermi

İzoterm çalışmaları sonuçları Freundlich izoterminde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9'da sunulmuştur.



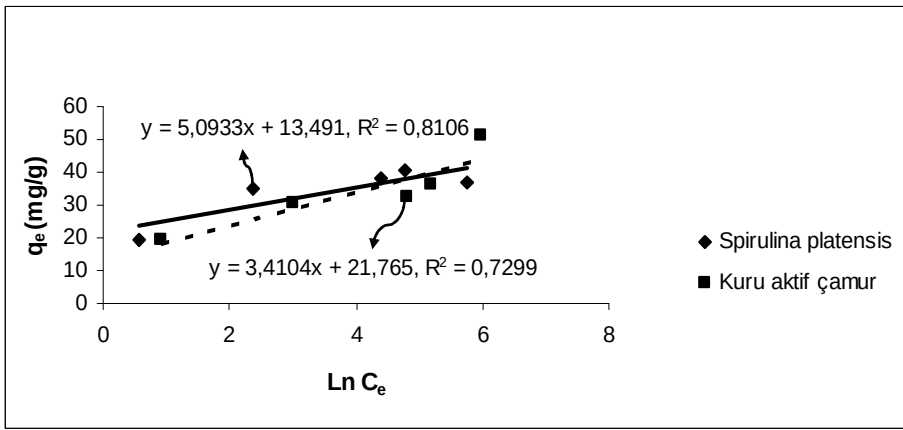
Şekil 5.9. Freundlich İzotermi Sonuçları (T=25 °C, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, m=0,1 gr).

Freundlich izotermi grafiğinin eğimi $1/n$ katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $\log K_f$ katsayısını verecektir. Buna göre *Spirulina platensis* için n değeri 6,11 ve K_f değeri 16,78 mg/g olarak bulunmuştur. Kuru aktif çamur için ise n değeri 8,28 ve K_f değeri 21,37 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki biyokütle

için R^2 değerleri ise 0.894 ve 0.7203 bulunmuştur. Korelasyon katsayılarına bakıldığında sonuçların *Spirulina platensis* biyokütlesi için Freundlich izotermi ile uyum gösterdiği, kuru aktif çamur biyokütlesi için ise iyi bir uyum göstermediği gözlenmiştir.

5.2.4. Temkin İzotermi

İzoterm çalışmasının sonuçları Temkin izotermine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 5.10'da sunulmuştur.



Şekil 5.10. Temkin İzotermi Sonuçları (T=25 °C, pH=4,17 (Orjinal), K.H=250 rpm, m=0,1 gr).

Temkin İzotermi'nin doğrusal grafiğinin eğimi K_T katsayısını, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $K_T \ln a_T$ değerini verecektir. Buna göre *Spirulina platensis* için K_T değeri 5,09 J/mol ve a_T değeri 14,15 L/g, kuru aktif çamur için ise K_T değeri 3,41 J/mol ve a_T değeri 590 L/g olarak hesaplanmıştır. Her iki biyokütle için R^2 değerleri ise 0.8106 ve 0.7299 bulunarak sonuçların Temkin izotermi ile iyi bir uyum göstermediği gözlenmiştir.

Tüm izoterm çalışmaları sonucu hesaplanan sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 5.2'de sunulmuştur.

Çizelge 5.2. Kullanılan İzoterm Sabitlerinin Değerleri.

Langmuir İzotermi			
Biyosorbent	Q⁰ (mg/g)	b (L/mg)	R²
<i>Spirulina platensis</i>	37,45	0,41	0,8651
Kuru aktif çamur	39,37	0,56	0,9982
Freundlich İzotermi			
Biyosorbent	K_f (mg/g)	n	R²
<i>Spirulina platensis</i>	16,78	6,11	0,8946
Kuru aktif çamur	21,37	8,28	0,7203
Temkin İzotermi			
Biyosorbent	a_T (L/g)	K_T (J/mol)	R²
<i>Spirulina platensis</i>	14,15	5,09	0,8106
Kuru aktif çamur	590	3,41	0,7299

Şengil ve arkadaşları (2009) 0,1 gr *Valonia tanin resin* biyokütlesini kullanarak 25 °C’de, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirdikleri çalışmalarında Langmuir izotermi için K_L değerini 44,24 mg/g, a_L değerini 0,995 L/g R² değerini ise 0,999 olarak elde etmişlerdir. Freundlich izotermi için K_f değerini 28,43 mg/g, n değerini 9,41 ve R² değerini 0,80 olarak elde etmişlerdir. Temkin izotermi için ise a_T değerini 5,55 L/g, K_T değerini 21,76 J/mol, R² değerini ise 0,87 olarak bulmuşlardır.

Gülnaz ve arkadaşları (2005) kuru aktif çamur ile yaptıkları Cu⁺² biyosorpsiyon çalışmasında, 100 mg/L giriş metal konsantrasyonunda, 150 rpm karıştırma hızında 420 dakika kontakt süresi sonunda Langmuir izotermi sabitlerini sırasıyla K_L değerini 5,26 mg/g, a_L değerini 0,018 L/g, biyosorpsiyon kapasitesi, q_e(mg/g) değerini ise 294 mg/g olarak bulmuşlardır.

Belirlenen optimum şartlar altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{e,max})’ın *Spirulina platensis* için 30,38 mg/g, kuru aktif çamur için ise 35,06 mg/g olduğu bulunmuştur.

Her iki organizmada da başlangıç Cu⁺² konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Elde edilen sayısal verilere göre, kuru aktif çamurun atıksulardan Cu⁺² metalini biyosorplama kapasitesinin *Spirulina platensis*’den daha yüksek

olduğu görülmüştür. Kuru aktif çamur doğal bir biyosorbent olması, temininin kolay, hazırlanmasının pratik olması ve araştırmacıların çalışmalarını atık çamur, yoğunlaştırılmış çamur ve ticari biyolojik işletmelerden kaynaklanan atık biyomaslar gibi biyolojik materyaller kullanarak, ağır metallerin doğrudan arıtımına yoğunlaştırmış olmasından dolayı oldukça önemli bir biyosorbenttir.

Çalışmada *Spirulina platensis* ve kuru aktif çamur için izoterm deney sonuçlarının Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Hesaplanan izoterm sabitlerine ve korelasyon katsayılarına bakıldığında ise kuru aktif çamur için deney sonuçlarının Langmuir izotermine *Spirulina platensis*'ten daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Ayrıca hesaplanan izoterm sabitlerinin literatür örnekleri ile uyum gösterdiği belirlenmiştir.

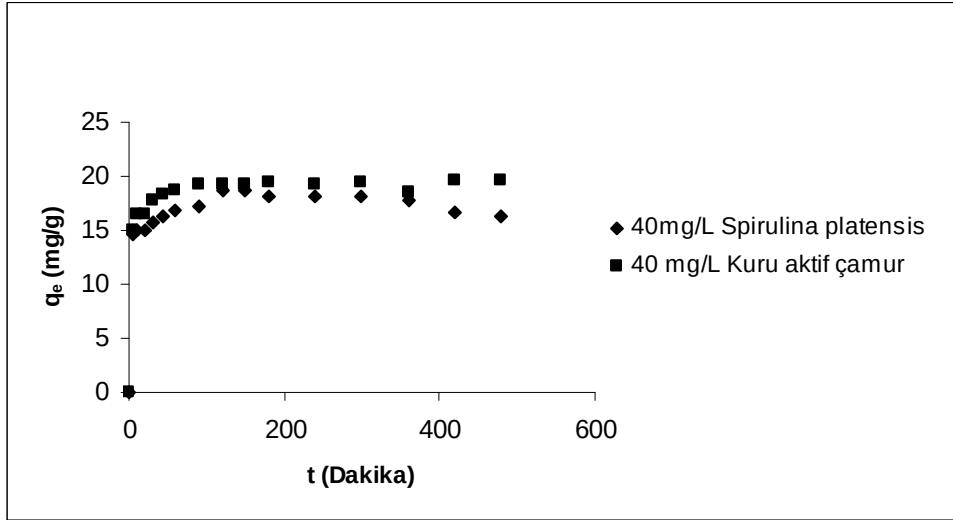
Çizelge 5.3'de bazı örnek çalışmaların Cu^{+2} iyonunun biyosorpsiyonu için izoterm modellerinin sabitleri ve korelasyon katsayıları sunulmuştur.

Çizelge 5.3. Bakır İyonunun Biyosorpsiyonu İçin İzoterm Modellerinin Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları [İleri ve Çakır, 2006].

Biosorbent	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri			Kaynak
	K_L (mg/g)	a_L (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	
<i>Pseudomonas putida</i> (1)	163,93	0,056	0,95	0,41	0,76	0,97	Hussein ve ark. 2004
<i>Sphaerotilus natans</i> (1)	53,98	0,35	0,99	---	---	---	Esposito et al.2001
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> (1)	39,84	0,015	----	---	---	---	Liu et al. 2004
<i>Phanerochaete chrysosporim</i> (2)	98,85	0,063	0,997	---	---	---	Iqbal et al. 2004
<i>Botrytis cinera</i> (ölü) (2)	10,64	0,0278	0,976	0,81	2,18	0,963	Akar ve ark. 2005
<i>Pleurotus pulmonarius</i> (ölü) (2)	6,2033	0,0229	0,994	0,4608	2,08	0,975	Veit et al. 2005
<i>Schizophyllum commune</i> (ölü) 2)	1,1516	0,188	0,989	0,6132	5,41	0,965	Veit et al. 2005
<i>R.arrhizus</i> (ölü) (2)	48,54	0,0027	0,98	0,48	1,50	0,998	Alimohamadi et al.2005
<i>R.arrhizus</i> (ölü) (2)	19,992	0,0591	0,93	1,062	1,307	0,97	İleri ve Çakır, 2006
	18,75	0,075	0,987	2,207	1,979	0,975	
<i>T.versicolor</i> (canlı) (2)	104,78	0,26	0,908	0,71	2,98	0,984	Bayramoğlu et al. 2003
<i>T.versicolor</i> (ölü) (2)	124,46	0,32	0,998	1,18	3,26	0,984	Bayramoğlu et al. 2003
<i>Gracillaria</i> sp.(4)	37,47	0,091	0,94	---	---	---	Sheng et al. 2004
<i>Padina</i> sp. (4)	72,39	0,075	0,99	---	---	---	Sheng et al. 2004
<i>Sargassum</i> sp.(4)	82,6	0,015	0,998	5,7	2,3	0,908	Antunes et al. 2003
<i>Sargassum</i> sp.(4)	62,87	0,078	1,00	---	---	---	Sheng et al. 2004
<i>Ulva</i> sp. (4)	47,63	0,036	0,99	---	---	---	Sheng et al. 2004
Havuç atıkları	32,74	0,1026	---	7,857	3,553	---	Nasernejad et al. 2004
<i>Thuja orientalis</i>	19,23	0,099	---	5,11	3,61	---	Nuhoğlu ve Oğuz 2004
<i>Spirulina platensis</i>	37,45	0,41	0,8651	16,78	6,11	0,8946	Bu çalışma
Kuru aktif çamur	39,37	0,56	0,9881	21,37	8,28	0,7203	

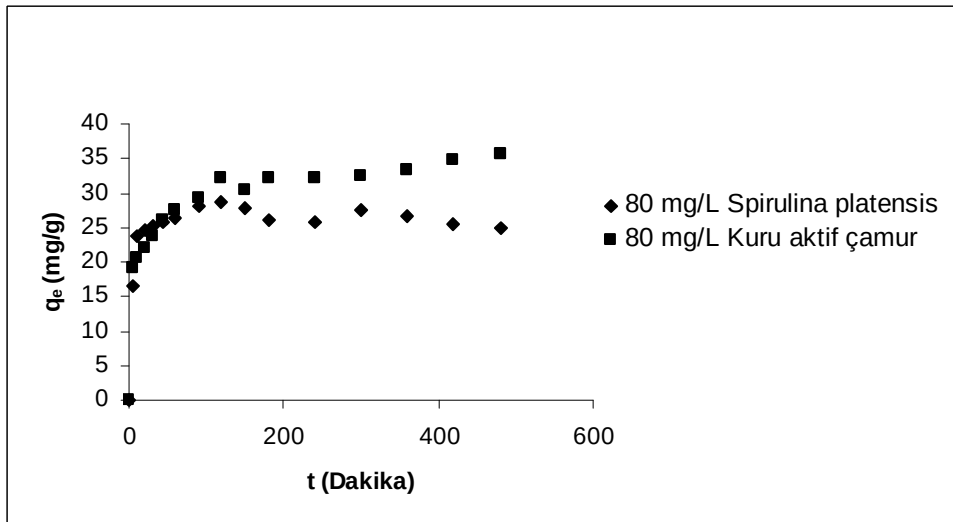
5.3. Kinetik Deneyleri

40 mg/L, 80 mg/L, 160 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonu için kinetik deneyleri yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13’de sunulmuştur.



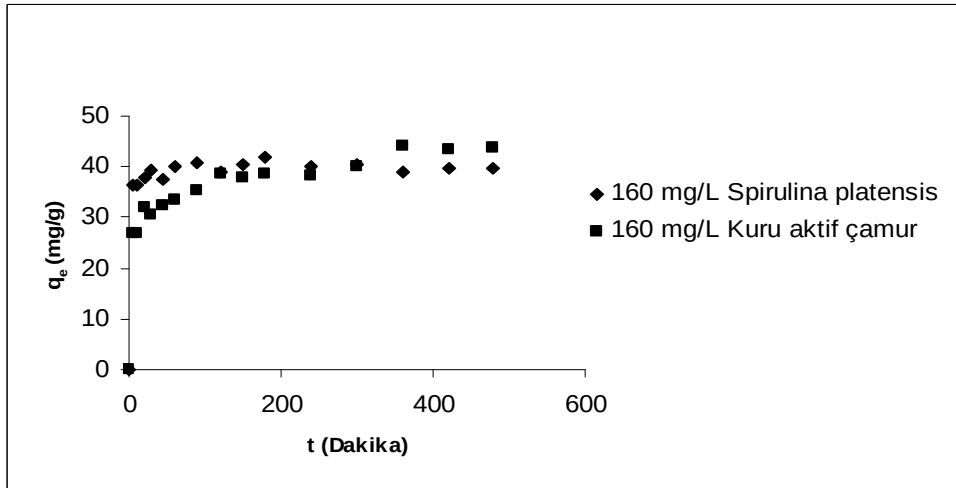
Şekil 5.11. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları

($C_0=40$ mg/L, $T=25$ °C, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), $m=0,1$ gr).



Şekil 5.12. Cu^{+2} Biyosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları

($C_0=80$ mg/L $T=25$ °C, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), $m=0,1$ gr).



Şekil 5.13. Cu^{+2} Biosorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları

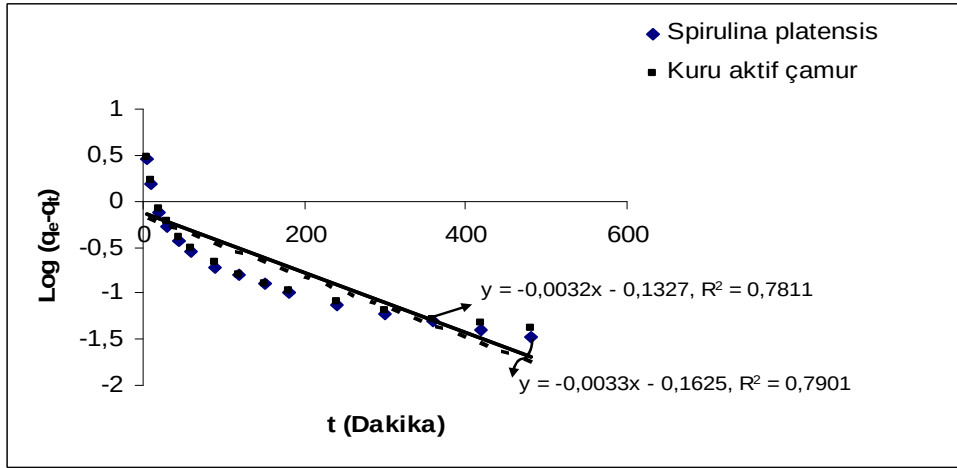
($C_0=160$ mg/L $T=25$ °C, K.H=250 rpm, pH=4,17 (Orijinal), $m=0,1$ gr).

Biyosorpsiyonun dengeye geliş süresini gösteren bu deneyler sonucunda *Spirulina platensis* ve kuru aktif çamur biyosorbentlerinin her ikisi içinde 240 dakika sonunda yüksek biyosorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Bu süreden sonrada her iki biyokütle türü içinde biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gerçekleşmiştir. Fakat bu artışlar küçük oranlarda meydana gelmiş ve ekonomik şartlarda ön planda tutularak biyosorpsiyonun dengeye ulaşma süresi 240 dakika olarak kabul edilmiştir.

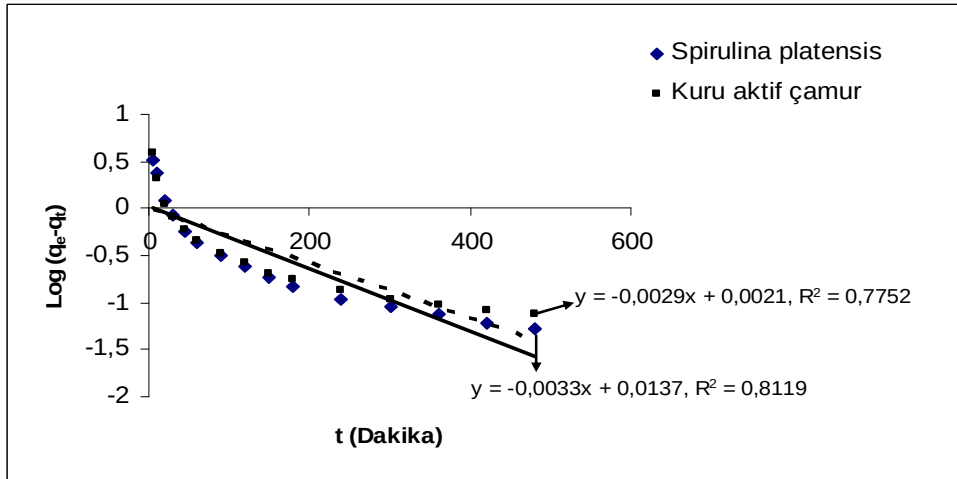
Kinetik çalışmalarının genel amacı bir sorpsiyon prosesi için gerekli olan zamanı tahmin etmektir. Zaman tahmini için; sorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kalınlığı, debi değişikliğinin yapacağı etki veya sorbentin büyüklüğünün tahmini için bazı kontrol prosesleri hakkında fikir sahibi olmak gereklidir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli modeller kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan üç model Lagergren kinetik modeli, Yalancı (Pseudo) ikinci dereceden kinetik model ve Elovich kinetik modelidir.

5.3.1. Lagergren Kinetik Modeli

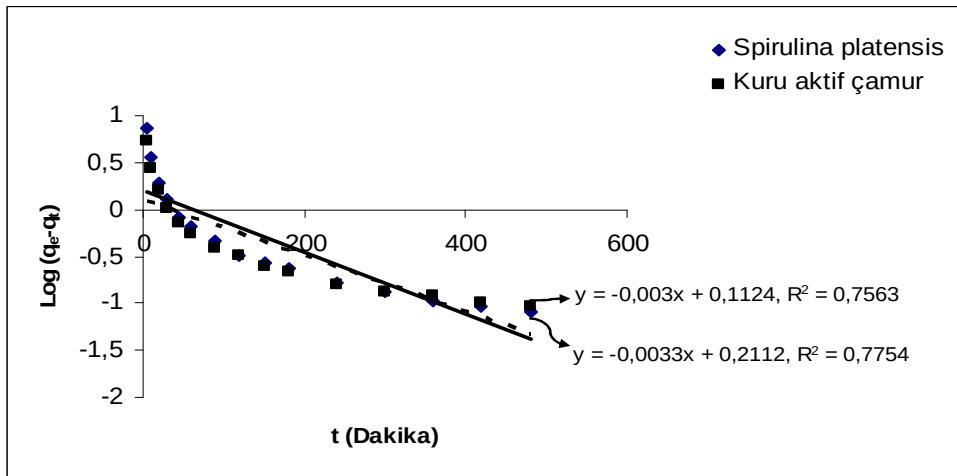
Kinetik çalışma sonuçları Lagergren Kinetik Model üzerinde uygulanmıştır. Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16'da sırasıyla 40, 80 ve 160 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonları için Lagergren kinetik model sonuçları sunulmuştur.



Şekil 5.14. Lagergren Kinetik Model ($C_0=40$ mg/L).



Şekil 5.15. Lagergren Kinetik Model ($C_0=80$ mg/L).

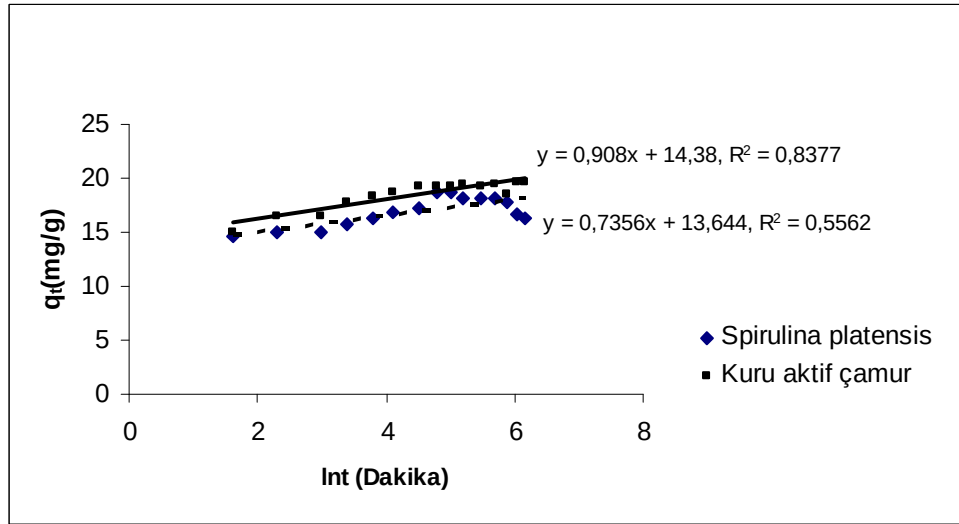


Şekil 5.16. Lagergren Kinetik Model ($C_0=160$ mg/L).

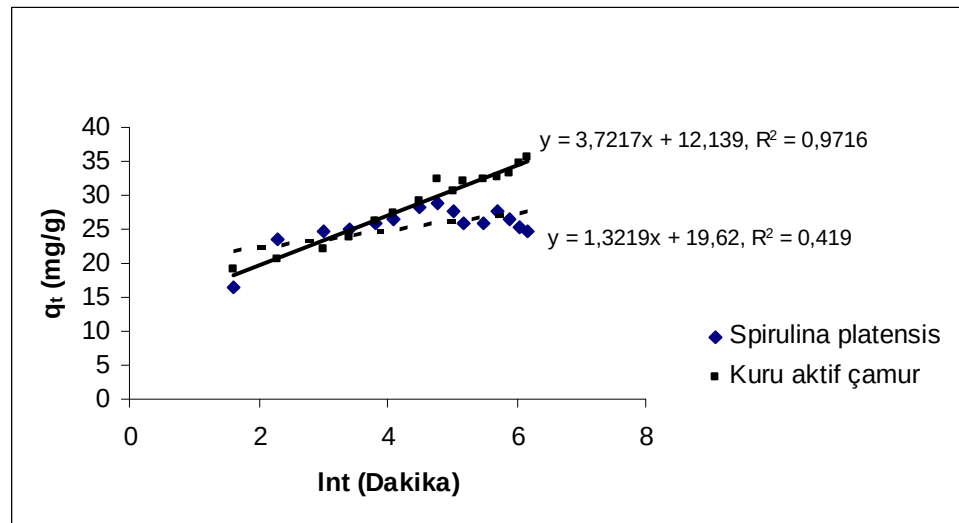
Lagergren eşitliğine göre K_{ad} , adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. Bölüm 3.5’de anlatılan Lagergren eşitliklerine göre $\log (q_e - q_t)$ -t (zaman) grafiğe geçirilerek lineer doğrunun eğiminden K_{ad} katsayısının değerleri hesaplanmıştır.

5.3.2. Elovich Kinetik Modeli

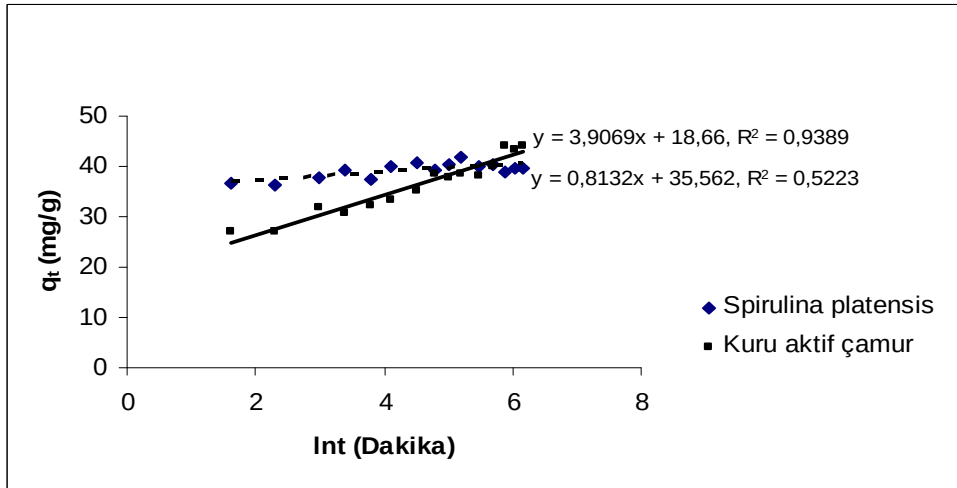
Benzer şekilde kinetik çalışma sonuçları Elovich kinetik model üzerinde uygulanmıştır. Buna göre Şekil 5.17, 5.18 ve 5.19’da Elovich kinetik model sonuçları sunulmuştur.



Şekil 5.17. Elovich Kinetik Model ($C_0=40$ mg/L).



Şekil 5.18. Elovich Kinetik Model ($C_0=80$ mg/L).

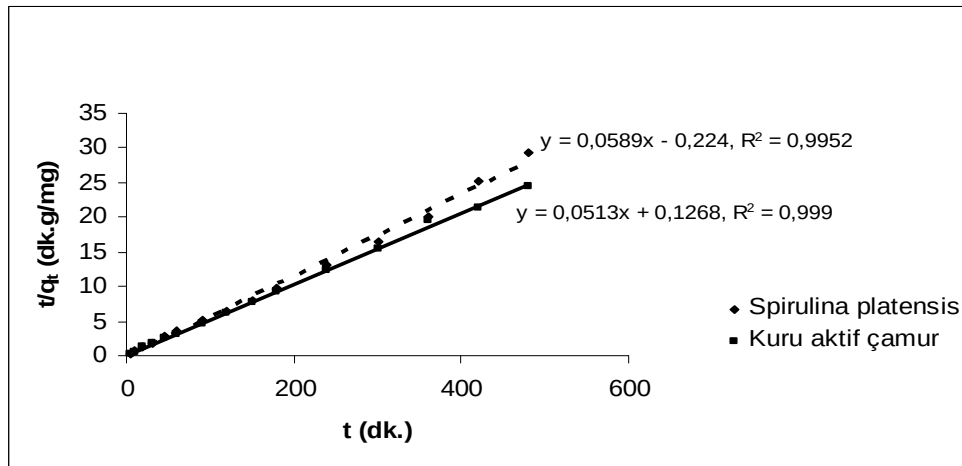


Şekil 5.19. Elovich Kinetik Model ($C_0=160$ mg/L).

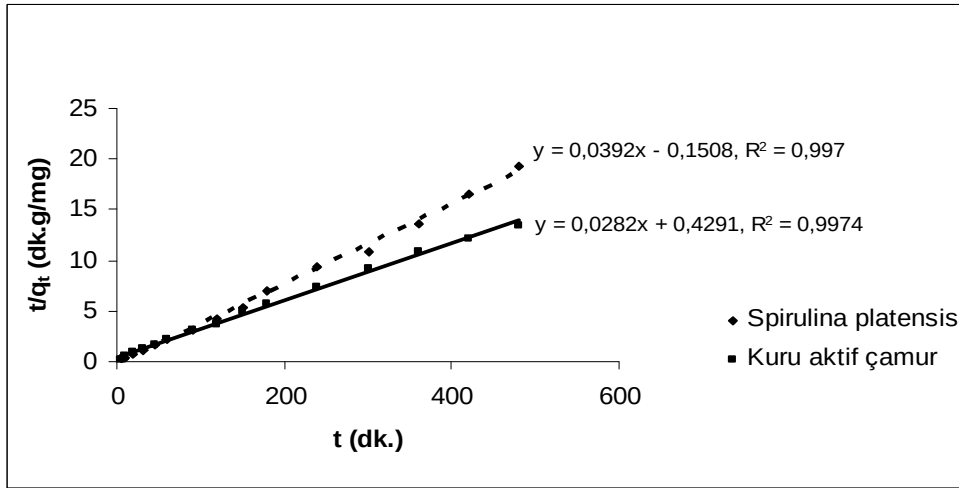
Elovich kinetik model için çizilen grafiklerin başlangıç kesim noktası $\ln \alpha \beta$ ve doğruların eğimi de $1/\beta$ değerlerini vermektedir. Buna göre α , β katsayıları hesaplanmıştır. Bu modelin biyokütle türlerinden *Spirulina platensis* ile iyi bir uyum göstermediği, kuru aktif çamur türü ile ise daha iyi uyum gösterdiği gözlenmiştir.

5.3.4. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Modeli

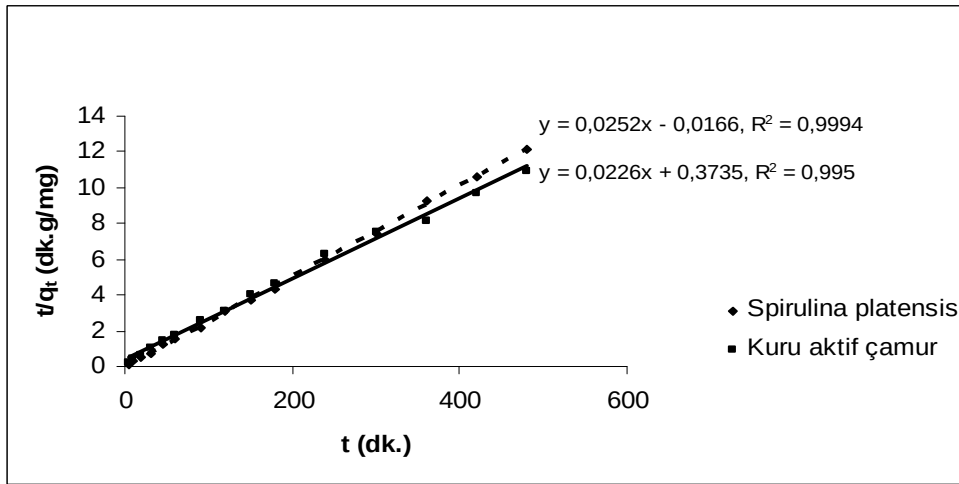
Kinetik çalışmaları sonuçları Yalancı 2. Mertebeden kinetik model üzerinde uygulanarak sonuçları Şekil 5.20, 5.21 ve 5.22’de sunulmuştur.



Şekil 5.20. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ($C_0=40$ mg/L).



Şekil 5.21. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ($C_0=80$ mg/L).



Şekil 5.22. Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model ($C_0=160$ mg/L).

Yalancı 2. Mertebeden kinetik model için çizilen grafiklerin eğimi k katsayısını vermektedir. Buna göre k katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmış, her iki biyokütle türünün Yalancı 2. Mertebeden kinetik model ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.

40 mg/L, 80 mg/L, 160 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonu için kinetik deneyleri yapılmış ve tüm kinetik model uygulamaları için hesaplanan sonuçlar Çizelge 5.4'de aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Kullanılan Kinetik Model Sabitlerinin Değerleri.

Lagergren Kinetik Modeli									
Giriş Konsantrasyonu	40 mg/L			80 mg/L			160 mg/L		
İzoterm sabitleri	K _{ad} (dk ⁻¹)	R ²		K _{ad} (dk ⁻¹)	R ²		K _{ad} (dk ⁻¹)	R ²	
<i>Spirulina patensis</i>	7,6*10 ⁻³	0,7901		7,6*10 ⁻³	0,8119		7,6*10 ⁻³	0,7754	
Kuru aktif çamur	7,37*10 ⁻³	0,7811		6,68*10 ⁻³	0,7752		6,9*10 ⁻³	0,7563	
Elovich Kinetik Modeli									
Giriş Konsantrasyonu	40 mg/L			80 mg/L			160 mg/L		
İzoterm sabitleri	α (mg/gdk)	β (g/mg)	R ²	α (mg/gdk)	β (g/mg)	R ²	α (mg/gdk)	β (g/mg)	R ²
<i>Spirulina patensis</i>	84,17*10 ⁶	1,36	0,5562	39,35*10 ⁵	0,76	0,419	8,066	1,23	0,52
Kuru aktif çamur	67,15*10 ⁵	1,1	0,8377	98,186	0,27	0,9716	492,09	0,26	0,93
Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model									
Giriş Konsantrasyonu	40 mg/L			80 mg/L			160 mg/L		
İzoterm sabitleri	k (g/mgdk)	R ²		k (g/mgdk)	R ²		k (g/mgdk)	R ²	
<i>Spirulina patensis</i>	-0,015	0,9952		-0,01	0,997		-0,038	0,9994	
Kuru aktif çamur	0,02	0,999		1,85	0,9974		1,36	0,995	

Şengil ve arkadaşları (2009) 0,1 gr *Valonia tanin resin* ve (2008) 0,1 gr *Mimosa tanin gel* biyokütlelerini kullanarak 75 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda, 25°C’de, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirdikleri iki farklı çalışmada elde ettikleri sonuçlar ve Gülnaz ve arkadaşları (2005) kuru aktif çamur ile 100 mg/L giriş konsantrasyonunda gerçekleştirdikleri çalışmada elde ettikleri sonuçlar Çizelge 5.5’de sunulmuştur.

Çizelge 5.5. Örnek Çalışmaların Kinetik Sabitleri.

Lagergren Kinetik Modeli				
Biyosorbent	K _{ad} (dk ⁻¹)	R ²	Kaynak	
Valonia tanin resin	0,0117	0,87	Şengil et al., 2009	
Mimosa tanin gel	0,0211	0,97	Şengil et al., 2008	
Kuru aktif çamur	9,97*10 ⁻³	---	Gülnaz et al., 2005	
Elovich Kinetik Modeli				
Biyosorbent	α (mg/gdk)	β (g/mg)	R ²	Kaynak
Valonia tanin resin	9,55*10 ⁶	0,473	0,96	Şengil et al. 2009
Mimosa tanin gel	138,04	0,194	0,98	Şengil et al. 2008
Yalancı 2. Mertebeden Kinetik Model				
Biyosorbent	k (g/mgdk)	R ²	Kaynak	
Valonia tanin resin	0,0092	0,999	Şengil et al. 2009	
Mimosa tanin gel	0,00277	0,999	Şengil et al. 2008	
Kuru aktif çamur	0,23*10 ⁻⁴	---	Gülnaz et al., 2005	

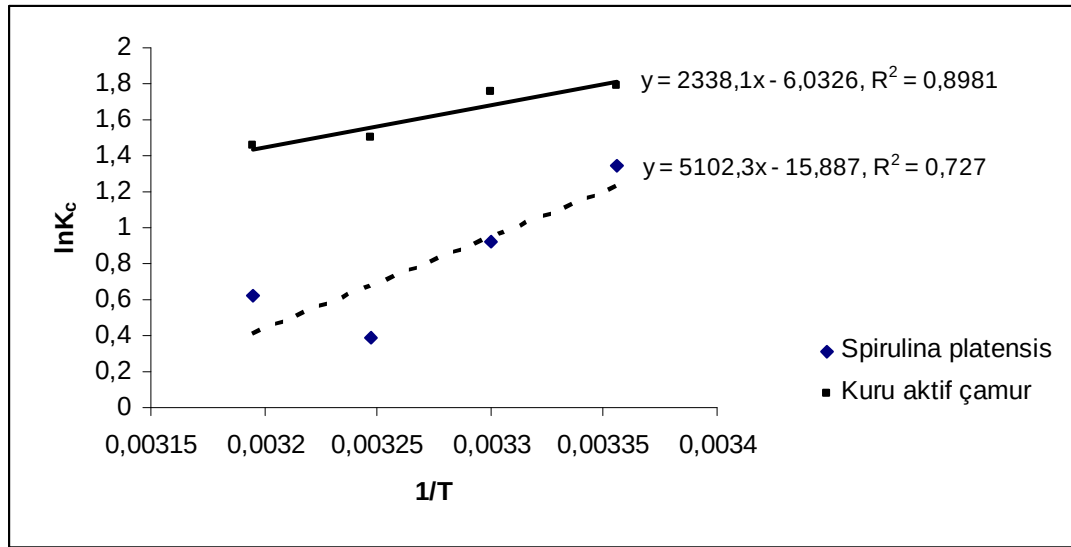
Bu tez çalışması kapsamında yapılan kinetik çalışmalar yaygın olarak kullanılan kinetik modellere uygulanmıştır. Bunun neticesinde biyosorpsiyonun *Spirulina platensis* ve kuru aktif çamur için tüm konsantrasyonlarda Yalancı 2.mertebeden kinetik model ile daha uyumlu olduğu, bunun yanı sıra kuru aktif çamur biyokütlesinin tüm konsantrasyonlarda Elovich kinetik modeliyle de uyumlu olduğu gözlenmiştir.

5.4. Termodinamik Parametrelerin Hesapları

Bu bölümde proses sırasındaki enerji değişikliklerine göre hesaplanan termodinamik parametrelerin sonuçları verilmiştir.

Termodinamik eşitlik sabiti farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyon sonrası çözeltinin dengedeki metal konsantrasyonu ve biyosorpsiyon sonrası gram adsorbent başına adsorplanan metal iyonları arasındaki bağıntıdan hesaplanmıştır.

Biyosorpsiyonun termodinamik eşitlik sabiti olan K_c , $\ln(q_e/C_e)$ 'nin q_e 'ye karşı grafiğinin çizilmesi ile elde edilmiştir. Grafiğin kesim noktası K_c değerini vermektedir [Torresdey et al., 2006]. Eşitlik sabiti K_c değerinin hesabından sonra bölüm 3.4'de verilen denklem 3.5'e göre $\ln K_c$ değerlerine karşı biyosorpsiyon esnasında çalışılan farklı sıcaklık değerleri $1/T$ ($^{\circ}\text{C}+273\text{K}$) grafiğe geçirilerek prosesin diğer termodinamik parametreleri olan ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/molK) değerleri hesaplanmıştır. Buna göre çizilen grafik, Şekil 5.23'de sunulmuştur.



Şekil 5.23. Termodinamik Parametreler.

Bu grafikte denklem 3.5'e göre grafiğin eğimi $\Delta H^{\circ}/R$ değerini, grafiğin eksenini kestiği başlangıç noktası ise $\Delta S^{\circ}/R$ değerini verecektir. Bu denklemde ΔS° (kJ/molK) sistemin entropi değişimini, R gaz sabitini (8.314 J/molK) ve ΔH° (kJ/mol) entalpi değişimini ifade etmektedir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Entropi değişimi (ΔS°) ise bütün sistemlerin dengeye ulaşmak için çalıştığını ifade eder. Sistem dengeye ulaşmaya kadar iş yapar.

Reaksiyonun serbest enerji değişikliği, ΔG° (kJ/mol) değerleri de bölüm 3.4'de verilen denklem 3.1 kullanılarak çalışılan farklı sıcaklık değerleri için hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm termodinamik parametrelerine ait sonuçlar Çizelge 5.6'da sunulmuştur.

Çizelge 5.6 Termodinamik Parametre Hesapları.

Biyosorbent	T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)		ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/molK)
		$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$	$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c$		
Spirulina platensis	25	-3.07	-3.33	-42.42	-0.13
	30	-2.41	-2.32		
	35	-1.75	-1.00		
	40	-1.09	-1.61		
Kuru aktif çamur	25	-4.49	-4.43	-19.44	-0.05
	30	-4.24	-4.41		
	35	-3.99	-3.84		
	40	-3.74	-3.78		

Gibbs serbest enerjisinin negatif olması biyosorpsiyonun istemli (spontane), pozitif olması biyosorpsiyonun istemsiz (nonspontane), sıfıra eşit olması ise biyosorpsiyonun dengede olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon entalpisi ΔH^0 değerinin negatif olması ise biyosorpsiyonun ekzotermik olduğuna yani ısı verdiğine, pozitif olması ise endotermik olduğuna yani ısı almasına işaret etmektedir. Biyosorpsiyon entropisi ΔS^0 'ın ise genellikle pozitif olması, biyomas ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin neticesi olarak bazı yapısal değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

Bu çalışmada Cu^{+2} 'nin *Spirulina platensis* ile biyosorpsiyonu istemli ve ekzotermik, kuru aktif çamur ile biyosorpsiyonu istemli ve ekzotermiktir.

6. DEĞERLENDİRME

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

Bu tez çalışmasında Cu^{+2} metalinin *Spirulina plantensis* fitoplanktonu ve kuru aktif çamur biyokütleleri kullanılarak biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Biyosorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık, biyosorbent miktarı, karıştırma hızı gibi faktörlerin Cu^{+2} giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Cu^{+2} metalinin *Spirulina plantensis* ve kuru aktif çamur ile biyosorpsiyonunun dengeye geliş süresini tahmin etmek için kinetik deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin verileri güncel olarak kullanılan kinetik modellere uygulanmıştır. Ayrıca biyosorpsiyona farklı başlangıç metal konsantrasyonlarının etkisini belirlemek amacıyla izoterm çalışmaları yapılmıştır.

Spirulina plantensis ve Kuru aktif çamur biyokütleleri ile yapılan bu çalışma neticesinde optimum şartlar; 25 °C sıcaklık, orijinal pH (4,17), 250 rpm karıştırma hızı ve 0,1 gr biyosorbent miktarı olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda yüksek Cu^{+2} giderim verimleri elde edilmiştir.

Deneyisel çalışmaların verileri güncel ve yaygın olarak kullanılan izoterm ve kinetik modellerine uygulanmış ve sonuçların Kuru aktif çamur için Langmuir izoterm modeline ve Yalancı 2.mertebeden kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Sonuçlar *Spirulina platensis* için değerlendirildiğinde ise Freundlich izoterm modeline ve Yalancı 2.mertebeden kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Fakat *Spirulina platensis* için Langmuir izoterm modelinde Freundlich izoterm modeline yakın bir korelasyon katsayısı vermesi ve maximum

adsorpsiyon kapasitesinin Langmuir izoterm modeli ile ifade edilebilmesi sebebiyle bu izotermlede uyum sağladığı görülmüştür.

Spirulina plantensis ve Kuru aktif çamur biyokütleleri ile yapılan bu çalışma neticesinde Termodinamik parametreler incelendiğinde ise reaksiyonun her iki biyokütle türü içinde istemli ve ekzotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma ve literatürdeki benzeri çalışmaların sonucunda biyosorpsiyon yönteminin su ve atıksu ortamlarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde etkili ve ekonomik bir yöntem olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., Alma, M. H., Equilibrium Studies on Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution on to Celulose, J. Colloid Interface Sci. 243:81-84, 2001.

Acemioğlu, B., Alma, M. H., Demirkıran, A.R., Removal of Zn(II) and Pb(II) İons by Calabrian Pine Bark Wastes, J. Environmental Chemistry, 26:82-89, 2004.

Ahmad, A.L., Bhatia, S., Ibrahim, N., Sumathi, S., Adsorption of Residual Oil from Palm Oil Mill Effluent Using Rubber Powder, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 22, 371-379, 2005.

Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C., Cloirec, P., Biosorption of Cu(II) from Aqueous Solution by *Fucus serratus* Surface Characterization and Sorption Mechanisms, Bioresource Technology, 99,6150-6155, 2008.

Akar, T., Tunalı, S., Biosorption Characteristics of *Aspergillus flavus* Biomass for Removal of Pb(II) and Cu(II) İons from An Aqueous Solution. Bioresource Technology, 97, 1780-1787, 2006.

Aksoy, S., Farklı Boy Gruplarında Fitoplanktonik Organizmalar Kullanılarak Atıksulardan Cr⁺⁶ Biyosorpsiyonu, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.

Aksu, Z., Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84, 2001.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., “Biosorption of Chromium(VI) İons by Mowital B30H Resin Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Comparison with Granular Activated Carbon”, Process Biochemistry, 38/2:175-186, 2002.

Aksu, Z., Application of Biosorption for The Removal of Organic Pollutants: A Review, *Process Biochemistry*, 40: 997-1026, 2005.

Al-Qodah, Z., Biosorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Sludge, *Desalination*, 196, 164-176, 2006.

Al-Rub, F.A.A., El-Naas, M.H., Benyahia, F., Ashour, I., Biosorption of Nickel on Blank Alginate Beads, Free and Immobilized Algal Cells, *Process Biochemistry*, 39, 1767-1773, 2004.

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., Removal Of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI)., Ions From Aqueous Solutions By Biosorption Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*, Sayı:2, Cilt:25, 2007.

Başbüyük, M., Forster, C.F., An Examination of Adsorption Characteristics of A Basic Dye (Maxilon red BL-N) and Live Activated Sludge Systems, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316, 2003.

Bayat, B., Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95, 251-273, 2002.

Belay, A., Kato, T. and Ota, Y., *Spirulina (Arthrospira)*: Potential Application As An Animal Feed Supplement, *J.Appl.Phycol.*, 8:303-311, 1996.

Chen, F., Y. Zhang and S. Guo, Growth and Phycocyanin Formation of *Spirulina platensis* in Photoheterotrophic Culture, *Biotechnol. Lett.*, 18:603-608, 1996.

Chen, Z., Ma, W., Han, Mei., Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *Journal Hazardous Materials*, 155, 327-333, 2008.

Chu, H.C., Chen, K.M., Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Process for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129- 1134, 2002.

Ciferri, O., *Spirulina*, the edible microorganism, *Microbiol. Rev.*, 47:551-578, 1983.

Cirik, S., *Spirulina*, A Rich Vegetable Food (in Turkish). TÜBİTAK The Science and Technique, 22 (257):19-20, 1989.

Çubukçu, H.E., “Krom(VI), Bakır(II), Demir(III) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde R. arrhizus’la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırmalı Kaplarda İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 91s., 1998.

Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D., Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 381-390, 2007.

Dursun, A.Y., A Comparative Study on Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biosorption of Copper(II) and Lead(II) İons onto Pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 28, 187-195, 2006.

Engin, G., Çevre Mühendisliğinde Katı Sıvı Ayırma Prosesleri Ders Notları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2008.

Erdik, E., Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık. Ltd. şti. Ankara, 1984.

Fu, Y., Viraraghavan, T., Removal of A Dye from An Aqueous Solution by The Fungus, *Water Quality Research Journal of Canada*, 35 (1), 95-111, 2000.

Gadd, G.M., Heavy Metal Accumulation by Bacteria and Other Microorganisms, *Experientia*, 46, 834-840, 1990.

Gong, R., Ding, Y.D., Liu, H., Chen, Q., Liu, Z., Lead Biosorption by Intact and Pretreated *spirulina maxima* Biomass, *Chemosphere*, 58, 125-130, 2005.

Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç U, Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass, *Türk J. Biol*, 27,23-29, 2003.

Gülnaz, O., Saygıdeğer, S., Kusvuran, E., Study of Biosorption by Drived Activated Sludge: Effect of Physico-chemical Environmnet and Kinetics Study, *Journal Hazardous Materials*, B120, 193-200, 2005.

Hall, K.R., Egleton, L.C., Acrivos, A., Vemeulen, T., Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions, *Endustrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223, 1966.

Hammaini, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., Munoz, J.A., Biosorption of Heavy Metals by Activated Sludge and Their Desorption Characteristics, *Journel of Enviromental Management*, 84, 419-426, 2007.

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

Ho, Y.S., Wang, C.C., Pseudo-isotherms for The Sorption of Cadmiun İon onto Tree Fern, *Process Biochemistry*, 39, 759-763, 2004.

Işık, M., Biosorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Living and Non-living Ureolytic Mixed Culture, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62, 97–104, 2008.

Iyer, A., Mody, K., Jha, B., 2004. Accumulation of hexavalent chromium by an exopolysaccharide producing marine *Enterobacter cloaceae*. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 974-977.

Iqbal, M., Edyvean, R.G.J., Biosorption of Lead, Copper and Zinc İons on Loofa Sponge İmmobilized Biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, 17, 217– 223, 2004.

İleri, R., Çevre Biyoteknolojisi, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2000.

İleri, R., Çakır, G., Bakır İyonlarının (Cu^{+2}) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı ile Belirlenmesi, Çev-Kor, Ekoloji Dergisi, 15, 59, 8-17, 2006.

İlhan, S., Çabuk, A., Filik, C., Çalışkan F., Effect of Pretreatment on Biosorption of Heavy Metals by Fungal Biomass. Trakya University Journal of Science, 5 (1), 11-17, 2004.

Jiang, Y., Pang, H., Liao, Bing., Removal of Copper (II) İons from Aqueous Solution by Modified Bagasse, Journal Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.107, 2008.

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

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Dergisi, s. 47-53, Sayı 136, 2004.

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri –II, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Dergisi, s. 46-51, Sayı 137, 2004.

Kertmen, M., Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Kahramanmaraş Sütcü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

Keskinhan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochemistry, 39 (2), 179-183, 2003.

Kılıç, M., Kursun (II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, 2004.

Kılıç, M., Keskin, M.E., Mazlum, S., “Aktif Çamur Biyosorpsiyon Özelliği ile Atıksulardan Pb(II) İyonunun Uzaklaştırılmasının İncelenmesi”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9/1:89-94, 2005.

Kılıç, C., Göksan, T., Ak, İ., Gökpınar, Ş., İki Farklı *Spirulina Platensis* Suşunun Büyüme Özelliklerinin Karşılaştırılması, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, Cilt: 23, Sayı:1-2:189-192, 2006.

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

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

Liu H., Chen B., Lana Y., Chenga Y., Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by The Indigenous *Thiobacillus Thiooxidans*, Chem. Engineering J., 97, 195–201, 2004.

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

Macaskie, L.E., An Immobilized Cell Bioprocess for The Removal of Heavy Metals from Aqueous Flows, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 49, 357-379, 1990.

Malkoç, E., Nuhoğlu Y., Plamut Meşesi (*Quercus ithaburensis*) Atığı İle Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 8, Sayı: 2 s. 31-45, 2006.

Mata, Y.N., Blazquez M.L., Ballester, A., Gonzalez, F., Munoz, J.A., Characterization of The Biosorption of Cadmium, Lead and Copper with The Brown Alga *Fucus vesiculosus*, *Journal Hazardous Materials*, 158, 316-323, 2008.

Mukhopadhyay, M., Noronha, S.B., Suraishkumar, G.K., Kinetic Modeling for The Biosorption of Copper by Pretreated *Aspergillus niger* Biomass, *Bioresource Technology*, 98, 1781-1787, 2007.

Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., Jin, Y.C., Biosorption of Chromium from Aqueous Solutions by Pretreated *Aspergillus niger*: Batch and Column Studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301, 214-223, 2007.

Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Nadavala, S.K., Alla, S.R., Abburi, K., Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2009.11.015, 2009.

Nomanbhay, S.M., Palanisamy, K., Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater Using Chitosan Coated Oil Palm Shell Charcoal, *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 43-53, 2005.

Nuhoglu, Y., Oğuz, E., Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions by Biosorption on The Cone Biomass of *Thuja Orientalis*, *Process Biochemistry*, 38, 1627-1631, 2003.

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

Özmerih, L., Yazan, H.A., Akar, A., Bakır ve Bakır Ürünleri Kullanım Alanları, *Madencilik Dergisi*, Sayı:13/2, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 1974.

Özdemir, G., Ceyhan, N., Öztürk, T., Akırmak, F., Cosar, T., Biosorption of Chromium(VI), Cadmium(II) and Copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18. Chemical Engineering Journal, 102, 249-253, 2004.

Pamukoğlu, Y.M., Kargı, F., CU(II) İyonlarının Toz Arıtma Çamuru (TAÇ) Kullanılarak Sulu Ortamlardan Biyo-sorpsiyonla Giderilmesi, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 7.Ulusal Çevre Mühendisleri Kongresi, 2007.

Prasanna, Kumar, Y., King, P., Prasad, V.S.R.K., Equilibrium and Kinetic Studies for The Biosorption System of Copper(II) İon from Aqueous Solution Using *Tectona grandis* L.f. Leaves Powder, Journal of Hazardous Materials, B137, 1211-1217, 2006.

Preetha, B., Viruthagiri, T., Application of Response Surface Methodology for The Biosorption of Copper Using *Rhizopus arrhizus*, Journal of Hazardous Materials, 143, 506-510, 2007.

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

Sağ, Y., Kutsal, T., Determination of The Biosorption Activation Energies of Heavy Metal İons on *Zooglea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, Process Biochemistry, 35, 801-807, 2000.

Sar, P., Kazy, S.K., Asthana, R.K., Singh, S.P., Metal Adsorption and Desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*, International Biodeterioration and Biodegradation, 44, 101-110, 1999.

Srinath, T., Verma, T.P., Ramteke, W., Garg, S.K., Chromium(VI) Biosorption and Bioaccumulation by Chromate Resistant Bacteria, Chemosphere, 48, 42- 435, 2002.

Sarı, A., Tüzen, M., Soylak, M., Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from Aqueous Solution on Celtek Clay, Journal of Hazardous Materials, 144, 41–46, 2007.

Sawalha, M.F., Peralta-Video, J.R., Romero-Gonzalez, J., Gardea-Torresdey, J.L., Biosorption of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) by Saltbush (*Atriplex canescens*) Biomass: Thermodynamic and Isotherm Studies, Journal of Colloid and Interface Science, 300, 100-104, 2006.

Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P., Hong, L., Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanisms, Journal of Colloid and Interface Science, 275, 131-141, 2004.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004.

Şengil, İ.A., Özacar, M., Biosorption of Cu (II) from Aqueous Solution by Mimosa Tanin Gel, Journal of Hazardous Materials, 157, 277-285, 2008.

Şengil, İ.A., Özacar, M., Türkmenler, H., Kinetic and Isotherm Studies of Cu (II) Biosorption onto Valonia Tanin Resin, Journal Hazardous Materials, 162, 1046-1052, 2009.

Tamzok, N., Bakır Madenciliğindeki Son Gelişmeler ve Türkiye, Madencilik Bülteni, Sayı:73, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 2005.

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

Torres, E., Cid, A., Herrero, C., Abalde, J., “ Removal of Cadmium Ions by the Marine Diatom Phaeodactylum tricornutum Bohlin Accumulation and Long- Term Kinetics of Uptake”, Bioresource Technology, 63, 213-220, 1998.

Vasanth Kumar, K., Linear and Non-linear Regression Analysis for The Sorption Kinetics of Methylene Blue onto Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 137, 1538-1544, 2006.

Volesky, B., Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In: Biosorption of Heavy Metals. (Volesky, B., ed.) P. Publications of CRC Press, pp. 7-43, Boca Raton, 1990.

Volesky, B., May H., Holan, Z.R., Cadmium Biosorption by *Saccharomyces Cerevisiae*, Biotechnology and Bioengineering, 41, 826-9, 1993.

Volesky, B., 2003. Sorption and Biosorption. BV Sorbex, Inc., 316 s. Montreal, Kanada.

Wikdors, G.H., and Ohno, M., Impact of Algal Research in Aquaculture, J.Phycol.,37:968 974, 2001.

Yazıcı, H., Marrubium Globosum SSP. Globosum Bitkisi ile Sulu Çözeltilerden Cr ve Cu^{+2} İyonlarının Biyosorpsiyonunun İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi: 26.11.1983
Doğum Yeri: İstanbul

Eğitim Bilgileri

Lise: Pendik Süper Lisesi, 1998-2002.

Lisans: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 2003-2007.

Yüksek Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007-2010.

Mesleki Deneyimler

Çalıştığı Kurum (lar): İSKİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ,
Planlama ve Yatırım Dairesi Başkanlığı
Çevre Mühendisi, 2008-.