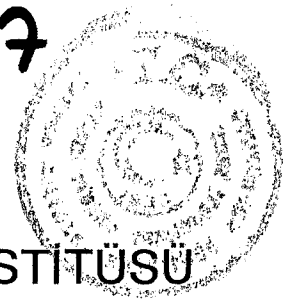


150247



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEY AKTİF MEDDE KATKILI VE
KATKISIZ KALSİYUM-ALJİNAT BİLYELERİ
İLE BAKIR ADSORPSİYONU

150247

Yusuf KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

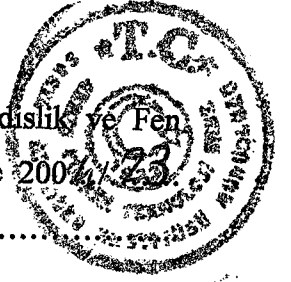
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

GEBZE

2004

Yusuf KAYA

.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/06/2004.. tarih ve 2004./23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Müh. Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRI

ÜYE : Prof. Dr. Bülent KESKİNER
(Tez Danışmanı) *Tez Danışmanı*

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ *A. Karagündüz*

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ *E. Demirbaş*

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/06/2004 tarih ve 2004./28... sayılı kararı.



ÖZET

Bu çalışmada sodyum aljinattan üretilen yüzey aktif madde katkı ve katkısız kalsiyum aljinat bilyeleri kullanılarak atıksulardan bakır iyonlarının giderilmesine çalışılmıştır.

Adsorpsiyon metodu ile yapılan denemelerde bakır iyonlarının gideriminde, başlangıç bakır konsantrasyonunun, pH'nın, katkısız kalsiyum aljinat bilyelerinin ve SDBS'li kalsiyum aljinat bilyelerinin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

SDBS'li bilyelerle katkısız bilyelere oranla daha iyi bakır giderme verimi alındığı gözlenmiştir. Başlangıç bakır konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırma veriminin azaldığı, pH değeri arttıkça uzaklaştırma veriminin arttığı görülmüştür.

SUMMARY

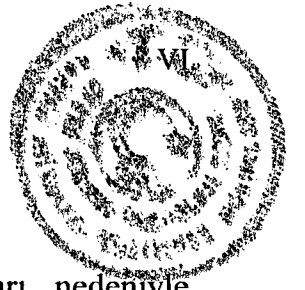


In this study, the removal of copper ions from wastewater using calcium alginate beads and surfactant amended calcium alginate beads was investigated.

Throughout the experiments, the operating parameters such as initial copper concentration and pH were varied and the effects on the removal efficiency and reaction rate were determined.

It was observed that with surfactant amended beads provided better removal than amended beads. Furthermore, it was seen that the copper removal efficiency increased as the initial copper concentration decreased and the pH value increased.

TEŞEKKÜR



Çalışmam esnasında göstermiş olduğu ilgi ve katkıları nedeniyle danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e içtenlikle teşekkür ederim.

Yine yardımlarından dolayı, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e, Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL'e, arkadaşım Gürkan OKTORVACI'ya, maddi-manevi tüm konularda her zaman desteğini gördüğüm aileme ve sözlüme sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunmayı borç bilirim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	İV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	Vİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XII
 1. GİRİŞ	 1
1.1.Genel Bilgiler	1
1.1.1. Maden Endüstrisi	2
1.1.2. Metal Endüstrileri	2
1.1.3. Diğer Sanayi Tesisleri	2
2. AĞIR METALLER	4
2.1. Ağır Metal İyonlarının Toksik Özellikleri	6
2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	7
2.2.1. Çöktürme, Koagülasyon ve Kompleks Yaparak Çöktürme	7
2.2.1.1. İndirgeme-çökeltme Yöntemi	8
2.2.1.2. Yükseltgeme- çökeltme Yöntemi	9
2.2.1.3. Nötralizasyon-çökeltme Yöntemi	9
2.2.2. Sementasyon	9
2.2.3. Elektrolitik Olarak Geri Kazanma	10
2.2.4. Elektrodiyaliz	10
2.2.5. Solvent Ekstraksiyonu	11
2.2.6. Sıvı Membranlar	11
2.2.7. Ters Ozmoz	12
2.2.8. Şarjlı Membran Ultrafiltrasyonu	12
2.2.9. Ozonla Muamele	12
2.2.10. Köpükle Ayırma (Flotasyon)	13
2.2.11. Aktif Karbon Adsorbsiyonu	13
2.2.12. İyon Değişirme	14
2.2.13. Evaporativ Geri Kazanma	14

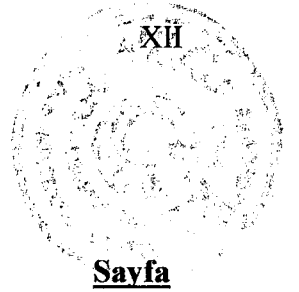
2.3. Ağır Metal İçeren Atıksuların Kirlilik Etkileri	15
3. ADSORPSİYON	17
3.1. Adsorpsiyonun Mekanizması	17
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	18
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	18
3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	18
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	19
3.2.1. Karıştırma Hızı	19
3.2.2. Sıcaklık	20
3.2.3. pH	20
3.2.4. Adsorbentin Özellikleri	20
3.2.5. Adsorbat Molekünün Büyüklüğü	21
3.2.6. Adsorbe Olan Maddenin Çözülebilirliği	21
3.2.7. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri	21
3.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	22
3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	22
3.3.2. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi	23
3.3.3. Brunaur-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi	24
3.4. Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorpsiyonu	25
3.4.1. Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorblanma Mekanizması	26
3.4.2. Mikroorganizmaların Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması	27
4. AĞIR METALLERİN POLİMER TUTCULARLA TUTULMASI	30
4.1. Aljinat Jeller	31
4.1.1. Aljinatın Özellikleri	32
4.1.1.1. Çözünabilirlik	32
4.1.1.2. Viskozite ve Moleküler Ağırlık	33
4.1.1.3. Stabilitate	34
4.1.2. Aljinatların Üretimi	35
4.2. Kalsiyum Aljinat Bilyelerinin Fizikokimyasal Özellikleri	35
4.3. Biyopolimerlerin Ağır Metallerin Gideriminde Kullanılması	36
4.4. Ağır Metallerin Giderilmesinde Aljinat Bilyeler Üzerinde Tutuklanmış Mikroorganizmaların Kullanılması	43

5. MATERYAL VE METOT	45
5.1. Materyal	45
5.5.1. Aljinat Jeli	45
5.5.2. Kimyasal Maddeler	45
5.2. Metot	45
5.2.1. Na- Aljinat Jelinin Hazırlanması	45
5.2.2. Calcium Chloride Çözeltisinin Hazırlanması	46
5.2.3. Ca- Aljinat Bilyelerinin Hazırlanması	46
5.2.4. Bakır Çözeltisinin Hazırlanması	47
5.3. Analiz Yöntemleri	47
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	48
6.1. Sürfektanlı ve Sürfektansız Ca- Aljinat Bilyeleri İle Bakırın Tutulması Üzerine Sıcaklığın Etkisi	52
6.2. Sürfektanlı ve Sürfektansız Ca- Aljinat Bilyeleri İle Bakırın Tutulması Üzerine pH'nın Etkisi	55
6.3. Yapılan Denge Çalışmaları	60
7. SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
4.1 Manuronic acid and guluronic acid.	31
5.1. Ca-aljinat bilyelerinin hazırlanışını gösteren bir şekil.	47
6.1. pH 5'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=25°C)	49
6.2. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=25°C)	50
6.3. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=35°C)	50
6.4. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=45°C)	51
6.5. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır adsorpsiyonunun katkısız aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (pH= 3,0 , karıştırma hızı= 200rpm ve bilye miktarı =2,5g/500mL)	54
6.6. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır adsorpsiyonunun 2g/L SDBS'li aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (pH= 3,0 , karıştırma hızı= 200rpm ve bilye miktarı =2,5g/500mL)	54
6.7. Farklı pH değerlerinde bakır adsorpsiyonunun katkısız aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (t=25°C, C ₀ =40 mg/L, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)	56
6.8. Farklı pH değerlerinde bakır adsorpsiyonunun 2g/L SDBS'li aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (t=25°C, C ₀ =40 mg/L, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)	57
6.9. pH 5'te adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi, (t=25°C, C ₀ =40 mg/L, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)	58
6.10. pH 3'te adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi, (t=25°C, C ₀ =40 mg/L, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)	59
6.11. SDBS katkılı ve katkısız bilyelerin kıyaslanması (t=25°C, C ₀ =40ppm, karıştırma hızı=200rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL, pH:5)	60
6.12. pH:5'te Cu ⁺² iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:5)	62

6.13. pH:3'te Cu^{+2} iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermini (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:3)	62
6.14. pH:2'de Cu^{+2} iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermini (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:2)	63
6.15. Katkısız kuru kalsiyum aljinat bilyeleri	64
6.16. 0,5g/L SDBS'li kuru kalsiyum aljinat bilyeleri	64
6.17. 2g/L SDBS'li kuru kalsiyum aljinat bilyeleri	65
6.18. Kullanılmış aljinat bilyeleri	65
6.19. Bakır konsantrasyonuna göre bilyelerin durumu	66



TABLolar DİZİNİ

Tablo

Sayfa

2.1. ABD sularındaki metaller, konsantrasyonları ve müsaade edilen sınır değerler	5
2.2. Canlılar için gerekli olan elementler	6
4.1. Sargassum aljınatlarının ortalama moleköl ağırlığı	34
6.1. İkinci derece kinetik k sabitleri ve R^2 değerleri	51
6.2. 25°C'deki sıcaklık için SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljınat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH:3)	52
6.3. 35°C'deki sıcaklık için SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljınat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH:3)	53
6.4. 45°C'deki sıcaklık için SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljınat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH:3)	53
6.5. pH 5'teki bakır konsantrasyonların SDBS katkılı ve katkısız Ca-aljınat bilyeleri ile zamana göre değişimi.	55
6.6. pH 3'teki bakır konsantrasyonların SDBS katkılı ve katkısız Ca-aljınat bilyeleri ile zamana göre değişimi.	56
6.7. pH 5, pH 3 ve pH 2'de Cu^{+2} için Langmiur adsorpsiyon modelinden elde edilen sonuçlar	61

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Çağımızda doğal dengeyi, insan ve hayvan sağlığını tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Çevre sorunları dünya nüfusunun hızla artması, artan bu nüfusun beslenmesi, gelişen endüstrilerin ve daha uygar yaşama düzeyi sağlama maksadı ile sürdürülen çabaların istenilmeyen bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda teknolojinin de gelişmesiyle ağır metallerin kullanımı özellikle son birkaç yüzyıldır katlanarak artmaktadır. Bu artış beraberinde çeşitli sorunları da getirmektedir [Doğan,2003].

Ağır metaller gerek topraktan çıkarılırken gerekse işlenip mamül haline getirilirken sulara karışması sonucu çeşitli çevre problemlerine neden olmaktadır. Çeşitli endüstrilerde kullanılan ağır metal atıklarının sulara karışması sonucunda kalıcı toksik etkiye sahip atıksular oluşmaktadır.

Ağır metalleri toksiditeleri açısından üç gruba ayrılabiliriz; ilk grupta bulunan Zn, Cu, Ni, V, Se gibi metaller biyolojik açıdan iz metallerdir ve hücre yapısında besin maddesi olarak kullanılırlar. Sınır değerleri aşıldığı zaman giderek zehirli olmaya başlarlar. Bu maddelerin bazıları nükleik asitlerle olan zararlı etkileşimleri sonucunda kanserojen etkileri oluşturabilirler. İkinci grupta yer alan As, Sb, Br, Tl gibi metalleri ise hiçbir biyokimyasal yararlılığı ve gerekliliği bilinmeyen , zehirli metallerdir. Fakat organizmada sınır değerleri aşılmadıkça tolere edilebilen metallerdir. Son grupta yer alan Cd, Cr, Hg, Pb,, gibi metaller ise besin maddesi olarak kullanılmayan fakat yüksek toksiditesi olan elementlerdir [Onar,1989].

Günümüzde endüstriyel atıksular, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, yüzey sularını kirleten önemli kaynaklar haline gelmiştir. Kentlerde ve endüstride kullanıldıktan sonra atılan suların tümü için “ atıksu” deyimini kullanılmaktadır. Su kirliliğinde en genel tanım su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde ifade edilebilir.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir: birinci grupta, demir, bakır, çinko, krom, gümüş, altın ve uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oluşan atıksular oluşturur. İkinci grupta, demir-çelik, bakır, krom ve çinko gibi metal endüstrilerinden kaynaklanan atıksuları sayabiliriz. Üçüncüsü ve en fazla kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip atıksu kaynağı ise çeşitli endüstrilerden gelen atıksular sayılabilir [Gurham,1991]. Bu endüstriler aşağıda ki şekilde sıralanabilir.

1.1.1. Maden Endüsrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum ve demir, düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, gümüş, kurşun, krom, altın uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır. Bu sular yüksek derişimlerde bakır, çinko, gümüş, kurşun, krom, altın, uranyum gibi metal iyonlarını içerir ve sulara karışarak kirlilik oluştururlar.

1.1.2. Metal Endüstrileri

Bu endüstriler çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanırlar ve atıksuların da bu metal iyonlarını içerirler.

1.1.3. Diğer Sanayi Tesisleri

Sanayi tesisleri atık suları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, makine ve boya endüstrileri atık suları bu grupta yer alır.

Bu endüstrilerden gelen ve ham yüzey sularına karışan atıksular içerdikleri yüksek derişimlerde ağır metallerin yanı sıra, organizma besleyici fosfatlar, BÖ'yi yükseltici keton, hidrokarbon, yüzey aktif maddeler, süspanse maddeler ve yağlar da ihtiva ederler [Aksu,1997].

Son zamanlarda biyopolimerlerin kullanılması bakırın uzaklaştırılmasında etkili sonuçlar vermiştir. Bu yönde yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmada da bu tür bir polimer kullanılarak bakırın atıksudan uzaklaştırılması çalışılmıştır.

Bu çalışmadaki amaçları ve bu amaçlar doğrultusunda yapılanları şu şekilde sıralayabiliriz: Saf kalsiyum aljinat bilyeleri ve yüzey aktif madde ilaveli kalsiyum aljinat bilyeleri kullanılarak sulu ortamda ve çevre açısından tehlike arz eden bakır iyonlarının giderilmesine çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak sodyum aljinattan, kalsiyum aljinat bilyeleri ve sodyum aljinat içine yüzey aktif madde ilavesiylede, SDBS'li sodyum aljinattan SDBS'li kalsiyum aljinat bilyeleri üretildi. Daha sonra değişik konsantrasyonlarda bakır çözeltisi hazırlanarak denge ve kinetik çalışması yapıldı. Bunun akabinde numuneler atomik adsorpsiyon cihazında analiz edilerek, ağır metal adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'sının, başlangıç bakır konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Özellikle SDBS'li ve SDBS'siz bilyelerin kıyaslaması yapılmıştır.



2. AĞIR METALLER

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak değişir. Toksik metaller canlı bünyesine sudan, havadan ve alınan besinlerden girer. Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir derişimin üzerinde sağlık için zararlıdır diyebiliriz. Metaller toksik ve toksik olmayan diye ikiye ayrılır. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanların sayısından daha azdır [Gündüz,1994].

Metaller toksiklik bakımından ikiye ayrıldığı gibi konsantrasyon bakımından da bol ve eser oranda bulunanlar diye ikiye ayrılır. Eser miktarda bile zehirli olabilecek maddeler arasında en önemli grubu “ağır metaller” diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, T, U, V, Zn gibi elementler oluşturur [Uslu,1997].

Metaller bilinen en değerli maddeler arasındadır. Bunlar çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Başka bir deyimle, metaller, medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir. Zamanımızda bile insanlar büyük problemlerinin çözümünde gene metallere başvurumaktadırlar. Bunun en basit göstergesi, enerji sorunu için uranyumun kullanılmasıdır [Uslu,1997].

İnsanlar metal filizlerinin yer kabuğundan çıkarılması, depo edilmesi, taşınması, kırılması, flote edilmesi, eritilmesi, rafine edilmesi, kullanılacak şekle getirilmesi, kullanılması, eskimesi ve çevreye atılması esnasında metallerle hep karşı karşıyadır. Ayrıca bir metal filizinin çıkarılmasından rafine edilmesine kadar geçen süre içinde insanlar genel olarak canlılar , sadece o metalle değil, filizinde o metalden daha az oranda bulunan öteki metallerlede karşı karşıya gelmektedir.

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde birikme şeklinde de olabilir. Metalik kirlenmeler organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Bir metal bileşiği başka bir bileşiğine dönüşebilir. Dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin



çok toksik ve suda çözünen bileşiğinde meydana gelebilir(metil civa gibi). Bütün bunlara ilaveten metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenir. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri yanında zararlı yönleride vardır. Çünkü, hiç kirlenmemiş temiz bölgeler kirlenmiş olur.

ABD sularındaki metaller, konsantrasyonları ve müsaade edilen sınır değerleri Tablo.2.1.' de verilmiştir [Gündüz,1994].

Tablo.2.1. ABD sularındaki metaller, konsantrasyonları ve müsaade edilen sınır değerler

Metal	Minimum	Maksimum	Ortalama	Müsaade edilen sınır değeri
Baryum	2	340	3	1000
Bakır	1	280	15	1000
Berilyum	0,01	1,22	0,19	-
Çinko	2	1183	64	5000
Demir	1	4600	52	3000
Gümüş	0,1	38	2,6	50
Kadmiyum	1	20	9,5	10
Kobalt	1	48	17	-
Krom	1	112	9,7	50
Kurşun	2	140	23	50
Mangan	0,3	3230	58	50
Molibden	2	1500	68	-
Nikel	1	130	9	-
Valadyum	2	300	40	-

Canlılar için gerekli olan elementler ve işlevleri tablo.2.2’de verilmiştir.



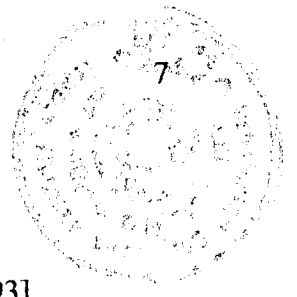
Tablo.2.2. Canlılar için gerekli olan elementler

Element	İşlevi
Bakır	Oksitleyici enzimler için gerekli ve hemosiyanin de bulunur.
Çinko	Birçok enzimi aktive eder.
Demir	Canlı için gerekli en önemli geçiş elementi, hemoglobin ve enzimlerde bulunur.
Kalay	Fareler için gereklidir, ancak fonksiyonu bilinmemektedir.
Kobalt	Birçok enzimi aktive eder ve vitamin 12’de bulunur.
Krom	Gelişmiş hayvanlarda bulunur ve insülini aktive eder.
Mangan	Bazı enzimleri aktive eder.
Molibden	Bazı enzimleri aktive eder.
Valadyum	İlkel bitkilerde, deniz hayvanlarında ve insanda bulunur.

2.1. Ağır Metal İyonlarının Toksik Özellikleri

Ağır metallerin fizyolojik ve toksik etkileri genellikle onların serbest iyonlar halinde olmalarından kaynaklanmaktadır. Zehir etkisine sahip ağır metaller kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ön plana çıkmaktadır.

Ağır metallerin meydana getirdiği bazı sağlık problemleri şunlardır; kan hücrelerinde, sinir sisteminde, böbreklerde, embriyoda ve akciğerde olumsuz toksik etkileri vardır. Ağır metaller, kirletmiş olduğu suların kendiliğinden temizlenmesini önlediği gibi tarımsal açıdan da sulamada bazı sınırlamalar getirmektedir. Bu zararlı etkileri göz önüne alındığında ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmaları önem kazanmaktadır [Mutluay,1996].



2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Başlıca ağır metal giderim teknikleri aşağıda verilmiştir [Ülküseven,1993].

- 1.Koagülasyon, çöktürme, kompleks yaparak çöktürme
- 2.Sementasyon
- 3.Elektrolitik geri kazanma
- 4.Solvent ekstraksiyonu
- 5.Sıvı membranlar
- 6.Ters osmoz
- 7.Şarjlı membran ultrafiltrasyonu
- 8.Ozonla muamele
- 9.Flötasyon
10. Aktif karbonla muamele
11. İyon değiştirme
12. Evaporatif geri kazanma
13. Elektrodializ

2.2.1. Çöktürme, Koagülasyon ve Kompleks Yapararak Çöktürme

Çöktürme, atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde bugüne kadar kullanılan en yaygın yöntemdir. Metaller farklı pH değerlerinde çöküyorlar; o halde optimum pH seçilerek birkaç ağır metal ihtiva eden atıksu bu metallerden arındırılabilir. Eğer ortamda kompleks yapıcı madde varsa, bu durumda çökelme engellenebilir. Bunun için organiklerle kompleks yapmış ağır metallerin, ilk önce bu kompleks yapıdan kurtarılması veya serbest hale getirilmeleri gerekir. Serbest hale gelen metal daha sonra çöktürme ile atık sudan kolaylıkla ayrılabilir. Bu kompleks yapıyı bozmak için mevcut metotlar arasından daha çok klor ve ozonla muamele tercih edilmektedir.

Çöktürme sürekli veya yarı sürekli olabilir. Yarı sürekli çöktürme az miktardaki atık suların veya değişken karakterli akımların olması durumunda uygun olmaktadır. Büyük veya oldukça üniform atıksuların arıtma işlemlerinde ise sürekli sistem tercih edilmektedir. pH ayarlaması neticesinde oluşacak çöktürme, genellikle sedimantasyon yolu ile sıvı fazdan ayrılır. Bununla beraber küçük boyutlu katıları atık sudan

ayrılabilmek için filtrasyon gerekebilir. Böyle durumlarda polielektrolitler kullanılarak çökelme hızı önemli derecede arttırılabilir.

Ortaya çıkan çamurun suyu bazı alanlarda çamur kurutma yataklarında giderilmesine karşılık; diğer alanlarda santrifüjleme veya filtrasyon ile giderilmektedir. Bazen, metallerin sözü edilen çamurlardan geri kazanılmaları mümkün olsa bile çoğu zaman geri kazanma işlemlerinin ekonomik olmaması nedeniyle bu yola gidilmemektedir.

Kireç, demir(III)klorür, alum yalnız veya birlikte çöktürücü koagulant olarak su arıtma işlemlerinde kullanılır. Bu koagulantların tipik uygulama dozajları demir(III)klorür için 40 mg Fe/L, kireç için 415mg/L, alum için 220 mg/L 'dir. Metallerin çoğu çökelme ve sedimantasyon ile kolaylıkla ayrılabilir. Bununla beraber, kullanılan koagulanta bağlı olarak farklı neticeler elde edilir. Örneğin, demir(III)klorür civa iyonlarını gidermede kireç veya alümdan çok daha etkilidir. Alum ise nikel ve çinkoyu gidermede çok etkili olmasına karşılık, kurşunu ancak %91 oranında giderebilir.

Ağır metaller poliasitler ile suda çözünebilen kompleksler oluştururlar bir polibazın ilavesi durumunda ise suda çözünmeyen komplekslere dönüşürler. Metaller, kompleks çökeleğin mineral asitleri ile liç edilmesi suretiyle geri kazanılır. Bu ekstraksiyon esnasında polimer kayıpları genellikle minimum olurken poliasit ve polibaz da yeniden kullanılabilir.

Ağır metal içeren atık suların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, prosese, atıksu debisi ve karakteristiklerine, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanmaktadır ve genelde aşağıdaki dört ana başlık altında incelenebilir.

2.2.1.1. İndirgeme-çökeltme Yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir forma indirgendikten sonra, nötralize edilir ve reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma,

koyulaştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların gideriminde kullanılır [Patterson,1977].

2.2.1.2. Yükseltgeme- çökeltme Yöntemi

Bu yöntemde indirgenmiş metal, yükseltgenmiş, kararlı ve çözünmeyen formuna dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon olmak üzere birbirini takip eden üç basamak vardır. Kolaylıkla yükseltgenmeyen metaller için söz konusu prosese kimyasal yükseltgeme basamağını da ilave etmek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksuların arıtımında kullanılır.

2.2.1.3. Nötralizasyon-çökeltme Yöntemi

Bakır(II), krom(VI), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları orama kireç, soda ve /veya sodyum hidroksit katılarak nötrale edilir ve hidroksitleri şeklinde ortamdan uzaklaştırılır.

2.2.2. Sementasyon

Sementasyon, kısaca kimyasal olarak yer değiştirme veya bir metalin diğer bir metal yerine geçmesi olarak değerlendirilebilir. Bakır, civa ve gümüş bu teknik ile atık sulardan geri kazanılan başlıca metallerdir. Sementasyon sadece metallerin ayrılması için değil Cr^{6+} nın Cr^{3+} e indirgenmesi için de uygun bulunmaktadır.

Çözünmüş metal ihtiva eden çözelti çok aktif bir metal ile temasta olduğu zaman, çözünmüş metal iyonları elektrokimyasal olarak aktif metal üzerinde metalik hale indirgenirken; buna karşılık çok aktif olan metalin bir kısmı da iyon halinde çözeltiye geçer. Metaller arasında elektromotor kuvvet (E.M.K) ne kadar büyük ise, sulu fazdaki sementasyon işlemi o kadar hızlı yürür ve az aktif olan metal çok saf bir şekilde elde edilir. Sementasyon işlemine bir örnek olarak bakırın demir üzerine metalik hale indirgenmesi verilebilir. Sementasyon, çeşitli metal kirleticileri ihtiva

eden küçük ölçekli atık suların arıtma işlemlerine tatbik edilebilir. Büyük ölçekli atık suların arıtma işlemlerine de tatbik edilebilir. Fakat büyük ölçekli atık suların arıtma işlemi çok uzun zaman gerektirdiği için, sementasyon işlemi avantajlı olmaktan çıkmaktadır.

2.2.3. Elektrolitik Olarak Geri Kazanma

Elektrolitik arıtma, arıtma teknikleri atık suların arıtılma işlemlerinde en çok istifade edilen tekniklerden biridir. Bu teknik ile siyanürler yok edilir, krom indirgenir ve metaller çok saf bir şekilde geri kazanılır. Elektrolitik prosesler, yüksek konsantrasyonda metal ihtiva eden atık suların arıtılma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına karşılık, düz elektrodlar ile yapılan geleneksel elektrolizle çok düşük verim elde edildiğinden dolayı seyreltik atık suların arıtılma işlemlerinde kullanılmaları pek uygun bulunmamaktadır. Çünkü, seyreltik sulu çözeltilerin çok yüksek elektrik direncine sahip olmaları nedeniyle bu yöntemle arıtılmaları çok pahalıya mal olmaktadır. Elektrolitik proseslerden, hem pek çok metal kirletici içeren kaplamacılık ve asitli maden işletme atıksularının arıtılmasında, hem de fotoğrafçılık işlemlerinden gelen atıksulardan gümüşün geri kazanılmasında da istifade edilmektedir [Rangsayatorn,2003].

2.2.4. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz bir membran prosesi olup, elektrik alan etkisiyle iyonik kirleticileri konsantre etmesine veya gidermesine karşılık, daha çok tuzlu sulardan içilebilir su elde edilmesindeki uygulaması ile tanınır. Elektrodiyaliz işleminden yüksek verim elde etmek için, anahtar görevi gören anyon veya katyon seçici membranın çok ince olması gerekir. Bu proseste, besleme membranın bir tarafındaki bölmeye alınır ve uygun bir doğru akım voltajı tesiri ile anyonların veya katyonların membran içerisinden diğer taraftaki bölmeye göç etmeleri sağlanır. Böylece anyon seçici membran ile katyonların, katyon seçici membran ile de anyonların membran içersinden geçişleri engellenerek atık su istenmeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir.



2.2.5. Solvent Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, kimyasal proses endüstrilerinin temel birim işlemlerinden biridir. Buna karşılık, ancak 1960'lı yıllardan sonra atık suların arıtma işlemlerinde kabul görmeye başlamıştır. Metallerin ekstraksiyonu esnasında sulu çözelti önce ağır metal iyonları ile tercihli olarak birleşen inorganik reaktif ile temas ettirilir; daha sonra ağır metal-organik bileşiği organik fazda çözünebilen şekline dönüştürülür. Solvent formülasyonu su ile karışmadığı için, fazlar temas işleminden sonra kolaylıkla ayrılabilir. Bundan sonra metal organik fazdan sıyrılır ve geleneksel metotlarla geri kazanılabileceği suda çözülebilir formuna konsantre edilir. Kullanılan solvent, çok kez taşıyıcı solvent ve taşıyıcı solventte çözünmüş ekstraktanttan ibarettir. Çünkü, ekstraktantların bir kısmı çok viskoz olduğu için taşıyıcı solvent ile viskozitelerinin düşürülmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bazen modifier denilen üçüncü bir komponent katarak tuz çökmesinin veya üçüncü bir fazın oluşumunun engellenmesi gerekebilmektedir. Pek çok ekstraktant hayli seçicidir. Örneğin LIX 34'un bakıra karşı büyük ilgisi vardır ve modifier kullanılmaksızın bakırı ekstrakte eder. Taşıyıcı solventlere örnek olarak Solvesso 100, Chevron 3 ve Norpar 12 gibi ticari isimler ile bilinen kerosen verilebilir.

2.2.6. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar esasen su ile karışmayan emülsiyonlar olup; hidrokarbon solvent, yüzey aktif madde ve aditif karışımından meydana gelen yağ fazı olarak da değerlendirilebilirler. Bunun yanında, atık sulardan ekstrakte edilen kirletici maddelerin sıyırma işlemlerinin yapılabilmesi için, uygun reaktif içerikli sulu çözelti damlacıklarını da kuşatmış haldedirler.

Sıvı membranlar pek çok hususta solvent ekstraksiyonuna benzemesine karşılık, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek kademede birleştirdiği için solvent ekstraksiyonundan farklı olmaktadır. Eğer ayrılacak kirleticiler yağ fazında yeterince çözünmüyorsa, transfer işlemini kolaylaştırmak için uygun bir iyon taşıyıcı veya

ekstraktant da ihtiva etmek durumundadır. Bu prosesin, ağır metaller, NH_4 ve bir çok organik bileşimin atıksulardan giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir.

2.2.7. Ters Ozmoz

Ters ozmoz, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir proses olarak tanımlanabilir. Bu proses esasen bir konsantrasyon tekniği olup, daha çok konsantrenin yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmektedir.

Ters ozmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok keskin bir fark bulunmaz. Bununla beraber, ultrafiltrasyon katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters ozmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir proses olarak değerlendirilebilir.

2.2.8. Şarjlı Membran Ultrafiltrasyonu

Şarjlı membran ultrafiltrasyonunda, yüksek su geçişi sağlayan ve ağır metalleri mükemmel bir şekilde geri iten negatif yüklü membranlar kullanılır. Şarjlı membran ile ağır metallerin veya iyonik katıların ayrılması, metaller veya iyoniklerin membran üzerindeki sabit şarj grupları tarafından geri itilmesi esasına dayanır. Şarjlı membran ultrafiltrasyonu, asitli madencilik, kağıt endüstrisi, elektrolitik kaplama suları gibi sentetik çözeltilerin sözü edilen kirleticilerden kurtarılmasında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

2.2.9. Ozonla Muamele

Ozonla muamele, su ve atıksu arıtma işlemleri için en geçerli tekniklerden biri olarak kabul edilir. Su arıtımında çok önceden beri kullanıldığı halde, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması işlemlerinde kullanılması daha yenidir. Petrol rafineleri, fotoğrafçılık ve elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen deşarjlar; ozonlama ile başarılı bir şekilde arıtılan atık sulardan sadece birkaçıdır.

Ozonlama ile suda çözünebilen metal-organik kompleksler, fenoller, siyanidler ve yüzey aktif maddeler de kolaylıkla bozunurlar. Bu işlemin önemli bir diğer uygulaması da içme sularından demiri ve mangany elimine etmesidir.

2.2.10. Köpükle Ayırma (Flotasyon)

Son yıllarda bu prosesler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılma işlemlerinde de çok kullanılmaya başlandı. Köpükle ayırma prosesleri, iyon flotasyonu, çökeltme flotasyonu ve mikrofiltrasyon olmak üzere birkaç kategoriye ayrılabilir.

İyon flotasyonunda, ayrılacak iyonlar ile hemen hemen stokiyometrik oranda yüzey aktif madde kullanılır. Yüzey aktif madde metal iyonları ile birleşerek suyu sevmeyen kolloidler oluşturur ve onları gaz-sıvı ara yüzeyinde bir araya getirir.

İyon flotasyonunun aşırı seçiciliğine karşılık, nispeten yüksek reaktif dozajları kullanmayı gerektirir. Bundan dolayı, prosesin ekonomik olarak kullanılabilmesi köpükte konsantre olan yüzey aktif maddenin geri kazanılmasına bağlı olmaktadır.

2.2.11. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyonu çözülmüş organiklerin ayrılması için kullanılan tekniklerin en popüler olanlarından. Tanecikli karbon yapı tercih edilmesine karşılık ; hem tanecikli, hem de toz hali ile de kullanılabilir. Aktif çamur sistemlerinde (havalandırma havuzlarında) toz halindeki aktif karbonun kullanılmasından sonra, petrokimya, tekstil ve diğer atıksuların arıtılma işlemlerinde de son yıllarda aktif karbon kullanılmaya başlanmıştır. Aktif karbonun bunların yanında, biyolojik arıtma işlemleri sırasında ağır metalleri gidermesi, KOİ ve BOİ değerlerini iyileştirmesi gibi üstünlükleri de bulunmaktadır. Metal ayırma işlemlerinde kullanılan aktif karbon kostik ile desorpsiyon, ısıl yenileme, asit ile yıkama gibi yöntemlerle yenilenebilmektedir [Hassler,1974].

2.2.12. İyon Değişirme

Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır. Bugün iyon değiştirme yöntemiyle sulardan Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi sertliğe sebep olan maddelerden, Cr, Cu gibi ağır metallere kadar çok sayıda maddenin arıtılması gerçekleştirilmektedir. İyon değişimi sırasında meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir ve kütle kanunlarına uygun olarak gerçekleşir [Şengil,2000].

Bu işlemde çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar yada anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değiştirme geleneksel metotların başarılı olamadığı atık suların, bilhassa seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Kirlenmeyi önlemek, dolayısıyla membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile hem ağır metaller mükemmel bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olur.

İyon değiştirici reçinelerin su ve atıksu arıtımında kullanıldığı alanları şu şekilde sıralamak mümkündür [Eroğlu,1995; Keskinler,1994].

- a. Atıksulardaki ağır metalleri uzaklaştırma
- b. Tuz uzaklaştırma
- c. Su yumuşatılması
- d. Deminerilizasyon
- e. NH_3 uzaklaştırma
- f. Bazı radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması

2.2.13. Evaporativ Geri Kazanma

Evaporativ geri kazanma, kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin kontrolü için düşünülmüş iyi bir tekniktir. Kaplama banyolarının hemen her tipi için başarı ile uygulanmasına karşılık, atık ısının kullanılabildiği durumlarda çok daha çekici olmaktadır.

2.3. Ağır Metal İçeren Atıksuların Kirlilik Etkileri



Atıksu kirliliği, organik veya inorganik olabilir. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökelme olmadığı sürece çok zehirli boyutlara ulaşabilir. Atıksular ağır metal kirliliği yönünden; BOİ'leri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte olup, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır ve çinko gibi ağır metal iyonlarıdır. Metal kirliliğinin başka bir boyutu ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlarda besin zincirine girmektedir.

Bakır içeren atıksular, bakırın topraktan çıkarılması, saflaştırılması, işlenip mamül haline getirilmesi ve sanayide kullanılması esnasında meydana gelir. Bakır insanda beyin, deri, karaciğer, pankreas ve kalp kasında birikmesi sonucu "Wilsos Hastalığına" sebep olduğu belirlenmiştir. EPA'nın verilerine göre bakır konsantrasyonu atıksularda 1.3 mg/lt üzerinde olmamalıdır. İstenilen bu değerde bakırı tutabilmek için çok yüksek arıtım teknolojisi gerekmektedir. Bakır, kirli suda Cu^{+2} iyonları, hidroliz ürünleri CuCO_3 veya organik kompleksleri şeklinde bulunur [Patterson,1991; Zajic,1971].

İnsan sağlığı için ana elementlerden biri olan bakır ise daha geniş bir ölçekte şöyle ifade edebiliriz. Ortalama her gün 2 ile 5mg arasında diyetlerde bakır içerir. Ayrıca ilaçlarda geniş bir şekilde genelde 20mg/lt konsantrasyonda bakır kullanılır. Her ne kadar yüksek konsantrasyonlarında toksik olabilirse de genetik olarak normal durumlarda nadiren problemlere sebep olur. Çünkü vücut aşırı derecede ki bakır ifraz edebilir. Aksine kurşun yükseltir. Çünkü bakır ana maddedir. Vücutta ki protein komplekslerinde ki sınırlayıcıdır. Bakırın kurşundan daha az toksiditede olduğuna dikkat edilmelidir.

İçme suyunda ki konsantrasyonları genellikle düşüktür. Ancak 3mg/l'ten fazla olursa, suyun üzerinde ki konsantrasyonlarda kötü bir tada sebep olur. Bakır metali içine alan alanlardaki sularda mevcuttur. Bakır borular evlerde geniş bir şekilde sıcak ve soğuk su sistemleri için kullanılır [Gray,1994].

Ayrıca, bakır alglerin gelişimi için gerekli olan bir besi maddesidir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda geniş ölçüde algleri öldürmekte kullanılır. Deniz suyunda hem partikül formunda hem de organik kompleksler halinde bulunur. Okyanuslarda ki yosunlarda denizlerdekinden daha fazla bakır vardır [Kratochvil,1998 ; Volesky,1989].



3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir çözültiden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir [Keskinler,1994]. Başka bir ifadeyle; iki faz arasında ki ara yüzeyde materyal toplanması var ise adsorpsiyonun meydana geldiği söylenir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir. Adsorpsiyon ilk olarak gaz için 1773'te Scheele tarafından, çözültüler için ise 1785'te Lowitz tarafından gözlenmiştir. Atıksu arıtımında adsorpsiyon, atıksularda çözünmüş olarak bulunan bazı organik ve kimyasal kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanmaktadır.

Herhangi bir katı örgüsü içinde ki atom veya moleküller, aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlardan nispeten zayıf Van Der Walls çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğeri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır. Bu serbest kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerinde ki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğeri nazarı tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer [Demirel,2000].

3.1. Adsorpsiyonun Mekanizması

Adsorpsiyon, adsorbent katıların yüzeyine bir maddenin toplanması işlemidir. Çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasında ki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [Keskinler,1994].

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon Van Der Walls kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşitleri arasındadır ve tersinir bir olaydır [Keskinler,1994]. Van Der Walls kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi hemen hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz büyük bir enerji oluşur (0,5-5 kcal/mol). Aktivasyon enerjisi düşük ve bağlar zayıftır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır [Metcalf,1990].

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon da katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıdadır [Keskinler,1994]. Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplayan yüzeyde ki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifik, ancak bazı katı adsorplayıcı, bazı gaz veya sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Adsorpsiyon sırasında meydana çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. (5-100 kcal/mol). Aktivasyon enerjisi de yüksektir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Rejenerasyonu zordur [Harward,1964].

3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

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

Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi zaman birlikte veya art arda oluşurlar .

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi sırasında adsorbent tarafından tutulurlar ve çözeltiden uzaklaştırılırlar. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir.

Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur.

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için ;

*Adsorbent maddenin yüzeyine tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.

*Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekir.

*Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması gerekir.

Görüldüğü üzere adsorpsiyon olayı için bir takım ön koşullar gerekmektedir. Ancak adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, sıcaklık, pH, adsorbentin özellikleri, adsorbent molekülünün büyüklüğü, adsorbe olan maddenin çözülebilirliği, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri gibi etmenlerde vardır [Keskinler,1994].

3.2.1. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa, tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı sınırlandırılan etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür [Keskinler,1994; Treybal,1980; Weber,1989].

3.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon hızını ve büyüklüğünü etkileyen bir faktördür. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Bu nedenle adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artar. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimleri yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon prosesinde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilir.

3.2.3. pH

Ortamin pH'ı bir çok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıkları için , diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Genellikle, sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonun pH'ı azaldıkça arttığı bilinmektedir. Öte yandan yapısı basit bileşikler nötral durumda en az adsorbe olurlar. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorpsiyon özelliği gösterirler.

3.2.4. Adsorbentin Özellikleri

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve porozlu bir yapıda olması gerekir.

3.2.5. Adsorbat Molekünün Büyüklüğü

Moleküller adsorplanmak amacıyla bir adsorbantın gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Yapılan araştırmalar alifatik asitler, aldehitler veya alkoller gibi bileşiklerle yapılan adsorpsiyonda, molekül boyutunun artmasıyla, adsorpsiyonun arttığını göstermiştir.

Bir çok atıksu farklı büyüklüklerde bileşenlerin bir karışımından meydana gelir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin adsorbantın gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önler. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlar.

3.2.6. Adsorbe Olan Maddenin Çözülebilirliği

Adsorpsiyonun olabilmesi için, bir molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbentin üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli çekiciliğe sahiptir. Bu yüzden çözülemez bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de kolay kolay adsorbe olmaz. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

3.2.7. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar bağlanmışsa, yani hidrofilik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilimi o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihi olarak daha çok adsorplanırlar. Polar bir çözünen daha polar olan evreyi tercih eder.

Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır [Keskinler,1994; Treybal,1980; Weber,1989].

3.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazında ki derişimi sabit kalır.

Bir adsorbent ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta dengede ki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplaticı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir.

Metalin mikroorganizmaya adsorpsiyonu tersinir bir olaydır ve adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden başlıca üç model vardır [Metcalf,1990].

3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi çözünenin konsantrasyonunun sınırlı olduğu değer aralıklarındaki adsorpsiyonu açıklayan amprik bir izotermdir. Şu şekilde ifade edilir.

$$x / m = K_f C_e^{1/n}$$

Burada:

x = Adsorbe edilen kirletici miktarı, g

m = Adsorpsiyonda yer alan adsorbent miktarı, g

K_f = Freundlich adsorpsiyon katsayısı

C_e = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan kirletici konsatrasyonu, g/m³

n = Deneysel katsayı

Her ne kadar Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel bir ifadeyse de, geniş bir şekilde çeşitli durumlar altında yararlı olduğu kanıtlanmıştır [Schroeder,1987; Tahran,1983].

Freundlich modelinin logaritmik şekli lineerdir ve aşağıda ki gibi izah edilir.

$$\text{Log}(x/m) = \text{log}K_f + (1/n) * \text{log}C_e \quad (3.2)$$

Denklendende anlaşılacağı üzere $\text{log}C_e$ 'ye karşı $\text{log}(x/m)$ grafiği çizilirse eğim, $1/n$ 'i ve kesim noktası, $\text{log}K_f$ 'yi verir.

3.3.2. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi

Langmiur modeli şu varsayımlara dayanarak homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır. Adsorpsiyon enerjisi sabittir ve adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır. Adsorpsiyon tek tabakalı oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyonudur. Langmiur izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [Keskinler,1994; Sağ,1993].

$$x/m = abC_e / (1 + aC_e) \quad (3.3)$$



a= deneysel sabit

b= doygunluk katsayısı, m³/g

Langmiur modeli lineer olarak şu şekilde yazılabilir.

$$C_e/(x/m) = 1/ab + C_e/a \quad (3.4)$$

Denklemdende anlaşılacağı gibi C_e , $C_e/(x/m)$ 'e karşı grafiğe geçirilirse eğim, $1/a$ 'yı ve kesim noktasıda, $1/ab$ 'yi verir.

Langmiur ve Frenlich modelleri seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verimlerinin her iki izotermde de aynı olduğu bilinmektedir.

3.3.3. Brunaur-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Brunaur, Emmett ve Teller 1938 yılında çok tabakalı adsorpsiyonu karakterize eden adsorbatın adsorbentin yüzeyinde tek tabakadan daha kalın olabileceği kabulüne dayalı olan bir adsorpsiyon izotermi türetmişlerdir. Bu izoterm genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve her iki tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır [Smith,1981].

İzoterm modeli aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$x/m = \Delta C X_m / (C_s - C) (1 + (A - 1) C / C_s) \quad (3.5)$$

Burada

x= Adsorbe edilen kirletici miktarı, g

m= Adsorbent miktarı, g

X_m = Tek tabaka adsorpsiyonunun tamamlanması için gerekli olan kirletici miktarı, mol/g

C=Kirleticinin çözeltideki denge konsantrasyonu, mol/L

C_s =Kirleticinin doygunluk konsantrasyonu, mol/L

A=Adsorbent yüzeyi ile kirletici arasındaki etkileşimin serbest enerjisini tanımlayan bir sabit

Bu izoterm aşağıdaki gibi lineerleştirilebilir.

$$C/(C_s-C)x/m=1/AX_m+A-1/AX_m \cdot C/C_s \quad (3.6)$$

Denklemden de anlaşılabacağı gibi $C/(C_s-C) \cdot x/m, C/C_s$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse; eğim, $(A-1)/AX_m$ 'i ve kesim noktası, $1/AX_m$ 'i verir.

Üç izotermde, atıksulardan elde edilen adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılmaktadır. Çevre mühendisliğinde Freundlich izotermi oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur. BET ve Langmiur izotermileri, Freundlich izotermi kadar sıklıkla kullanılmaz.

3.4. Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorpsiyonu

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak, hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir. Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde vakuollerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedirler [Pekin, 1979; Pekin, 1980].

Öte yandan krom, kurşun, civa, bakır, çinko gibi ağır metallerin aşırısının yaşayan hücreler üzerinde toksik bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir. Nitekim sınır değerlerin üzerindeki ağır metal derişimleri aktif çamur proseslerini deaktive etmektedir [Macaskie and Dean, 1989]. Gerek ağır metallerin toksik etkisi ve gerekse mikroorganizmalarla ağır metal adsorbsiyonunun mekanizmasının tam olarak açıklanamaması, konunun günümüze değin bir fenomen olarak anılmasına yol açmıştır. Gerçekten de mikroorganizmalarla ağır metal adsorbsiyonun mekanizması incelendikçe, kullanılan mikroorganizmanın hücre yapısına bağlı olarak değişik mekanizmaların etkili olduğu sonucu elde edilmiştir.

3.4.1. Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorblanma Mekanizması

Mikroorganizmalarla metal adsorbsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorbsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorbsiyonu sonucudur [Ting,1989; Brady and Duncan, 1994]. Mikroorganizmanın, sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorblamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir.

Bunlardan ilki; Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorblanabilir. Bu olaya iyonik adsorbsiyon adı da verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerir. Algal polisakkaridlerin çoğu, örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir [Volesky,1989].

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

Üçüncü hipotez şöyle açıklanmıştır, hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur [Crist,1981; Volesky,1989]. Amfolit karakterde olan proteinlerinde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH' ı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH' larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorblandıkları

düşünülebilir [Sağ,1993]. Dolayısıyla ortam pH'ının ağır metal adsorbsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir.

Son hipotezde ise, bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp* hücrelerinde bulunan organik fosfattan, inorganik fosfatı serbest bırakan fosfataz enzimi ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar [Macaskie and Dean, 1987; Macaskie and Dean, 1989].

Günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermektedir ki kullanılan mikroorganizmanın hücre tipi ve içerdiği temel bileşenler metal adsorbsiyon mekanizmasını belirlemektedir. Metal alımında ikinci basamak, metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denir [Ting and Lawson, 1989].

Isısal veya kimyasal yöntemlerle öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan, adsorbsiyon işlemi "biyosorpsiyon" olarak tanımlanmaktadır [Ting and Lawson, 1989]. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikroçökelme vb. gibi bir çok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Öte yandan bazı öldürme tekniklerinin biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı da kanıtlanmıştır [Brady,1994].

3.4.2. Mikroorganizmaların Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması

İlk olarak Polikarpov(1966), radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olduğunu iddia etmiştir [Volesky,1989].

Tezuka(1968), aktif çamur bakterisinin tersinir flokulasyonunun negatif yüklü hücre yüzeyleri ile çözeltideki Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iki değerlikli katyonlar arasında kurulan iyonik bağ köprülerinin bir sonucu olduğunu ileri sürmüştür. Bu konuda Chiu (1972) yaptığı çalışmalarda, uranyum giderebilen bir fungal kültürü atıktan izole etmeyi başarmıştır.

Beveridge ve Murray (1976), *Bacillus subtilis*'in saf hücre duvarının yüksek atom numaralı elementleri adsorpladığını ve daha sonra bu elementlerin geri kazanılabileceğini göstermiştir.

Shumate ve arkadaşları (1978), *Saccharomyces cerevisiae*'nin uranyum adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık ve ortamda bulunan diğer anyon ve katyonların derişimlerinin etkisini incelemiştir.

Prokaryotlar ve ökaryotların hücre duvarları, temel yapı taşı olarak polisakkarit içerir. Crist ve arkadaşları da (1981), doğal polisakkaritlerin iyon değıştirici özellikleri üzerinde çalışmışlardır.

Benzer çalışmalar devam etmiş ve Tsezos ve Volesky (1981), uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değışik türde mikroorganizmalar kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini çıkarmış, sonuçları aktif karbon ve iyon değıştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmış ve mikroorganizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip olduklarını göstermişlerdir.

Darnall ve arkadaşları (1986) ise, *C.vulgaris*'e metal iyonlarının farklı pH değerlerinde seçici olarak bağlandığını gözlemişlerdir.

Bu konuda ülkemizde ilk defa Aksu ve Kutsal (1988) tarafından yapılan çalışmalarda, yeşil alglerden *Chlorella vulgaris* ile Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+6} ve Fe^{+2} nin tek bileşenli adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta ve akışkan yatak reaktörde incelenmiş, sonuçların adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu gösterilerek, alglerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip biyosorbentler olduğu kanıtlanmıştır [Aksu,1997; Mutlu,1997].

Aynı konudaki çalışmalara Sağ ve Kutsal(1993) tarafından devam edilmiş ve bu araştırmacılar daha farklı türdeki mikroorganizmalarla Cr^{+6} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ve Fe^{+3} adsorpsiyonunu kesikli karıştırmalı kaptı, akışkan yatak reaktörde ve tutuklanmış mikroorganizma ile dolgulu kolon reaktörde incelemişler, sürekli sistemde en uygun reaktörün dolgulu kolon olduğunu belirtmişlerdir.

Atık sulardan ağır metal iyonlarının mikroorganizmalarla giderimi üzerine dünyada ve ülkemizde yakın zamana kadar yapılan çalışmalar tek bileşenli metal iyonu çözeltilerinin arıtımına yöneliktir. Ancak çoğu endüstri atıksuyunda ağır metal iyonlarının birden fazla çeşitte bulunduğu düşünülürse, metal iyonu kombinasyonlarının mikroorganizmalara adsorpsiyonunda çeşitli fizyolojik, biyokimyasal ve ekolojik prosesleri nasıl etkilediğini bilmek gerekmektedir.

Çoklu metal iyonu karışımlarıyla ilgili çalışmalar Ting ve arkadaşları (1991) tarafından başlatılmış ve bu araştırmacılar ışık varlığında ve yokluğunda *C. vulgaris* ile kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonlarının, metabolizmaya bağlı ve yarışmalı giderimini araştırmışlardır. Sürekli sabit ışık altında, hücresel metabolizma için temel bir element olan, çinko(II) gideriminin, kadmiyum(II) iyonları tarafından açıkça inhibe edildiğini gözlemişler; aynı deneysel koşullarda hücresel metabolizma için temel bir element olmayan kadmiyum(II) gideriminin ise, çinko(II) varlığından etkilenmediğini belirtmişlerdir.

Ölü veya yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmanın daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiş ve buna neden olarak ölü hücre yüzeyinin yapısındaki değişiklikler gösterilmiştir. Ölü mikroorganizmalarla yapılan adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmıştır [Sağ,1993; Volesky,1989].

4. AĞIR METALLERİN POLİMER TUTUCULARLA TUTULMASI

Metal iyonlarının algal hücre içerisinde yada üzerindeki farklı fonksiyonel gruplara bağlanması işlemi biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Bu fonksiyonel gruplar protein, yağ ve karbonhidratlardan oluşur (26).Biyosorpsiyonda metal bağlanma mekanizması; birleşim, koordinasyon elektrostatik çekim kuvveti ya da algal biyokütleyle metal iyonlarının bağlanmasında önemli rol oynayan mikro çökeltme gibi farklı işlemler içerir. Bu prosesi açıklamak için Langmuir ya da Freunlich tipi izotermeler kullanılmakla birlikte iyon değişimi de kullanılmaktadır [Schiewer,1996].

Koagülasyon, çöktürme, kompleks yaparak çöktürme, sementasyon, elektrolitik geri kazanma, solvent ekstraksiyonu, sıvı membranlar, ters osmoz, şarjlı membran ultrafiltrasyonu , ozonla muamele, flotasyon, aktif karbonla muamele, iyon değiştirme, evaporatif geri kazanma ve eletrodiyaliz gibi geleneksel metotlarla atıksulardan ağır metallerin giderilmesi teknolojik olarak uygun olmayabilir yada ekonomik olmaktan çok uzak görünmektedir. Bu sebeplerden dolayı çevre ve ekonomi göz önüne alınarak yeni teknolojilerin gelişmesi için çok çaba harcanmıştır.

Bir çok araştırma göstermiştir ki ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde biyosorpsiyon uygun olabilmektedir. Çünkü geleneksel metotlarla kıyaslanabilir olup ucuz adsorpsiyon materyalleri kullanmak mümkündür [Veglio,2002].

Biyosorpsiyon toksik ağır metalleri arıtması, yüksek arıtma verimi ve ucuz hammaddesi ile diğer arıtma tekniklerine bir alternatif olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten biyosorpsiyon diğer endüstrilerin atık ürünlerini kullanması ile diğerlerine bir avantaj sağlar.

Bir çok asidik biyopolimerin metal bağlama özellikleri ile sucul ortamlardan alüminyum, bakır, kurşun, kobalt gibi ağır metalleri sucul ortamlardan uzaklaştırdıkları bilinmektedir [Crist,1994; Schiewer,1995].

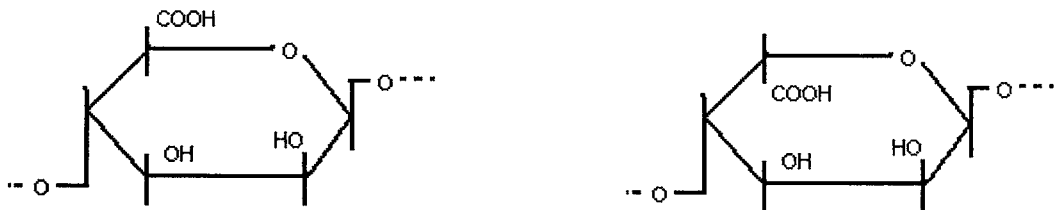
Bu biyopolimerler, yapılan çalışmalarda bazen saf halde, bazen de üzerlerinde ölü mikroorganizmalar tutuklanarak ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmışlardır.

Biyopolimerler ile ağır metal adsorpsiyonunda en fazla kullanılan biyopolimer sodyum aljinat jelinin kalsiyum klorür çözeltisine damlatılmasıyla elde edilen kalsiyum aljinat bilyeleridir [Chen,1993].

4.1. Aljinat Jeller

'Jel'' terimi, sıvı ortamlarda şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı polimerik örgüden oluşan yapıları tanımlamak amacıyla kullanılır. Polisakkaridlerin bir türü olan aljinat jeller aljinik asidin çeşitli türevleri olan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} tuzları şeklinde bulunurlar.

Aljinik asitler, mannuronic ve guluronic asitlerin polimerleridir (Şekil 4.1.). Polihidroksi yada policarboksilik asit chelatları yada her ikisinin bir karışımı gibi davranabilir [Volesky,1989]. Aljinik asit 1881 yılında, Stanford tarafından, kahverengi su yosunlarından ekstraksiyonla elde edilmiştir. Bu yosunlardaki aljinik asit içeriği % 20-40 arasında değişmekte olup, hücre zarının temel bileşenin oluşturur. Aljinat uzun zincir şeklinde bloklardan oluşan düzensiz bir şekilde sıralanmış β -D-Mannurate ve zincirli α -L- Guluronate den ibaret lineer bir polisakkarittir. Bu bloklar üç tür polimer segment içerir. Bunlardan birincisi D-mannuronic asit birimi, ikincisi L Guluronic asit birimi ve üçüncüsü Dmannuronic asit ve L guluronic asit kalıntılarını içeren birimdir. Biyopolimer bağları değişen uzunlukta ve oranlardadır. Farklı aljinatlar farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterirler.



Şekil 4.1 Manuronic acid and guluronic acid.

Aljinik asitin sodyum, potasyum, amonyum tuzları ve propilen glikol ester türevi, suda kolaylıkla çözünbilmesine karşın, aljinik asit ve kalsiyum tuzunun sudaki çözünürlüğü son derece sınırlıdır. Sodyum aljinat, kokusuz tatsız bir toz olup, suda çözündüğünde viskoz kolloidal bir çözelti oluşturur. Çözeltinin viskozitesi, sıcaklık, derişim, molekül ağırlığı ve polivalent metal katyonlarının varlığına bağlıdır. Ticari aljinatların % 1 lik (w/v) çözeltisi 10 cp ile 2000 cp arasında değişen viskozite değerlerine sahiptir [Mc Neely,1959].

Çözelti viskozitesi sıcaklıkla azalır ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde yapısı bozulur. Aljinat çözeltilerinin viskozitesi, pH 4-10 aralığında pH dan etkilenmez. PH 4' ün altında serbest asit çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak viskozitesi artma eğilimi gösterir. Aljinat jel oluşumu, ortamdaki yeterli miktarda Ca veya diğer polivalent metal katyonlarının varlığında veya asidik çözelti ortamında gerçekleşir. Oluşan jeller, şeffaf ve oda sıcaklığında erimeyen yapıdadırlar. Ca-aljinat yapısındaki jeller, ortamda bulunan fosfat iyonlarından etkilenerek bozunurlar.

Aljinat jeller gıda, kozmetik, tekstil, kağıt, plastik ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu aljinat jeller, iki değerlikli metal çözeltileri içerisine damlatılmak suretiyle aljinat bilyeleri oluşturulur. Bu bilyeler ile ağır metal içeren atıksuların arıtılması çalışmalarında kullanılmaktadır.

4.1.1. Aljinatın Özellikleri

4.1.1.1. Çözünabilirlik

Aljinik asidin suda çözünabilen tuzları (Na^+ , K^+ , v.s.) amonyum, düşük molekül ağırlıklı aminler ve dörtlü amonyum bileşiklerini içerir.

Aljinik asit ve tuzları polivalent metal tuzlarıyla çözölememelerine rağmen mağmezyum aljinat istisnadır ve çözölebilir.

Aljinatlar, alkoller ve ketonlar gibi su miscible solventlerle çözülebilirler. Aljinat çözeltisi soğuk yada sıcakta hazırlanabilir. Sodyum aljinatın sütte ve sert suda çözünmesi zordur. Çünkü her ikisi de Ca^{+2} içerir. Aljinat çözeltisi kolaylıkla hazırlanabilir. İlk önce aljin az bir miktar alkol yada gliserol ile ıslatılır, sonra üzerine su ilave edilir. Propilen glolikol aljinat (PGA) kalsiyum iyonları tarafından etkilenmez ve sütte de çözünebilir. Ortamın pH'ı 4'ten az olduğu zaman PGA kalıntıları çözünürlüğü yaklaşık olarak pH:2'ye düşürürler [Lovatelli,1989].

4.1.1.2. Viskozite ve Moleküler Ağırlık

Sodyum aljinat yada PGA çözeltileri suda çözündüğünde yüksek viskozite verirler. Aljinatın viskozitesi konsantrasyonun artmasıyla artar, sıcaklığın artmasıyla azalır. Yüksek viskoziteli aljinatlar düşük viskoziteli aljinatlardan daha belirgindirler. Düşük molekül ağırlıklı aljinatlar Newtonion davranış gösterirler. Düşük seviyede ki kalsiyum iyonlarında artan viskozitenin etkisi özellikle D-mononuronic asit içeren aljinattan daha belirgindir.

Aljinatın ortalama molekül ağırlığı viskozite ve osmos ile aşağıda ki eşitlik kullanılarak ölçülmüştür.

$$[\eta] = K.M^v$$

Ortalama molekül ağırlıkları viskometrik metodla bazı araştırmacılar tarafından ölçülmüştür. Sargassum aljinatları Tablo.4.1.'de özetlemiştir.

Tablo.4.1. Sargassum aljınatlarının ortalama molekül ağırlığı

Kaynak	DP	MW
Sargassum pallidum	93	20,000
Sargassum hemiphyllum	183	39,500
Sargassum herslowianum	116	25,100
Sargassum paten	186	40,000
Sargassum siliquastrum	104	22,600
Laminaria japonica	302	65,100

DP : Ortalama polimerizasyon derecesi

MW : Ortalama moleküler ağırlık

4.1.1.3. Stabilité

Kuru aljınatlar diğér doğal polisakkaritler gibi oksijen, metalik iyonlar ve sıcaklıkta tamamen stabil değildirler. Bóyle durumlarda aljınatlar doğal olarak azalacaklardır. Bu azalmalar bozulma şeklinde cereyan eder. Yüksek viskoziteli aljınatlar orta ve düşük viskoziteli aljınatlara oranla daha hızlı bir şekilde azalırlar. Stabiliteleri bakımından en güçlü aljınattan en zayıfına doğru şöyle sıralanabilir. Sodyum aljınat > amonyum aljınat > aljinik asit. Sonuncusu en az stabil olan üründür.

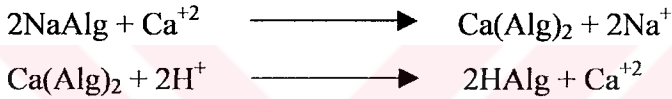
Endüstriyel derecede aljınat çözeltisi havada ki mikroorganizmalarla kolayca azalır. Çünkü numuneler algal partiküller ve nitrojen maddeleri içerir. Saf sodyum aljınat çözeltisi viskozitede farklı değişiklikler olmaksızın oda sıcaklığında birkaç ay saklanabilir. Tüm aljınat çözeltileri sıcaklık artışıyla depolimerize olurlar. Aljınat çözeltileri uzun zaman pH 5,5 ile 10 arasında oda sıcaklığında stabil kalabilirler. Fakat 5,5'in altında jel formunda olacaklardır. Sınırlı kalsiyum iyonlarının miktarı sodyum aljınat çözeltisinin pH 3-4'te oda sıcaklığında oldukça stabildir. Fakat pH:2'nin altında ve pH:6'nın üstünde hızlı bir şekilde viskozitesini kaybedecektir.



4.1.2. Aljinatların Üretimi

Kahverengi su yosunlarındaki aljinik asit başlıca kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları olarak hazırlanır. Aljinatın üretiminde ilk aşamada alkalinite durumları altında iyon değişimiyle çözülebilir sodyum aljinat içinde çözünmez magnezyum ve kalsiyum aljinata dönüştürülür.

Rafine edilmemiş sodyum aljinat çözeltisi ekstraksiyonla çözünmez kalsiyum tuzu formunda ki Ca^{+2} ile filtre edilir ve çöktürülür. Daha sonra ayrılarak kalsiyum iyonlarının giderilmesi için acidification ile çözünmez aljinik aside dönüştürülür.



Daha sonra aljinik asit jelleri dehidrasyondan sonra alkali (Na_2CO_3) tozu ile karıştırılarak yeniden çözülebilir sodyum tuzuna dönüştürülür.



Nihayetinde sodyum aljinat şekillendirilir, kurutulur ve öğütülerek sodyum aljinat tozları elde edilir.

4.2. Kalsiyum Aljinat Bilyelerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Sodyum-aljinat çözeltisi iki değerlikli metal içeren bir çözelti içersine damlatılırsa, suda erimeyen aljinat bilyeleri oluşur. Bu bilyeler geri çevrilemezler, fakat EDTA gibi bir katyon çözücü içerisinde çözülebilir.

İlk birkaç dakika içerisinde bilyeler çözelti içerisinde asılı kalır. Daha sonra katyon cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olarak yoğunluk artışı nedeniyle dibine çökerler [Vellings,1995].

Andresen ve Smisdrod yaptıkları çalışmalarda aljinat jellerin elastikiyet modülüne bağlı olarak yaklaşık 6 saat içerisinde dengeye geldiğini ifade etmişlerdir [Andresen,1977; Anderson,1994]. Buna karşın Velings ve Mestdagh bu süreyi 15 saat olarak belirtmişlerdir. Bilyelerin dengeye gelmesinde katyonun konsantrasyonu, ortamın pH' sı ve iyonik şiddet gibi etmenlerde etkilidir.

Bu bilyeler çapraz bağlanma nedeniyle zaman içerisinde yavaş bir şekilde değişime uğrarlar. Bu değişim bilyenin iç kısımlarına sürekli ve yavaş bir şekilde devam eder. Bu esnada su kaybı ve pıhtılaşma meydana gelir. Bununla birlikte sistem tam olarak dengeye ulaşmaz. Pıhtılaşma nedeniyle bilyenin ağırlığında bir miktar azalma meydana gelebilir [Vellings,1995].

Bilyenin ağırlığını kaybettiği bu olaya synergis olayı denir. Bilyelerin ağırlığında ki azalma 15 saat içerisinde gerçekleşir. Belli bir zaman sonra bilyeler stabil hale gelirler. Bu esnada olan olaylar katyonun yapısından bağımsızdır.

pH 4-10 arasında bilyenin hacmi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı, pH 4'den aşağı düştüğü ve pH 10 dan yukarı çıktığı anlarda bilye hacimlerinde bir azalma meydana gelir. Bunun sebebini Velings ve Mestdagh, pH 'nın 4'ün altında karboksilat gruplarının protasyonun, aljinat bağları arası elektrostatik itmeyi azalttığını ve bu elektrostatik itmenin azalması sonucu bilyelerin hacimlerinde bir azalma sonucu meydana geldiğini ifade etmişlerdir. pH 2 den aşağı düştüğü zaman bilyeler, elastik olmayan beyaz bilyeler şeklinde çok küçük bir hacimde çözeltinin dibine çökerler [Vellings,1995].

Tekrar Velings ve Mestdagh pH 10 nun üzerindeyken Ca(OH)^+ ve Ca(OH)_2 oluşmasını ve oluşan bu şekillerin aljinat bağları arasında köprü oluşturmamasını ve

bunun sonucu olarak elektrostatik itme ve bilye hacimlerinin artması sebebiyle serbest karboksilat sayısının arttığını, pH 12'nin üzerinde ise bilyelerin tamamen dağıldığını belirtmişlerdir.

Bilyelerin fizikokimyasal özelliklerinin bakır uzaklaştırma verimi üzerine etkisinin incelenmesi için yapılan bir çalışmada bilyeler yaş ve kuru olarak kullanılmış. Yaş bilyelerde adsorpsiyon hızının ilk 15 dakika içerisinde daha hızlı olduğu görülmüştür. Yaş bilyelerin içerisinde su olması nedeniyle kütle transfer hızının arttığı ve dolayısıyla adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür. 15. dakikadan sonra ise yaş bilyelerde dengeye doğru bir yönelme tespit edilmiştir. 15. dakikadan sonra ise kuru bilyelerin veriminin daha iyi olduğu tespit edilmiştir [Demirel,2000].

Bunların yanı sıra canlı yada ısısal olarak inaktive edilmiş mikroorganizmaların bilyeler içine hapsedilmesi şeklinde yapılmış çalışmalar vardır. Bu çalışmalarda ısıl aktivitesi yok edilmiş mikroorganizmalarda verimin daha iyi olduğu tespit edilmiştir [Kaçar,2001].

4.3. Biyopolimerlerin Ağır Metallerin Gideriminde Kullanılması

Birçok asidik biyopolimerin üstün metal tutma özellikleri olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır [Holen,1994]. Chen yaptığı çalışmalarda kalsiyum aljinat bilyeleri ile ortamdan bakırı kolaylıkla uzaklaştırmıştır [Metcalf,1990]. Yine Jang bu aljinat bilyelerini kullanarak kobalt maden cevherinden kobalt ve bakır geri kazanmıştır [Crist,1992].

Biyopolimerler seçici, verimli ve ucuz olmaları nedeniyle iyon değişimi ve aktif karbona alternatif olarak kullanılabilirler. Biyopolimer olarak kullanılan aljinat jel tuzlarının bir formu olan aljinik asitten üretilir.

Aljinat jel bilyeleri hazırlamada en fazla kullanılan iki değerlikli metal kalsiyumdur. Bazı araştırmacılar kalsiyumdan hazırlanmış bilyeleri ağır metali uzaklaştırmada saf olarak kullanmışlardır. Bazı araştırmacılar ise bu kalsiyum aljinattan hazırlanmış bilyeler üzerine ölü mikroorganizma tutuklayarak ağır metal giderimin de kullanmışlardır [Sağ,1993].

Kalsiyum aljinatlar ile ağır metal uzaklaştırılması üzerine bir çok parametrenin etkisi bulunmaktadır. Bunları sırasıyla şöyle sayabiliriz; pH, başlangıç ağır metal konsantrasyonu, iyonik şiddet, karıştırma hızı, aljinat bilyelerinin fiziko-kimyasal özellikleri ve sıcaklık gibi parametrelerdir [Chen,1997].

Biyopolimer ve ölü mikroorganizmalar içinde bağlayıcı noktalar, karboksilat, amin, fosfor, sülfat, hidroksil ve diğer fonksiyonel grupları sayabiliriz. Yüzey yüküne bağlı olarak serbest yüzeylerin varlığının pH'ya bağlı olduğu bilinmektedir. pH artışı ile yüklenen bölgeler daha negatif hale gelirler. Crist metal iyonlarının bağlanmasında pH'nın azalması ile bağlanma noktaları arasında bir azalama olduğunu kabul etmiştir. Buna ilaveten metal iyonları uzaklaştırılması esnasında pH artmaktadır. Shiewer ve Volesky yaptıkları çalışmalarda ortama *Sargassum flritan* eklendikten sonra pH'ın 3.5 den 6.0'a çıktığını belirtmişlerdir. Deneylerden çıkan pH değişimi adsorbe edilen hidrojen iyonlarının mol sayısının hesaplanmasında kullanılır. Yapılan çalışmalar pH azaldıkça uzaklaştırma veriminin azaldığını göstermiştir.

Polimerler ile ağır metal uzaklaştırma hızı ve verimi üzerine iyonik şiddetinin de pH gibi önemli derece etkisi bulunmaktadır. Chen kalsiyum aljinat kullanarak bakır uzaklaştırma çabalarında, artan iyonik kuvvet ile bakır uzaklaştırma veriminin azaldığını göstermiştir. Kuyucak ve Volesky de pH'nın ve iyonik kuvvetin sularda hafif metal iyonlarının (Ca, Na, K, Mg, vb) sorpsiyona doğru bir denge değişiminin mümkün olduğunu, diğer yandan distile suda protonlarla yer değiştiren bu metal iyonlarının dengede azaldığını saptamışlardır. Xue ise saf suda büyük miktarda Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının varlığı nedeniyle ağır metallerin algal yüzeye meylinin

azaldığını, buna sebep olarak da biyopolimer ve ölü mikroorganizmaların birkaç fonksiyonel gruba sahip olmasını göstermiştir.

Adsorpsiyon işlemi için Langmuir ve Freundlich gibi yaygın modeller kullanılır. Bu modellerin en büyük avantajı, basit olmalarıdır. Bununla birlikte her ikisi de pH ve iyonik kuvvet gibi önemli parametrelere karşı duyarlıdır. Bu sorunları aşmak için bazı modeller geliştirilmiştir. Crist bileşik iyonlarının etkisini içeren çoklu bileşenli Langmuir modeli kullanmıştır. Bu modelin eksik yanı sabit pH da serbest bağların sabit olmasıdır. Shiewer ve Volesky algal biyokütle ile ağır metal gidermede iyon değişiminin önemli bir rol oynadığını göstermiş ek olarak pH ve metal konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak ağır metal bağlanmasını modellemişlerdir. Bu iki araştırmacı çoklu bileşiklerin dizaynında iki tip bağlanma yerini esas alan Langmuir adsorpsiyon modelini kullanmışlardır [Schiewer,1996; Volesky,1989].

Jang yaptığı çalışmada hidrojen iyonları ile iki değerlikli bakır iyonları arası etkileşimin hesabını içine alan genişletilmiş langmuir modeli kullanılmıştır. Bu modelde hidrojen iyonları ve bakır iyonları için bağlanmış grupların yoğunluğu ve denge sabitinin etkisi verilmektedir. Bu modeli açıklamak için Jang, Grand'ın Egg Box modelini kullanmıştır. Bu modele göre yeterli konsantrasyonlarda iki değerlikli metal iyonlarının varlığında aljinik asidin jelasyonu için her bağ iki karboksil grubuna sahiptir. Düşük pH da H^+ ve Cu^{+2} iyonları karboksil gruplarına (X^-) bağlanmaya çalışırlar. Bu durumu açıklamak için aşağıdaki denklemler gösterilmiştir [Jang,1999].



Burada X serbest karboksil gruplarıdır. X'i şu şekilde ifade edebilir.

$$(X^-) = k_x - Q_{H1} - 2Q_{Cu} \quad (4.3)$$

ve denge sabitleri K_{Cu} ve K_{H} şöyle hesaplanabilir.

$$K_{Cu} = Q_{Cu} / [(Cu^{+2})(X^{-})^{+2}] \quad (4.4)$$

$$K_H = Q_H / [(H^{+})(X^{-})] \quad (4.5)$$

(4.5) ve (4.7) eşitliklerinde

K_x : Litre jel hacmine karşı karboksil gruplarının molsayısı

Q_H : Birim jel hacmine karşı adsorplanan H^{+} 'nin mol sayısı

Q_{Cu} : Birim hacim jel başına adsorplanan Cu^{+2} nin mol sayısı

(4.6) ve (4.5) nolu denklemler üzerinde gerekli işlemler yapılmasıyla aşağıdaki eşitlikler elde edilebilir.

$$[(Cu^{+2})/Q_{Cu}]^{1/2} = 1/k_x [1/k_{Cu}]^{1/2} + [(Cu^{+2})]^{1/2} / k_x [Q_H / (Q_{Cu})^{1/2}] + 2(Q_{Cu})^{1/2} \quad (4.6)$$

Aynı şekilde (4.5) ve (4.6) nolu denklemler üzerinde gerekli düzenlemeler yapıldığı takdirde denklemin son hali şu şekilde olur.

$$(H^{+})/Q_H = 1/k_x K_H + (H^{+}) / k_x [1 + [2Q_{Cu}/Q_H]] \quad (4.7)$$

Bununla birlikte k_x , K_H ve K_{Cu} değerleri eğim ve kesim noktalardan çıkarılır. Eğer önerilen model doğruysa k_x değeri (4.8) ve (4.9) eşitliklerinden çıkarılır. Q_{Cu} ve Q_H değerleri adsorpsiyon proseslerinin materyal dengesinden hesap edilebilir.

$$Q_{Cu} = V_R [(Cu^{+2})_0 - (Cu^{+2})] / V_g \quad (4.8)$$

$$Q_H = V_R [(H^{+})_0 - (H^{+})] / V_g \quad (4.9)$$

Burada 0 ilk şartları göstermektedir.

V_R : Reaktör Hacmi (lt)

V_g : Son denge halinde jelin hacmi (lt)

H^+ : Hidrojen iyonlarının konsantrasyonu (mol/lt)

Burada H^+ şöyle ifade edilebilir.

$$H^+ = 10^{-pH}$$

Diğer taraftan Chen yüzey kompleks formasyonu olarak bilinen SCFM modelini kullanmıştır. Bu modelde pH, iyonik kuvvet, metal iyon konsantrasyonu ve diğer faktörlerin etkisi göz önünde tutulmuştur [Chen,1997].

Aljinatlar ile metal iyonlarının uzaklaştırılması, önce hızlı devre ve bunu takiben nispeten daha yavaş bir faz takip etmektedir. Yavaş faz, birkaç saatten bir güne kadar devam ederken, hızlı faz birkaç dakika ile birkaç saat arasında devam etmektedir.

Metal iyonlarının kinetiğinin incelenmesinde reaksiyon kontrol ve difüzyon kontrol modeli gibi iki model kullanılmaktadır.

Yiecommi ve Tien pH, metal iyon konsantrasyonu ve sorbent konsantrasyonu gibi önemli faktörleri içeren kineol olarak adlandırılan kinetik bir model geliştirmişlerdir. Bu model, sulu oksitler ve aktif karbonun metal iyon adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde açıklamaktadır.

Metal uzaklaştırma işlemini açıklamak için Chen bir reaksiyon kontrol modeli kullanmıştır. Bu modelde Chen reaksiyonların difüzyondan daha hızlı olduğunu kabul etmiştir.

Bağlanma hızlarının tümü her şeyden önce difüzyona bağlıdır. İlk araştırmacılar SCM(shiriking core model) modelini kullanarak biyopolimerlerin ağır metallerin difüzyonunu hesaplamışlardır [Helfferinch,1965; Rao,1982]. Bu model ilk olarak Yagi ve Kunii tarafından geliştirilmiştir [Yagi,1955]. Levenspiel tarafından sıvı partikül akışlı reaktörlerde kullanılmıştır [Levespiel,1972]. Sonra Helfferinch tarafından genel bir kavram olarak sunulmuştur. Rao ve Grupta bunu geliştirerek iyon değiştirici reçine içinde ağır metallerin tutulması için kullanmışlardır. Bu modelde tepkimeye katı partikülün dış kısmı girerken tepkimeye girmeyen bir iç kısmın olduğunu açıklamasına dayanır. Bu olay dış kısımdan tepkimeye girmeyen iç kısma geçişin bir metal difüzyonudur. Böyle bir olay basitçe açıklanması iyon değişimi kinetiği için tam bir matematiksel çözüme izin verir.

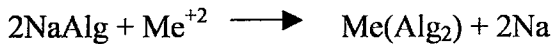
SCM yerine doğrusal adsorpsiyon modeli (lam) da kullanılmaktadır. Bu modele hızlı bir bağlanma meydana geldiği farz edilir ve dinamik bir denge bilyenin tüm noktalarında kurulur. Bu varsayımlar reaksiyon ile difüzyonun diferansiyel sonsuzuna yakın bir biçimde kullanılmasıyla çözülür. Doğrusal adsorpsiyon modelinde reaksiyon hızı, difüzyon hızından daha yüksektir. LAM, SCM modeline göre daha realistik ve farklı yoğunlukta bilyeleri içeren deneyler için daha mantıklıdır.

Kalsiyum aljinatın biyosorpsiyonun belirlenmesinde sadece termodinamik parameterler değil polimerlerin metal bağlama kinetiklerinin de bilinmesi gerekir. Bu veri optimal işletme şartlarının belirlenmesinde önemlidir.

4.4. Ağır Metallerin Giderilmesinde Aljinat Bilyeler Üzerinde Tutuklanmış Mikroorganizmaların Kullanılması

Ca aljinat 1975 den beri biyokatalistlerin, özellikle canlı hücre tutuklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [Arıca,2002; Bashan,2001; Bayramoglu,2001; Jorge,1990]. Yöntem kalsiyum klorür çözeltisi içerisine biyokatalist içeren sodyum aljinat çözeltisinin basınçla verilmesi şeklinde gerçekleşir. Sodyum iyonları ile kalsiyum iyonları yer değiştirir. Suda erimeyen ve biyokatalistleri yakalayan kalsiyum aljinat jel formu oluşur. Bu işlem kolaylıkla kuvvetli ve uygun formda, küresel tanecikli tutuklanmış biyokatalist hazırlanmasına olanak verir [Chen,1993].

Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerirler. Algal polisakkaritlerin çoğu sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşur. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonları ile yer değiştirir. Kendiside iyi bir adsorbent olan alg yapısındaki sodyum aljinatların metal iyonu ile yer değiştirmesi aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir [Mutlu,1997].



Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyonun kinetiği iki basamaktan oluşur. İlk basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten sonra dengeye ulaşır. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyon sonucudur. Metal alımında ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamağa kimyasal adsorpsiyonda denir. Bu tip bir sistem büyük ölçekli endüstrilerde uygulandığında karşılaşılabilecek temel problemler ; adsorplanan metalin geri kazanımı ve biyosorbentin akım çıktısından ayrılarak tekrar kullanımıdır. Adsorpsiyon tersinir bir olay olduğundan, biyosorbent desorbe edilerek metal düşük hacimli ortamlardan yüksek konsantrasyonlarda kazanılır. Tutuklanmış mikroorganizmalar sorbent olarak

kullanıldıklarında çöktürme gerektirmeden bir basamakta ayrılabilirler. Dolgulu kolon veya akışkan yatak reaktörlerde sürekli adsorpsiyon desorpsiyon çevrimleri ile büyük ölçekli sürekli bir ağır metal arıtımı gerçekleştirilebilir [Holen,1994; Ibáñez,2002].



5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum aljinat ticari adı kelp olan Sigma Chemical tarafından üretilen bir aljinik asittir. Bu aljinik asidin yoğunluğu 25 °C de %2 olup, viskozitesi 250 cps dir. Aljinat uzun zincir şeklinde bloklardan oluşan düzensiz bir şekilde sıralanmış β -d-Mannurate ve zincirli α - L- Guluronate den ibaret lineer bir polisakkarittir. Bu bloklar üç tür polimer segment içerir. Bunlardan birincisi D-Mannuronic asit birimi, ikincisi L Guluronic asit birimi ve üçüncüsü D mannuronic asit ve L guluronic asit kalıntılarını içeren birimdir [Vellings,1995].

Deneylerde kullanılan bakır Riedel- de Haën marka Copper (II) chloride-2-hydrate tır. Kalsiyum klorit olarak yine Riedel- de Haën marka kullanılmıştır. Yüzey Aktif Madde olarak Sigma marka Sodium dodecylbenzene- sulfonate kullanılmıştır.

5.2. Metotlar

5.2.1. Na- Aljinat Jelinin Hazırlanması

Düşük yoğunluklu 20g Na-aljinat alınarak saf suda bir cam çubuk ile karıştırmak suretiyle çözüldü ve saf su ile 1000ml'ye tamamlanarak %2'lik Na-aljinat çözeltisi hazırlandı. Çözünme esnasında çözünmenin hızını arttırmak amacıyla çözünme işlemi bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda yapıldı. Jel haline getirilen karışım içerisindeki hava kabarcıklarının çıkması için bir gün süre ile uygun bir ortamda dinlenmeye bırakıldı. SDBS'li jel hazırlamak için ise önce 0.5g SDBS (Sodium dodecylbenzene- sulfonate) tartılıp saf suda çözülür sonra üzerine 20g Na-aljinat yavaş yavaş ilave edilerek çözünmesi sağlandıktan sonra saf su ile 1L' ye tamamlanmak suretiyle 0,5g SDBS'li %2'lik Na-aljinat hazırlanır. Aynı şekilde 2gr SDBS'li içinde işlemler başka bir kaptaki tekrar edildikten sonra 2g SDBS'li %2'lik Na-aljinat çözeltisi hazırlanmış olur.

5.2.2. Calcium Chloride Çözeltisinin Hazırlanması

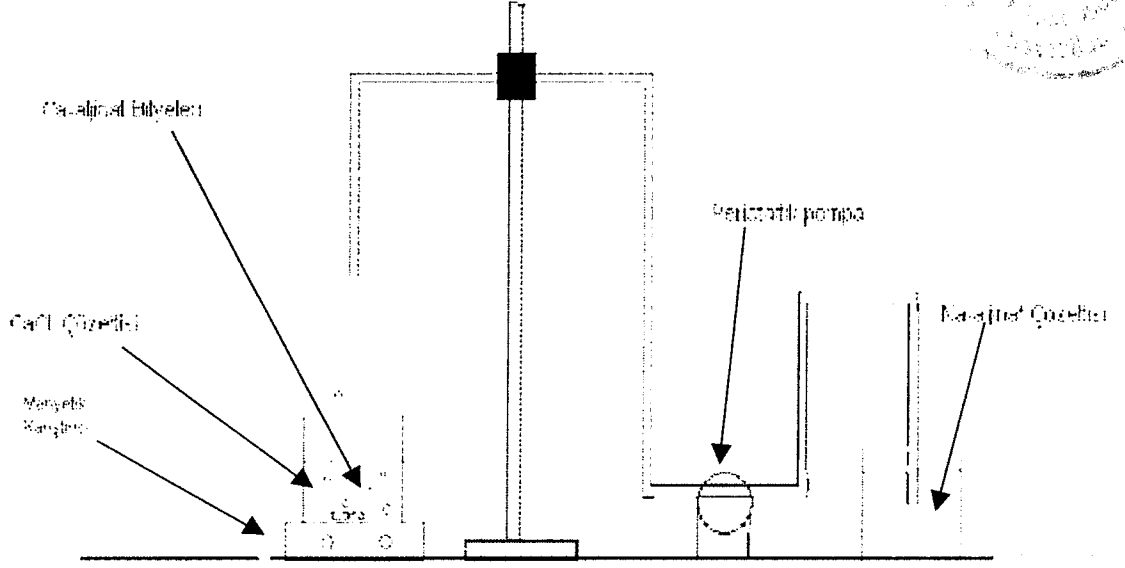
200gr Calcium Chloride saf suda çözülerek saf su ile 1000ml'ye tamamlandı ve %20'lik CaCl_2 çözeltisi hazırlandı.

5.2.3. Ca- Aljinat Bilyelerinin Hazırlanması

Bilyeleri elde etmek için peristatik pompadan yararlanılmıştır. Bu peristaltik pompanın giriş ve çıkışlarına ince hortum takılmıştır. Bu hortumun bir ucu Na-Aljinat jeli içersine diğeride yaklaşık olarak 10cm havada duracak şekilde sabitlenmiştir. Daha sonra bu peristatik pompa çalıştırılarak aljinat jelinin CaCl_2 içersine damlatılmasına başlanmıştır. Oluşan bilyeler stabil hale gelmesi için bir gün süre ile bekletilmiş. Sonra kap içersinden alınıp, saf suyla iyice yıkanmıştır. Yıkama işlemine bilyelerin içinde bulundukları saf suyun iletkenlik değeri $5\mu\text{S/cm}$ olmasına kadar devam edilmiştir. Daha sonra yıkanan bilyeler kurumaya bırakılmıştır.

SDBS'li bilye elde etmek için CaCl_2 çözeltisine 2 gram SDBS saf suda çözüldükten sonra ilave edilir. Daha sonra bu karışım filtre kağıdından süzülerek bir kaptaki toplanır. Daha önce hazırlanmış olan 2gr SDBS'li 1L Na- aljinat jeli peristatik pompa yardımıyla 2 g SDBS'li CaCl_2 içine damlatılır. Böylece SDBS'li bilyeler elde edilmiş olur. Bilyeler kuruduktan sonra 60°C 'de 1 gün etüvde bırakılır.

Bilyelerin hazırlanış düzeneği aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Ca-aljinat bilyelerinin hazırlanışını gösteren bir şekil.

5.2.4. Bakır Çözeltisinin Hazırlanması

2,4768g Copper(II) chloride-2-hydrate alınarak saf su ile 1L'ye tamamlanmak suretiyle 1000ppm çözelti elde edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan bakır çözeltileri bu 1000ppm'lik çözeltinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

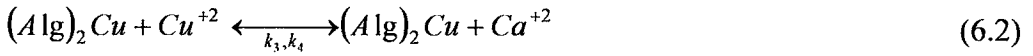
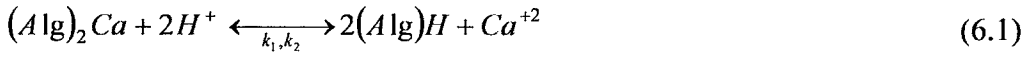
5.3. Analiz Yöntemleri

Adsorpsiyon çalışmaları boyunca, Cu^{+2} derişimleri grafit elektrotlu atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ölçülmüştür.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bakır iyonlarının kalsiyum aljinat ile adsorpsiyonunda kinetik ve denge çalışmaları yapılmıştır. Her ikisinde de saf ve 2g/L SDBS'li kalsiyum aljinat bilyelerinin verimi incelenmiştir. Çalışmamızda ayrıca ortamın sıcaklığı, pH ve sürfektanlı bilyelerin bakır uzaklaştırma verimi incelenmiştir.

Kalsiyum aljinat bilyeleri su içerisinde bakır varlığında aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirir.



Ortamdaki katyonların zamana bağlı değişimleri aşağıda verilmiştir.

$$2 \frac{d[H^+]}{dt} = -k_1 [H^+] + k_2 [Ca^{+2}] \quad (6.3)$$

$$\frac{d[Cu^{+2}]}{dt} = -k_3 [Cu^{+2}] + k_4 [Ca^{+2}] \quad (6.4)$$

$$\frac{d[Ca^{+2}]}{dt} = k_1 [H^+] - k_2 [Ca^{+2}] + k_3 [Cu^{+2}] - k_4 [Ca^{+2}] \quad (6.5)$$

$$2[Ca^{+2}] = [H^+] + 2[Cu^{+2}] \quad (6.6)$$

burada, köşeli parantez molar konsantrasyonu, t ise zamanı ifade etmektedir.

Eğer bakır, kalsiyum ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi biliniyorsa, yukarıda verilen denklemlerdeki dört adet hız sabiti ardışık olarak bu datalardan hesaplanabilir. Ancak bu denemelerde, sadece bakır izlenmiş olup, deneysel model çok daha basit bir model olan ikinci derece kinetik modele uygun görülmüştür. Datanın birinci derece modele uymadığı gözlenmiş bu değerler burada sunulmamıştır. İkinci derece kinetik şu şekilde yazılabilir.

$$d[\text{Cu}^{+2}]/dt = k[\text{Cu}^{+2}]^2 \quad (6.7)$$

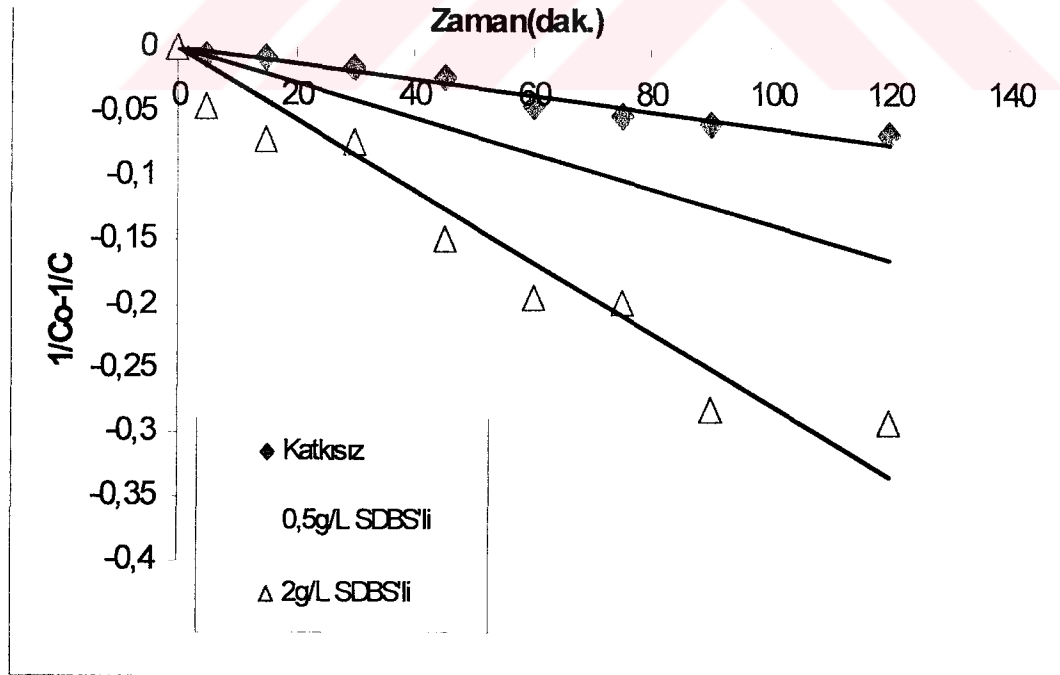
burada k (L/mol/dak.) denge sabitidir.

Kalsiyum aljinatın bakır adsorplama kapasitesini belirlemek için yapılan kinetik çalışmalarda farklı pH'larda, yüzey aktif madde (Y.A.M.) katkılı ve katkısız bilyelerde kinetik çalışmamızın ikinci derecede kinetiğe daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Deneysel datalar lineer hale getirilen ikinci derece denklem çözümüne uygun haldedir. Bu bağlamda oluşturulan grafikler ve denge sabitleri aşağıda tablolarda ve grafiklerde verilmiştir.

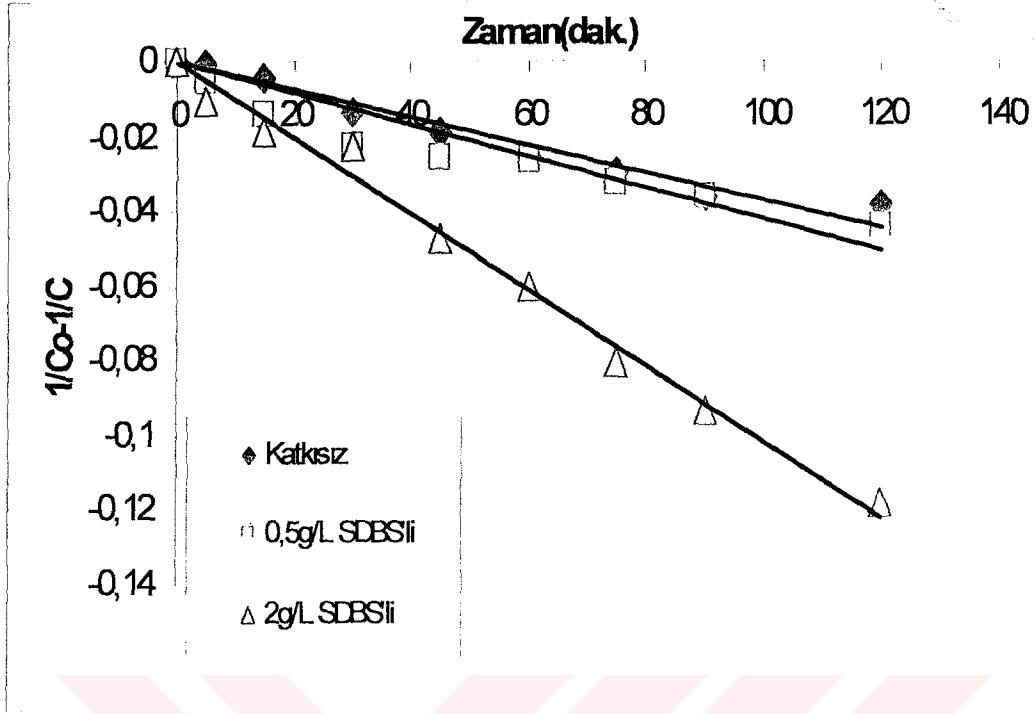
İkinci derece kinetik aşağıdaki şekilde doğrusallaştırılabilir.

$$1/C_0 - 1/C = -kt \quad (6.8)$$

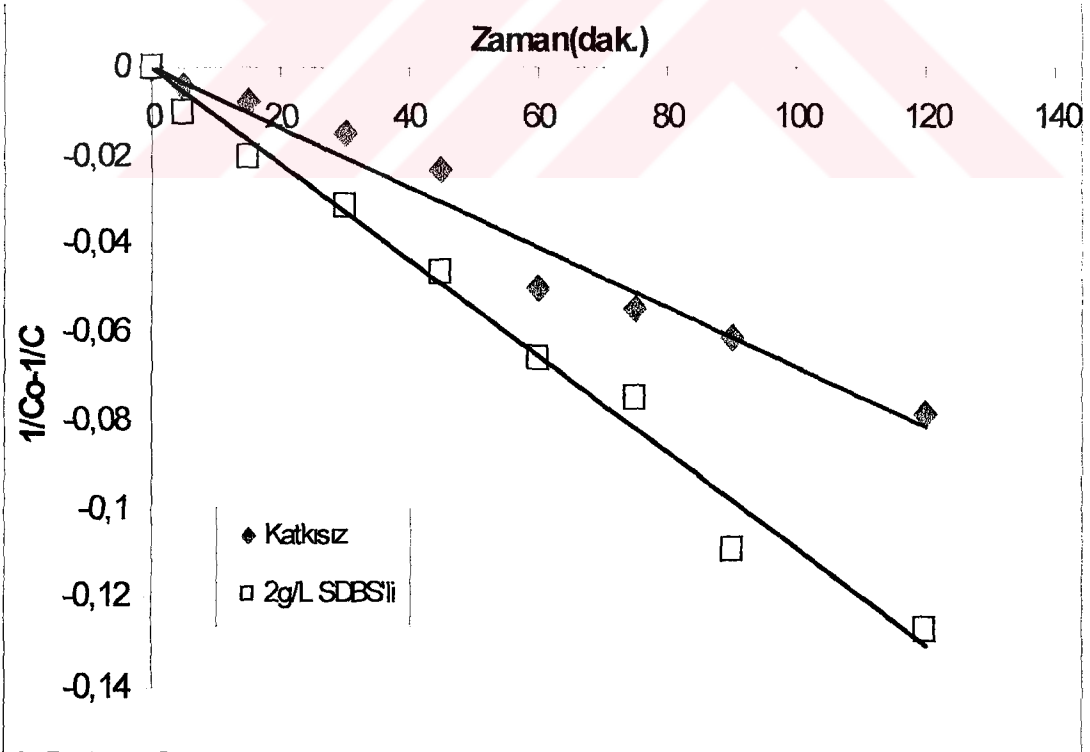
(6.8) numaralı denklemden de anlaşıldığı gibi $1/C_0 - 1/C$, t 'ye karşı grafiğe çizilirse : eğim k 'yı verir.



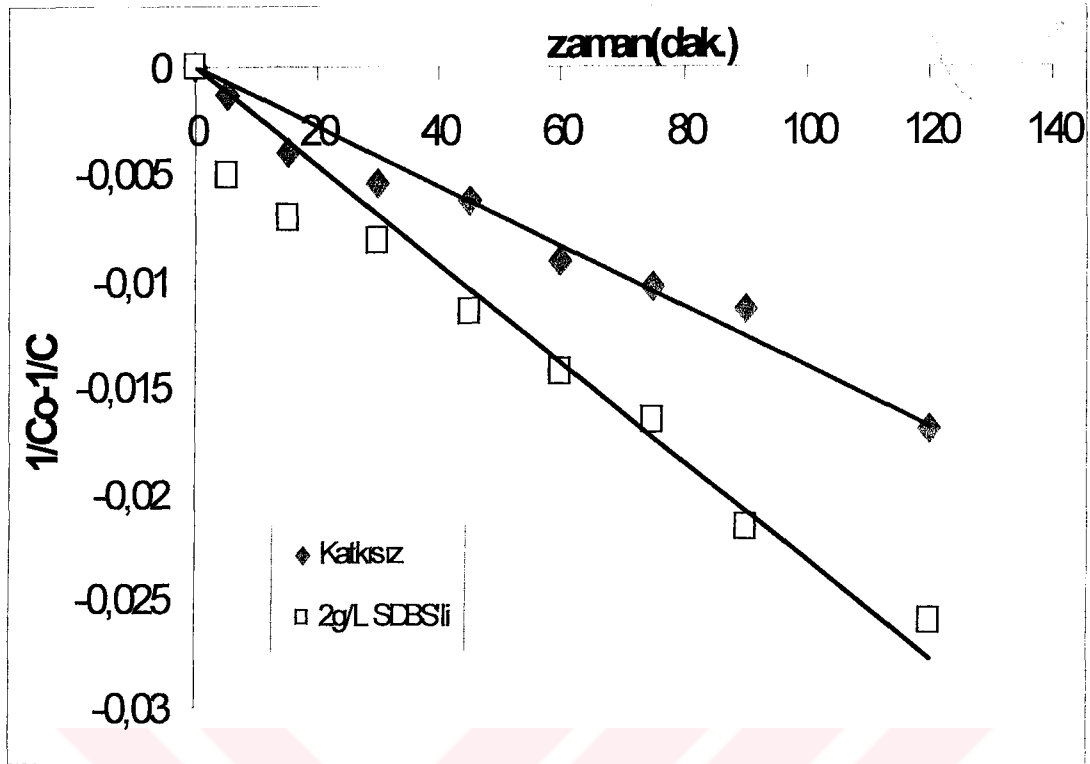
Şekil.6.1. pH 5'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=25°C)



Şekil.6.2. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=25°C)



Şekil.6.3. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu (T=35°C)



Şekil.6.4. pH 3'te kinetik çalışmanın ikinci derece kinetiğe uygunluğu ($T=45^{\circ}C$)

Tablo 6.1. İkinci derece kinetik k sabitleri ve R^2 değerleri

pH	T($^{\circ}C$)	Aljinat bilyelerinin Y.A.M. özellikleri	k(L/mol/dak.)	R^2
5	25	Katkısız aljinat bilyeleri	0,0006	0,9592
		0,5g/L SDBS'li	0,0014	0,8577
		2g/L SDBS'li	0,0028	0,9288
3	25	Katkısız aljinat bilyeleri	0,0004	0,9598
		0,5g/L SDBS'li	0,0004	0,8418
		2g/L SDBS'li	0,0010	0,9891
3	35	Katkısız aljinat bilyeleri	0,0007	0,9691
		2g/L SDBS'li	0,0011	0,9852
3	45	Katkısız aljinat bilyeleri	0,0001	0,9662
		2g/L SDBS'li	0,0002	0,9339

6.1. SDBS Katkılı ve Katkısız Ca-Aljinat Bilyeleri İle Bakırın Tutulması Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Biyopolimerler ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon prosesinde, metal iyonunun polimer yüzeyine adsorplanma hızı ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametrelerden birisi ortamın sıcaklığıdır. Adsorpsiyon çalışmalarımızda 25°C, 35°C ve 45°C’de deneyler yapılmıştır. Tüm sıcaklıklar için karıştırma hızımız sabit olup 200rpm ve başlangıç bakır konsantrasyonumuz 40mg/L’dir.

Sıcaklığın 45°C’e ulaşmasıyla aljinat bilyelerinde bozunmalar meydana gelmektedir ve bilyeler stabiliteelerini kaybetmektedir. Adsorplama kapasitesi gidere sıcaklık artmasıyla düşmektedir. Bundan dolayı 45°C’de verim hem katkısız hem de SDBS’li bilyelerde giderek düşmektedir. Farklı pH’larda da aynı durum söz konusudur.

Bu çalışmamız katkısız ve 2g / L SDBS’li bilyelerden 500mL’lik çözeltiler içine 2,5g bilye konulmak suretiyle gerçekleşmiştir. Numuneler her iki şişeden de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 ve 240 dakikalarda değişen zaman aralıklarında alınmıştır. Deney sonuçları Tablo 6.2, Tablo 6.3 ve Tablo 6.4’te verilmiştir.

Tablo 6.2. 25°C’deki sıcaklık için SDBS’li ve katkısız kalsiyum aljinat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH 3)

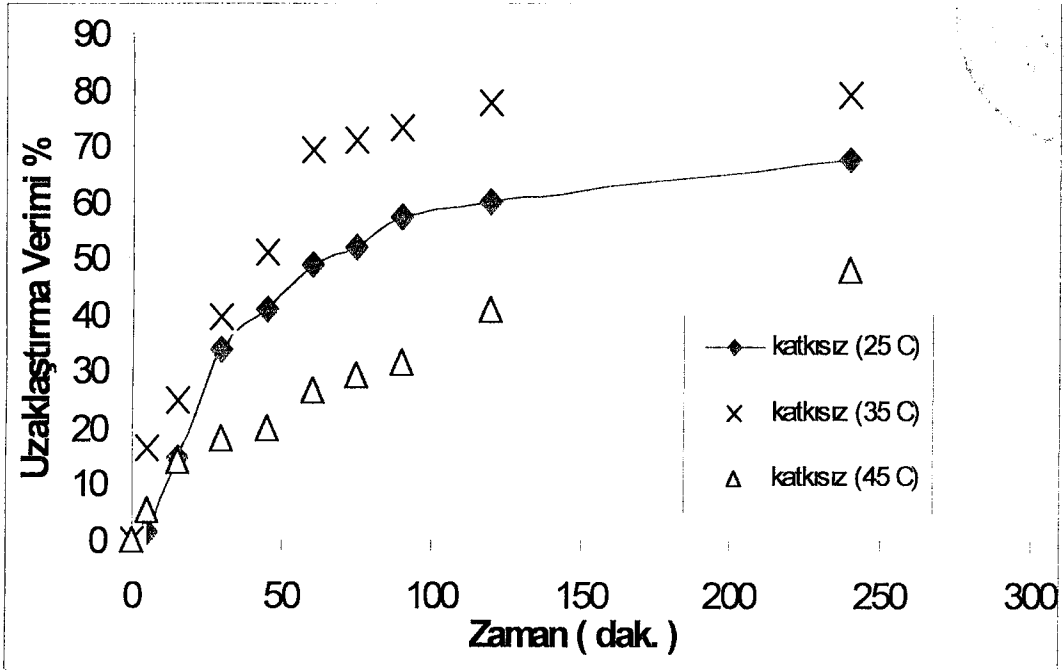
Zaman (dak.)	C ₀ (mg/L)	Katkısız	2mg/L SDBS’li C _e (mg/L)
5	37,04	36,5	26,4
15	37,04	31,66	21,9
30	37,04	24,63	20,1
45	37,04	21,98	13,5
60	37,04	18,97	11,5
75	37,04	17,8	9,3
90	37,04	15,83	8,3
120	37,04	15,28	6,89
240	37,04	12,1	4,3

Tablo 6.3. 35°C'deki sıcaklık için SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljinat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH:3)

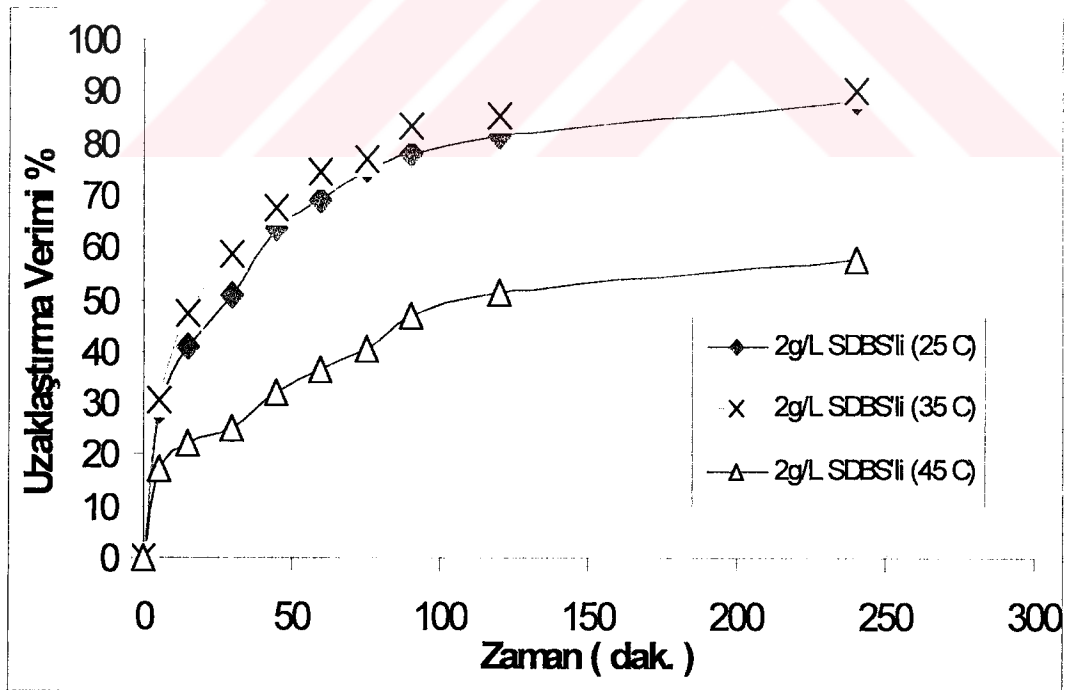
Zaman (dak.)	C ₀ (mg/L)	Katkısız	2mg/L SDBS'li C _e (mg/L)
5	44,73	37,46	31,105
15	44,73	33,58	23,523
30	44,73	26,985	18,57
45	44,73	21,865	14,604
60	44,73	13,81	11,35
75	44,73	12,95	10,283
90	44,73	11,985	7,595
120	44,73	9,93	6,691
240	44,73	9,348	4,401

Tablo 6.4. 45°C'deki sıcaklık için SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljinat bilyeleri ile bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi,(pH:3)

Zaman (dak.)	C ₀ (mg/L)	Katkısız	2mg/L SDBS'li C _e (mg/L)
5	40,51	38,435	33,619
15	40,51	34,794	31,44
30	40,51	33,234	30,423
45	40,51	32,355	27,619
60	40,51	29,645	25,716
75	40,51	28,632	24,241
90	40,51	27,716	21,596
120	40,51	24,014	19,744
240	40,51	21,097	17,131



Şekil 6.5. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır adsorpsiyonunun katkısız aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (pH= 3,0 , karıştırma hızı= 200rpm ve bilye miktarı =2,5g/500mL)



Şekil 6.6. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır adsorpsiyonunun 2g/L SDBS'li aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, (pH= 3,0 , karıştırma hızı= 200rpm ve bilye miktarı =2,5g/500mL)

6.2. SDBS Katkılı ve Katkısız Ca- Aljinat Bilyeleri İle Bakırın Tutulması Üzerine pH'nın Etkisi

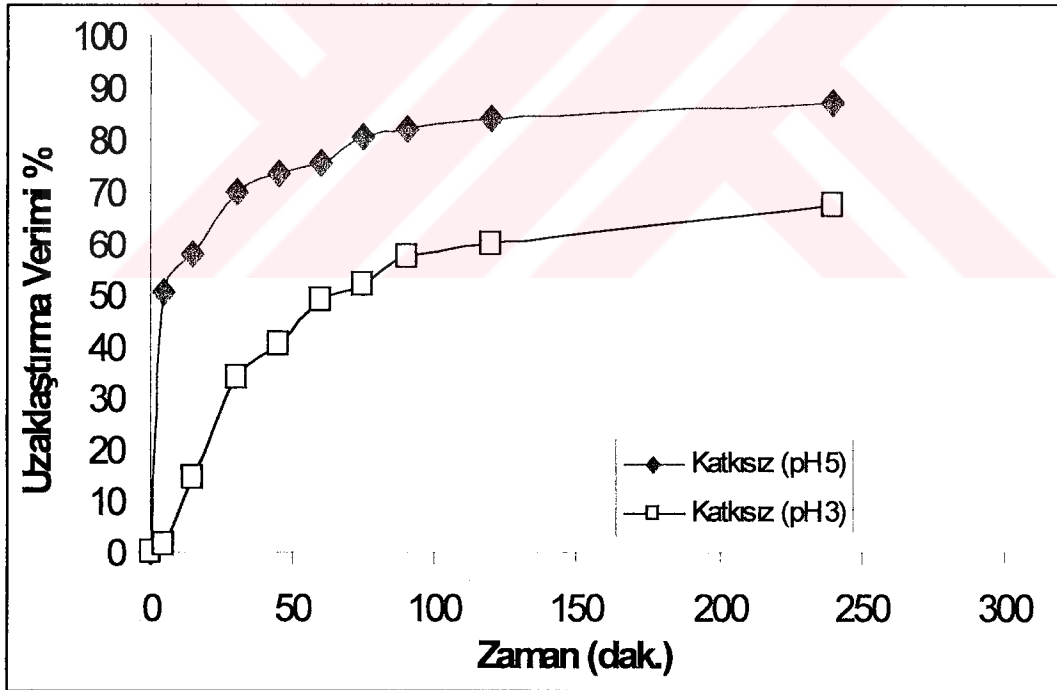
Yapılan deneyler sonucunda polimerler ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon prosesinde, adsorpsiyon kapasitesi ve metal iyonunun biyopolimer yüzeyine adsorplanma hızını doğrudan etkileyen en temel parametrenin ortamın başlangıç pH'sının olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon genellikle asidik pH'larda gerçekleşmektedir. Bu bağlamda çalışmalarımızda 1M HCl kullanılarak pH'lar 3 ve 5'e ayarlanmıştır. Deneyler esnasında ortamın sıcaklığı 25°C, karıştırma hızı 200rpm olarak sabit alınmıştır. Kinetik çalışmalarda örnek numuneler 0, 5, 15, 30, 45, 45, 60, 75, 90, 120 ve 240 dakikalarda ki değişen zaman aralıklarında alınmıştır. Kinetik çalışma için sonuçlar Tablo 6.5. ve Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.5. pH 5'teki bakır konsantrasyonların SDBS katkılı ve katkısız Ca-aljinat bilyeleri ile zamana göre değişimi.

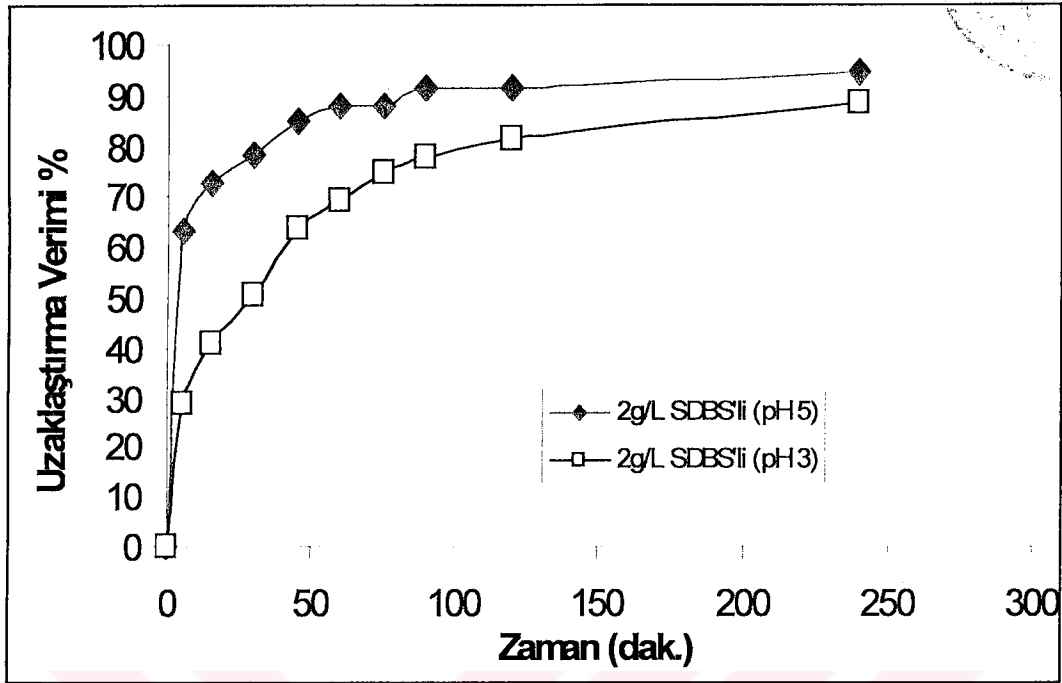
t (dak.)	C (katkısız)	C (0,5g/L SDBS'li)	C(2g/L SDBS'li)
0	37,04	37,04	37,04
5	30,5	16,87	13,5875
15	28,25	15,53	10,1437
30	23,25	10,305	9,945
45	20	9,865	5,67
60	13,7	9,015	4,49
75	12,375	7,145	4,44
90	11,54	6,68	3,23
120	10,5	5,865	3,12
240	7,4	4,7475	2,026

Tablo 6.6. pH 3'teki bakır konsantrasyonların SDBS katkılı ve katkısız Ca-aljinat bilyeleri ile zamana göre değişimi.

t (dak.)	C (katkısız)	C (0,5g/L SDBS'li)	C(2g/L SDBS'li)
0	37,04	37,04	37,04
5	36,5	31,16	26,4
15	31,66	24,18	21,9
30	24,63	20,2	20,1
45	21,98	18,95	13,5
60	18,97	18,62	11,5
75	17,8	16,93	9,3
90	15,83	15,82	8,3
120	15,28	14,03	6,89
240	12,1	11,375	4,3



Şekil 6.7. Farklı pH değerlerinde bakır adsorpsiyonunun katkısız aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, ($t=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=40 \text{ mg/L}$, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)



Şekil 6.8. Farklı pH değerlerinde bakır adsorpsiyonunun 2g/L SDBS'li aljinat bilyeleri üzerindeki veriminin zamana göre değişimi, ($t=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=40 \text{ mg/L}$, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)

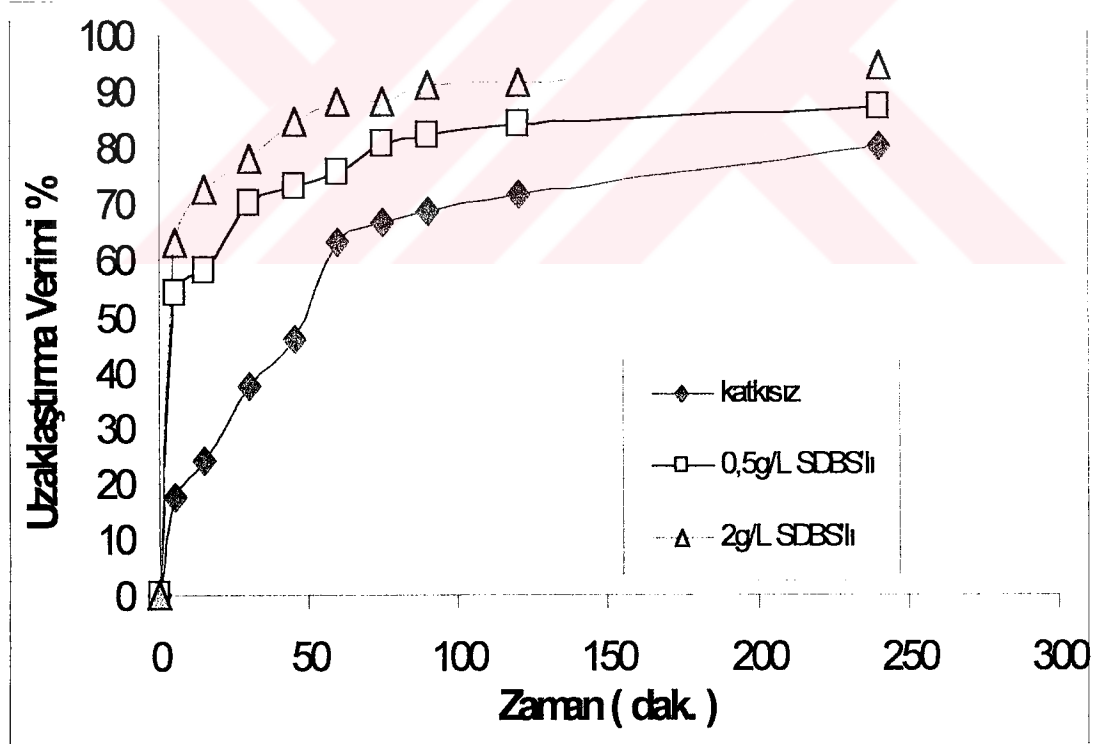
Ortamin pH'sı pek çok nedenden dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Biyopolimerlerde bağlayıcı noktalar olarak karboksilat, amin fosfor, sülfat, hidroksit ve diğer fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bunların yüzey yüküne bağlı olarak, serbest yüzeylerinin varlığının pH'ya bağlı olduğu bilinmektedir. pH artışı ile yüklenen bölgeler daha fazla negatif özellik kazandıklarından, pH azalması ile ağır metal uzaklaştırma veriminde de bir azalma olmaktadır. Ayrıca hidrojen ve hidroksit iyonları, diğer iyonlara göre daha iyi adsorplanırlar. Bu nedenle hidrojen ve hidroksit iyonları dışındaki iyonlar ortamın pH'sından etkilenmektedirler. Asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi, adsorpsiyonu etkilemektedir.

Şekil 6.7'de görüldüğü gibi, pH 5 değerinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimi pH 3'tekilere oranla daha yüksektir. Yukarıda da izah edildiği gibi pH artışı ile yüklenen bölgeler daha negatif hale geldiklerinden, pozitif yüklü Cu^{+2} iyonları elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle negatif yüklü yüzey

üzerinde adsorplanmaktadır. pH arttıkça biyopolimerin yüzeyi daha fazla negatif yükü yüklediğinden dolayı, pozitif yüklü bakır iyonlarının uzaklaştırma veriminde de bir artış olmaktadır.

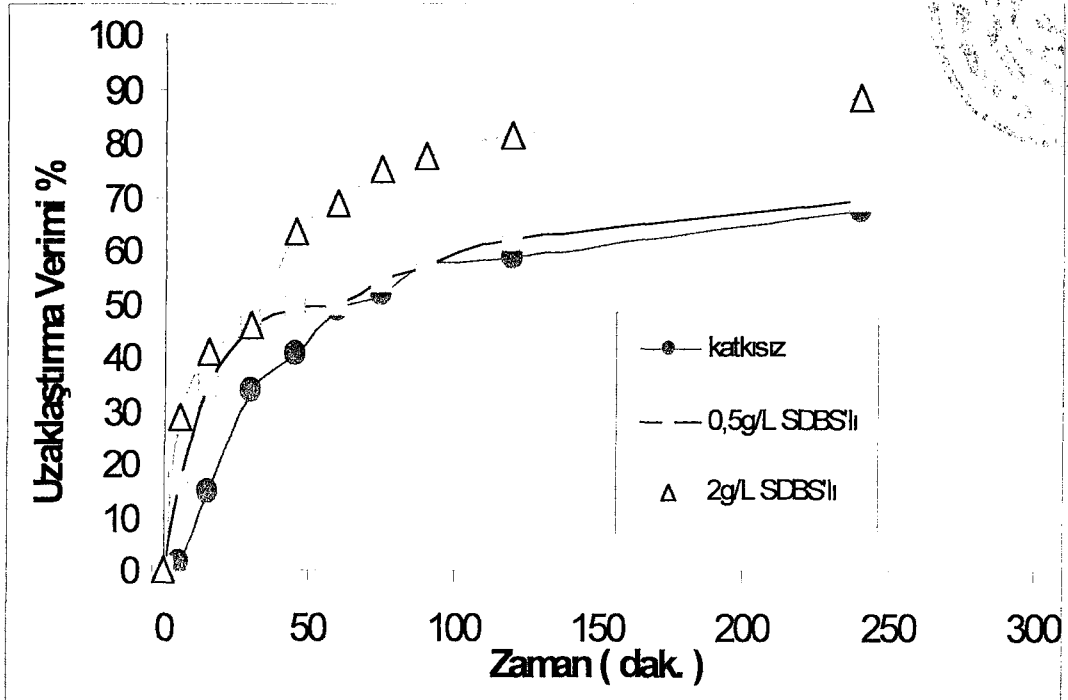
Yine adsorpsiyon hızı ilk 15 dakikada hızlı bir şekilde meydana gelirken, 15. dakikadan sonra yavaşlamaya başlamıştır. İlk 15 dakika içerisinde bilyenin yüzeyinde adsorplanma olduğundan bu faz hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu noktadan sonra bakır iyonları difüzyonla bilyenin iç kısımlarına doğru ilerlemeye başlar ve bu olay zaman aldığından adsorpsiyon hızında bir yavaşlama meydana gelir.

Ayrıca farklı pH'larda ve farklı sıcaklıklarda SDBS katkı ve katkısız bilyeler kıyaslandığında Şekil 6.7. ve Şekil 6.8'den de görüldüğü üzere SDBS katkı bilyelerin daha fazla verim sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 6.9. pH 5'te adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi,

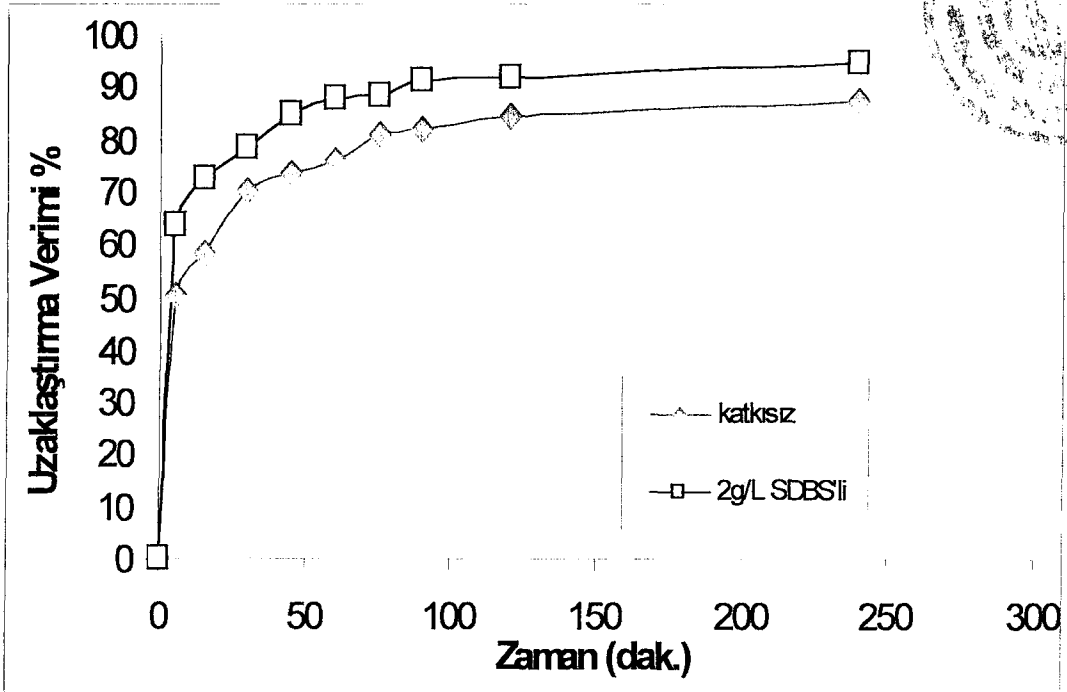
($t=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=40\text{ mg/L}$, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)



Şekil 6.10. pH 3'te adsorpsiyon veriminin zamana göre değişimi,
($t=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=40\text{ mg/L}$, karıştırma hızı=200 rpm, bilye miktarı=2,5g/500mL)

Bakır iyonları Ca-Aljinat'taki karboksil gruplarına bağlanmaktadır. Kalsiyum aljinat bilyeleri içine yüzey aktif madde hapsedildiğinde süfektanda ki sülfat grubunda bakırın yönelimi olmaktadır. Bu durumdan dolayıda SDBS katkılı bilyeler katkısız bilyelere oranla daha fazla uzaklaştırma verimi sağlamaktadır.

pH 5'te SDBS katkılı ve katkısız bilye arasında ki uzaklaştırma verimini açıkça Şekil.6.11.'de görebiliriz. Şekilden de anlaşıldığı üzere katkısız bilyede 240. dakika sonunda uzaklaştırma verimi %80,02 iken SDBS katkılı bilyede uzaklaştırma verimi % 94,53'tür.



Şekil 6.11. SDBS katkılı ve katkısız bilyelerin kıyaslanması

($t=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=40\text{ppm}$, karıştırma hızı= 200rpm , bilye miktarı= $2,5\text{g}/500\text{mL}$, $\text{pH}:5$)

6.3. Yapılan Denge Çalışmaları

1000mg/L'lik bakır çözeltisinden seyreltilerek 1mg/L, 2mg/L, 5 mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L 40mg/L'lik çözeltiler hazırlandı. 21 adet 100ml'lik erlen alınarak yedişerli 3 grup oluşturuldu. Her gruptaki erlenlere 1ppm, 2ppm, 5ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm ve 40ppm'lik çözeltilerden 100er mL konuldu. İlk grupta ki her bir erlene 0.5gr Ca-alginate bilyesi, ikinci grupta ki erlenlere 0.5gr SDBS'li 0.5gr Ca-alginate bilyesi ve üçüncü grupta ki erlenlere ise 2gr SDBS'li 0.5gr Ca-alginate bilyeleri konuldu. Bu üç grupta ki çözeltilerin hepsinin pH'ı 5'e ayarlandı.. pH ayarlamasında 0,1N HCl ve 0,1M NaOH kullanıldı. Çözeltilerin hepsi çalkalayıcıda 200rpm'de yaklaşık 20h karıştırıldıktan sonra çalkalayıcıdan alınan numunelerin pH'larına bakıldı. Sonra numunelerin üstünden 70mL daha alınıp üzerine 75mL saf su ilavesiyle numuneler seyreltilmiş olup pH tekrar 5'e ayarlandıktan sonra desorpsiyon için numuneler aynı şartlarda yeniden çalkalayıcıya konuldu. 200rpm'de

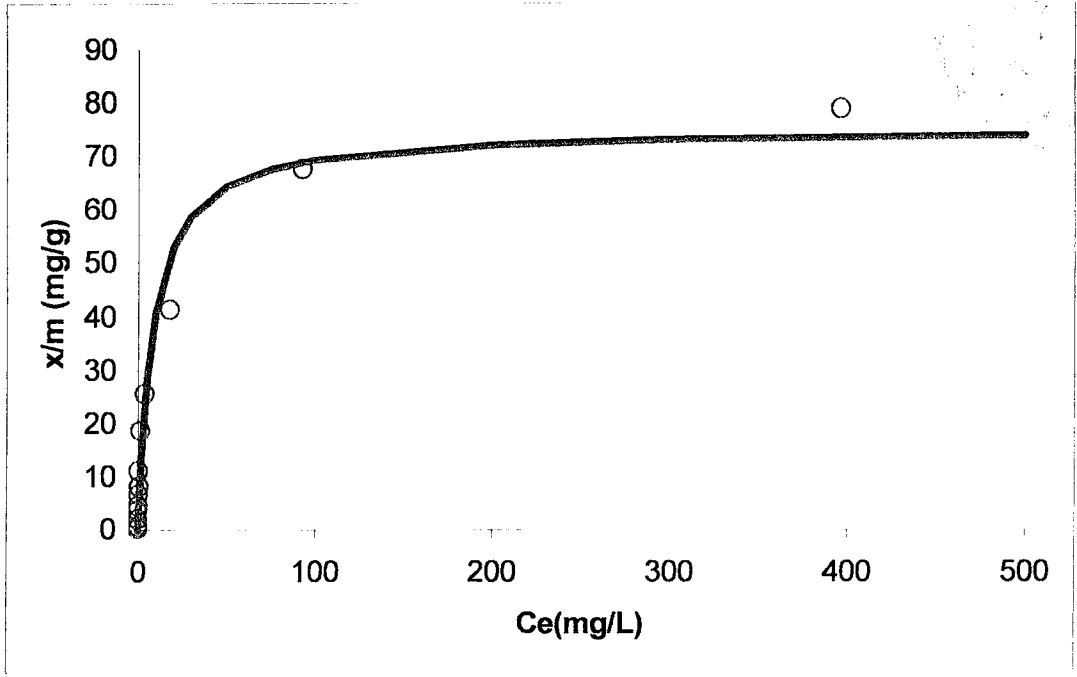
20h karıştırılan bu numunelerinde çıkış pH'larına bakıldı ve analiz için 5ml örnek alındı. pH 5 için yapılan bu çalışmalar pH 2 ve 3 içinde tekrar edildi.

Daha sonra doygunluk sabitinin belirlenmesi ve izotermlere uygunluğunun daha için tespit edilmesi için 1mg/L'den 1000mg/L'ye kadar farklı konsantrasyonlarda pH 5, 3 ve 2 için yukarıdaki işlemler tekrar edildi ve çıkan sonuçların Langmiur modeline uygunluğu tespit edildi.

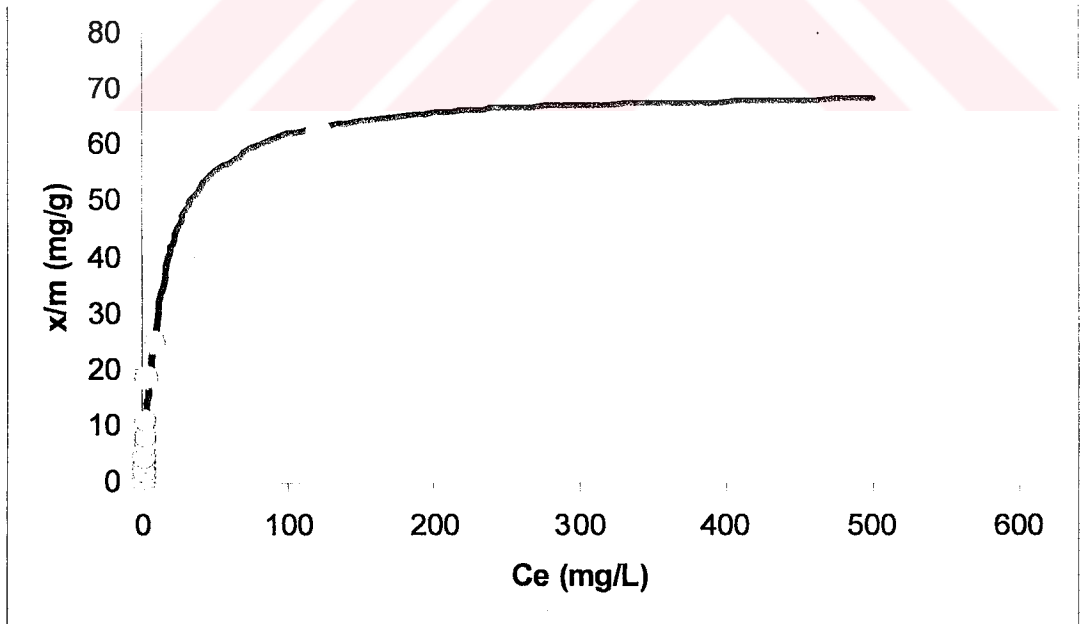
Kalsiyum aljinatın bakır iyonlarını adsorplama kapasitesini ve şiddetini belirlemek için serfektanlı ve sürfektansız kalsiyum aljinat bilyelerinin miktarını sabit tutmak suretiyle, farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarında bir seri deney yapılmış ve denge halinde birim adsorplayıcı kütlesinde adsorplanan ağır metal miktarı (x/m) ile ortamda kalan ağır metal iyonları derişimleri (C_e) hesaplanarak; Ftrundlich ve Langmiur adsorpsiyon modeline uygunluklarına bakılmıştır ve Langmiur modeline uygun oldukları belirlenmiştir. Nihayetinde elde edilen bakır iyonları için Langmiur adsorpsiyon sonuçları Tablo 6.7'da ve Şekil 6.12, 6.13, 6.14'te verilmiştir.

Tablo 6.7. pH 5, pH 3 ve pH 2'de Cu^{+2} için Langmiur adsorpsiyon modelinden elde edilen sonuçlar

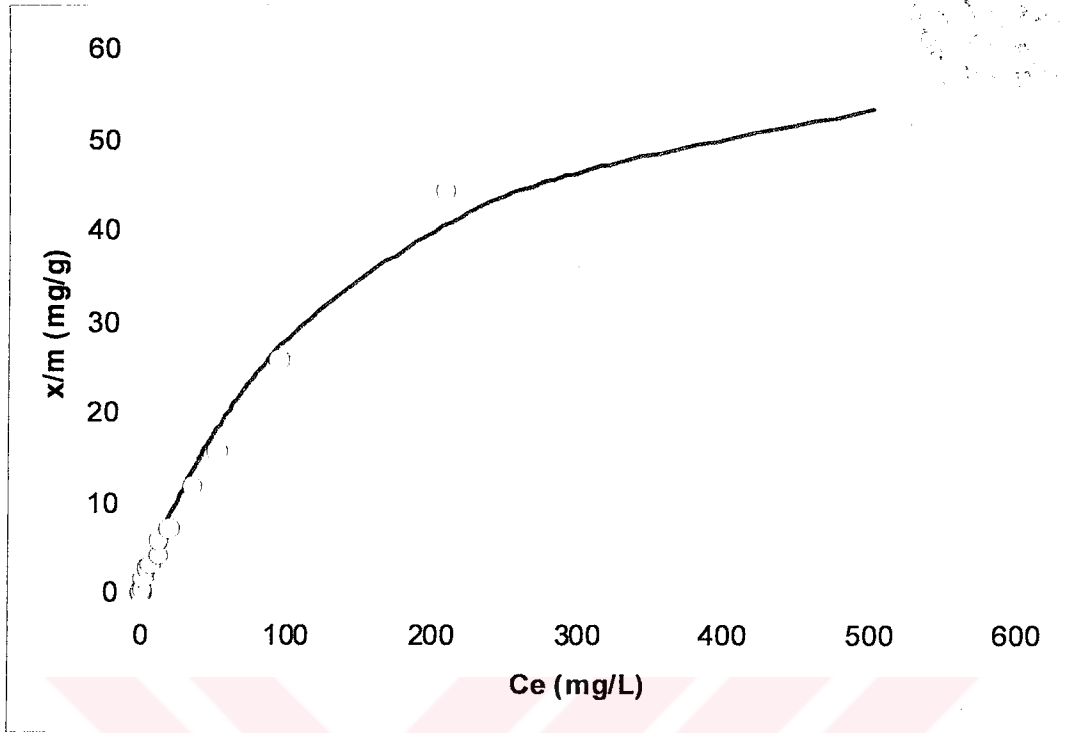
pH	Langmiur Sabitleri			İzoterm Demklemi
	a	b	R^2	$x/m=a*b*C_e/(1+a*C_e)$
5	0,120	75,007	0,968	$x/m=0,120*75,007*C_e/(1+0,120*C_e)$
3	0,076	69,675	0,967	$x/m=0,076*69,675*C_e/(1+0,076*C_e)$
2	0,007	68,583	0,991	$x/m=0,007*68,583*C_e/(1+0,007*C_e)$



Şekil 6.12. pH:5'te Cu^{+2} iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:5)

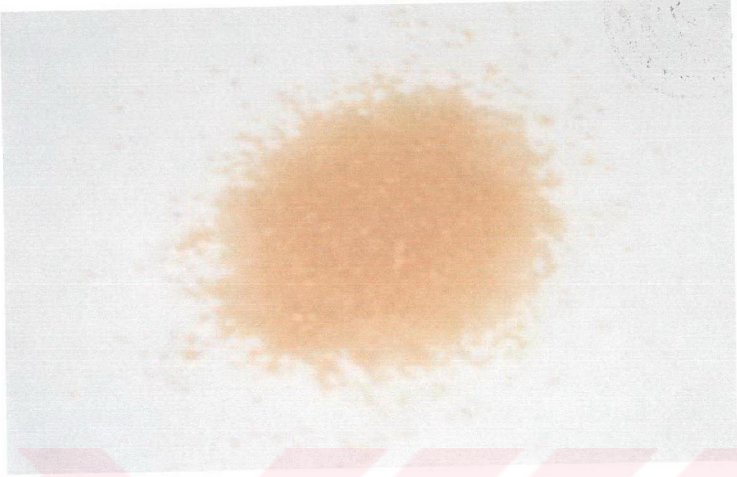


Şekil 6.13. pH:3'te Cu^{+2} iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:3)



Şekil 6.14. pH:2'de Cu^{+2} iyonlarının Ca-aljinat bilyeleri ile adsorpsiyonunda Langmiur modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (2,5gr/500mL, %2'lik bilyeler, pH:2)

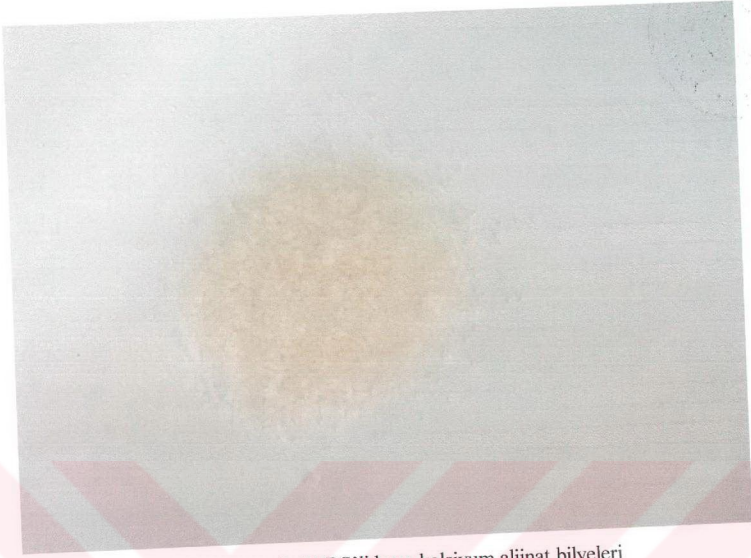
Sodyum aljinattan üretilen SDBS katkısız, 0,5g/L SDBS'li ve 2g/L SDBS'li kalsiyum aljinat bilyelerinin kurutulduktan sonraki halleri Şekil 6.15, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de gösterilmiştir.



Şekil 6.15. Katkısız kuru kalsiyum aljinat bilyeleri



Şekil 6.16. 0,5g/L SDBS'li kuru kalsiyum aljinat bilyeleri



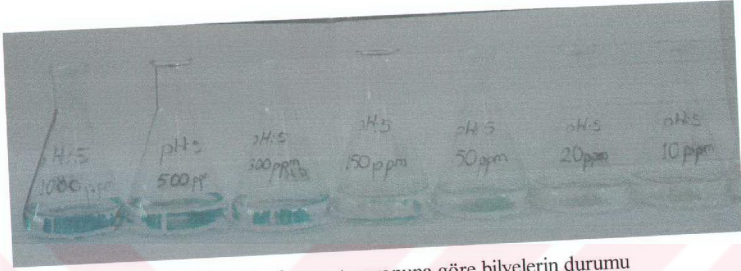
Şekil 6.17. 2g/L SDBS'li kuru kalsiyum aljinat bilyeleri

Bu bilyeler 40mg/L bakır konsantrasyonunda 240 dakikalık kinetik çalışmadan sonra Şekil 6.18'deki yeşil rengi almaktadır.



Şekil 6.18. Kullanılmış aljinat bilyeleri

pH 5'te 1000mg/L, 500mg/L, 300mg/L, 150mg/L, 50mg/L, 20mg/L ve 10mg/L konsantrasyonunda denge çalışması yapılmış bilyeler çözeltiler içerisinde Şekil 6.19'da gösterilmiştir. Dikkat edilirse konsantrasyon artmasıyla bilyelerdeki yeşil renk artışı fark edilebilir. Daha fazla bakır adsorbe eden bilyeler en yeşil formdadır.



Şekil 6.19. Bakır konsantrasyonuna göre bilyelerin durumu

7. SONUÇ

SDBS'li ve katkısız kalsiyum aljinat bilyeleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar şöyledir.

Adsorpsiyon çalışmalarında en önemli parametrelerden biri olan pH'nın artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiş olup, en yüksek adsorpsiyon veriminin pH:5'te olduğu ve pH düştükçe adsorpsiyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

Yüzey aktif madde katkısız, 0,5g/L SDBS'li ve 2g/L SDBS'li bilyelerle yapılan çalışmalarda SDBS miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi 2g/L SDBS'li bilyelerle yapılan çalışmalarda elde edilirken, en düşük adsorpsiyon verimi SDBS katkısız bilyelerle yapılan çalışmalardan elde edilmiştir.

SDBS'li bilyelerle yapılan deneylerde katkısız bilyelere oranla verimin çok ani arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi ilk 5-10 dakika içinde %60 civarlarına ulaşmaktadır.

Karıştırma hızının 200rpm, ortam sıcaklığının 25°C ve 20 saatlik bekleme süresinde 1'den 1000ppm'e kadar farklı konsantrasyonlarda yapılan denge çalışmasında Langmiur izotermi için pH:5'te $a=0,120$, $b=75,007$, pH:3'te $a=0,076$, $b=69,675$ ve pH:2'de $a=0,007$, $b=68,583$ olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon hızının genellikle ilk 15-25 dakika içerisinde daha hızlı olduğu bu noktalardan sonra yavaşlamaya başladığı ve 240. dakikaya doğru dengeye yöneldiği gözlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında ki bir diğer parametre olan sıcaklık ise en iyi sonucu 35°C'de vermiştir. 25°C'de yaklaşık olarak 35°C'ye yakın sonuçlar elde edilirken, 45°C'de adsorpsiyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Buna rağmen

süpfektanlı bilyelerin veriminin süpfektansız bilyelerin veriminden daha iyi bir konumda olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışma şartları dışında, ölü yada canlı mikroorganizmaların Ca-Aljinat içine hapsedilmesi, daha geniş pH ve değışim aralığı, iletkenlik, karıştırma hızı gibi parametrelerde dikkate alınarak yapılacak deneyler, kalsiyum aljinat bilyeleri ile adsorpsiyon çalışmalarında daha geniş bilgi verecektir.

KAYNAKLAR

1. Aksu Z., Eğrelti G., Kutsal T. A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C.vulgaris* in a packed- bed column. 1997 Department of Chemical Engineering, Hacettepe University, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey.
2. Andresen I., Smisdrod D. Uronic acid sequence in alginate from different sources, Carbohydrate Res., 58, 271, 1977.
3. Arica Y. M., Arpa Ç., Ergene A., Bayramoğlu G., Genç Ö. Ca-Alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete Chrysosporium*. 2002 Department of Chemistry, Hacettepe University, 06532 Beytepe Ankara, Turkey
4. Bashan L., Moreno M., Hernandez J. P., Bashan Y. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalga growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. 2001 Environmental Biology Center for Biological Research of the Northwest Mexico
5. Bayramoglu G., Denizli A., Bektas S., Arica M. Y. Entrapment of *Lentius sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. 2001 Department of Chemistry, Kirikkale University, 71450 Yahsihan-Kirikkale, Turkey. Department of Chemistry, Hacettepe University, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey.
6. Chen D., Lewondowski Z., Roe F., Surapaneni P., Diffusivity of Cu^{+2} in calcium alginate gel beads, Biotech. And Bioen., 1993. 41, 755-760

7. Chen H., Tendeyong F., Yiacoumi S. Equilibrium and studies of copper ion uptake by calcium alginate, Environ. Sci. Techno. 1997. 31, 1433-1439
8. Chen J. X. Brief introduction to mariculture of five selected species in China. 32 pp. SF/WP/90/1
9. Chen J. X. and A. Lovatelli. Laminaria cultu re- Site selection criteria and guidelines. 30 pp. NACA-SF/WP/89/11.
10. Crist R.H., Martin J., Carr D., Watson J. R. And Clarke J. Interaction of metals pronts with algae. 4. Ion Exchange vs adsorption models and a reassessment of scatchard plots; ion- Exchange rates and equilibria compared with calcium alginate 1994. Environ. Sci. Techno., 28, 1859-1866.
11. Crist R. H., Obehler K., McGarltly J. Interaction of metals and protons with algae, 3. Marine algae, with emphasis on led and aluminum, 1992. Environ. Sci. Techno., 26, 496-502
12. Crist R. H., Oberhofer R., Shanksond N., Nguen M. Nature of bonding between metallic ions and algalcell walls, 1981. Environ. Sci. Techno., 15, 1212-1217.
13. Demirel S, Kalsiyum-Aljinat Bilyeleri İle Bakırın Adsorpsiyonu, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
14. Doğan M., Şanlıurfa'da Karakoyun Deresi Atıksuları İle Sulanan Soğanda Toksik Element Birikimi Üzerine Bir Araştırma, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, Ankara, 2003
15. Eroğlu V. Prof. Dr., Su Tasfiyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul, 1995
16. Gray N. F. Drinking Water Quality Problems and Solutios, Trinity College, University of Dublin, Ireland, 1994

17. Gurham C.F. Ind. Waste Water Cont., Academi Pres., Usa, 1st ed. P 1991 ,169-273
18. Gündüz T. Prof. Dr., Çevre Sorunları, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 1994
19. Harward, D. O. and Trapnel.B.M.W., Chemisorption, Butter worts, 2nd . ed., USA 1964, 67-159,226-257.
20. Hassler, J. W. Purfication With Activated Carbon, Chemical Publishing Co.,1974. USA, 390 p.
21. Helfferinch F. Ion-exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reaction. J.Phys. Chem., 1965. 69, 1178-1187.
22. Holen Z. R. and Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae,Biotechnology and Bioen, 1994. 43, 1001-1009.
23. Ibáñez J. P., Umetsu Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, 2002. Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Katahira 2-1-, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
24. Jang L. K., Nguyen D., Geesey G. G. Selectivity of Alginate gel For Cu Over Zn When Acidic Conditions Prevail. Wat. Res. Vol. 33 12 pp. 2817-2825,1999.
25. Jang L. K., Nguyan D. and Geesey G. G., Effect of pHon the absorption of Cu(II) by alginate gel, Water Res., 29,315-321, 1995.
26. Jorge L. Gardea- Torresday, Michelle K. Becker-Hapak, James M. Hosea, and DennisW. Darnall. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding, Environ. Sci. Techno., 24, 1372-1377,1990.

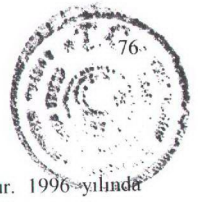
27. Kaçar Y., Arpa Ç., Tan S., Denizli A., Genç Ö., Arıca M. Y. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comprasion of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*. 2001, Department of Chemistry, Hacettepe University, Ankara, Turkey.
28. Ke H. Y. D., Anderson W. L., Moncirlef R. M. And Rayson D. Luminescencestudies of metal ion-binding sites on datura innoxia biomateriyal, Environ. Sci. Techno., 28, 586-591, 1994.
29. Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum- 1994.
30. Kirch M., Lehn J., Angrew M. Chem. Int'l. Ed'n. Engl., 14, 555, 1975.
31. Kratochvil D., Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. 1998, Department of Chemical Engineering, University St, Montreal, Canada.
32. Kondo, K. Extraction of Copper with Liquid Surfactant Membranes Containing Benzoylacetone, J. Chem. Eng. Japan, 12, 203, 1979.
33. Lovatelli, A. and P. B. Bueno, (eds). Seminar report on the status of finfish netcage culture in China, DPRKorea, Indonesia, ROKorea, Malaysia, Philippines, Singapore and Thailand. 56 pp. NACA-SF/WP/88/9.
34. Levespiel O. Chemical reaction Engineering, Wiley New York 1972.
35. Mc Neely W. H. Industrial Gums, R. L. Whistler Ed., Academic Pres., Newyork, 72-79, 1959
36. Mutlu M., Sağ Y., Kutsal T. The adsorption of copper(II) by *Z. Ramigera* immobilized on Ca-alginate in packed bed columns: a dynamic approach by stimulus-response technique and evaluation of adsorption data by moment analysis. The Chemical Engineering Journal 81-86, 1997.

37. Mutluay H.Doç.Dr., Demirak A., Su Kimyası, Sayfa 83-84, Beta Basın
Yayın Dağıtım A.Ş., İstanbul, 1996
38. Metcalf, M., and Pişkin, E., 1990, Blood plasma proteins on polyurethane and alkylsiloxane plasma-treated polyurethane surfaces, dynamic approach by stimulus-reponse technique, Med. and Biol. Eng and Comput., 28,232-236
39. Onar N.A. Hava kirinde bulunan eser metallerden kurşun, kadmium ve civaya maruziyetin belirlenmesinde biyolojik materyal seçimi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi, 1,3,55. , 1989
40. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V., Devi S. Role of humic acid entrapped calcium alginate beads in removal of heavy metals. Journal of Hazardous Materials 177-181, 2003.
41. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V., Srimal A. K. Removal of chromium and reduction of toxicity to Microtox system from tannery effluent by the use of calcium alginate beads containing humic acid. Chemosphere 51 329-333, 2003.
42. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V. Removal of Toxic Metals from Leachates from Hazardous Solid Wastes and Reduction of Toxicity Microtox by the Use of Calcium Alginate Beads Containing Humic Acid. Ecotoxicology and Environmental Safety 52, 92-96 2002.
43. Patterson C.F. 1977, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980
44. Patterson C.F. 1991, Ind. Wastewater Cont. Academi Pres., USA 1st ed. P 169-273, 1991.
45. Rangsayatorn N., Pokethitiyook P., Upatham E. S., Lanza G. R. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. Environmental International 2003.

46. Rao M. G., Gupta A.K. Ion Exchange processes Accompanied by ionic reaction., Chem. Eng. J., 24, 181-190, 1982.
47. Sağ Y. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorptent Türünün Seçilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üni. Fen Bilimleri Ens. 1993.
48. Sağ Y.,Kutsal T., The use of Zooglea ramigera in waste water treatment containing Cr(VI) and Cd(II) ions, Biotechno. Letters, 11,145-148.
49. Sağ Y., Nourbanksh M., Aksu Z., Kutsal T., 1993, Dolgulu kolon reaktörde Ca-aljinat ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleriyle karıştırmalı ağır metal adsorpsiyonu, Doğa-Türk Çevre Bilimleri Dergisi
50. Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis In Practice, Mc-Graw-Hill, USA, 268-294, 310-322, 392-394, 1981.
51. Schiewer S. and Volesky B. Modelling multi metal ion exchange in biosorption,Env. Sci. Tech., 30,2921-2927,1996.
52. Schiewer S. and Volesky B. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, Environ. Sci. Techno., 29,3049-3058, 1995.
53. Schroeder D. E., Tehobanoglous G. Water Quality University of California 1987.
54. Smith J. M. Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed, Mc Graww-Hill, USA, 268-294, 310-322, 392-394, 1981.
55. Şengil A. Kimyasal Arıtma Sakarya Univ. 2000.
56. Tahran M. O. Catalytic Reactor Desing, Mc Graw-Hill, USA, 372 p. 1983.

57. Tchobanoglous G., Schroeder E.D., Water Quality, University of California at Davis, 1987
58. Treybal, R. E. Mass Transfer Oprations, Mc-Graw-Hill, Koga Kusha Ltd., Tokyo, 565-612,784 p. 1980.
59. Uslu O.Dr., Türkmen A. Dr., Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, Ankara, 1997
60. Ülküseven N. Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Univ. 1993.
61. Veglio F., Esposito A., Reverberi A. P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models, Hydrometallurgy 43-47, 2002.
62. Vellings N. M., Mestdagh M. M. Physico-Chemical of alginate gel beads, Polymer Gels and Networks, 3, 311-330, 1995.
63. Volesky B. Ph. D. Biosorption of Heavy Metals, İng. Departmant of Chemical Engineering McGill University Montreal, Quebec, Canada, 1989
64. Weber J. R. Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience, USA, 640 p.
65. Wendy V. B., Johannes C L. Anthony C. E., Riemsdijk V. H. Transport of ions in physically heterogeneous systems; convection and diffusion in a column filled with alginate gel beads, predicted by a two-region model, Wat. Res. 7 pp. 2043-2050, 1999.
66. Yagi S., Kunii D. Fifth Symposium on Combustion, Reinhold, New York, Chem. Eng. 19, 500, 1955.
67. Zajic J. E. Water Pollution, Marcel Dekar Inc., USA, 389, 1971

ÖZGEÇMİŞ



Yusuf KAYA 20.05.1979 tarihinde Erzurum'da doğmuştur. 1996 yılında Gebze Sarkuysan Lisesini, 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. Halen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde yüksek lisans programına devam etmektedir.