

TUTUKLANMIŞ *Saccharomyces cerevisiae* İLE ATIK SULARDAKİ
AĞIR METAL GİDERİMİNİN KULE TİPİ REAKTÖRLERDE
İNCELENMESİ

THE INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF HEAVY
METALS IN WASTE WATER BY *Saccharomyces cerevisiae* IN
TOWER REACTORS

Gülten KAHRAMAN

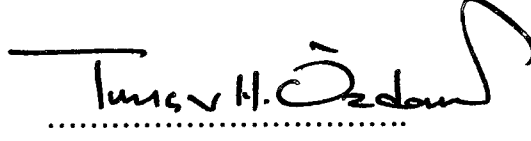
66124

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

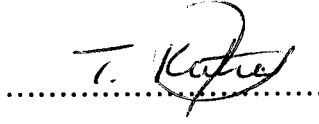
Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :



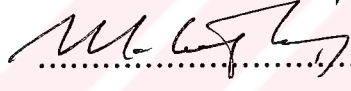
Prof. Dr. Tunçer H. ÖZDAMAR

Üye :



Prof. Dr. Tülin KUTSAL

Üye :



Prof. Dr. Arif ÇAĞLAR

Üye :



Doç. Dr. Yeşim SAĞ

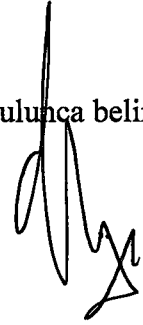
Üye :



Doç. Dr. Zümriye AKSU

ONAY

Bu tez/....../1997 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirtilen yukarıdaki jüri
üyeleri tarafından kabul edilmiştir.



3./3/1997

Prof. Dr. Gültekin GÜNAY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



Eşime ve Bebeğime

ÖZET

Bu çalışmada, ağır metal kirliliği içeren atık sularda yer alan nikel(II) ve demir(III) iyonlarının, bir maya türü olan *Saccharomyces cerevisiae*'ya adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı ve kule tipi (dolgu kolon) reaktörde incelenmiştir.

S. cerevisiae'nın adsorpsiyon kapasitesini artırmak için maya hücreleri sıcak-alkali çözelti ile yıkanmıştır. Alkali işlem uygulanmış kuru *S. cerevisiae*'nın adsorpsiyon kapasitesi, alkali işlem uygulanmamış kuru *S. cerevisiae*'nın adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında, başlangıç adsorpsiyon hızlarında ve denge metal alma etkinlik değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir.

Kesikli karıştırmalı kapta alkali işlem uygulanmış kuru *S. cerevisiae*'ya nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH aralığı sırasıyla 4.0-5.0 ve 1.5-2.0 olarak bulunmuştur. Nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç adsorpsiyon hızları, başlangıç metal iyon derişimlerinin sırasıyla 100 mg/l ve 35 mg/l'ye kadar artması ile artmaktadır. Nikel(II) adsorbsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uymadığı, Langmuir adsorpsiyon modeline göre adsorplandığı gözlenmiştir. Nikel(II) iyonu için farklı pH'larda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Demir(III) iyonlarının adsorpsiyonu ise hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uyum göstermektedir.

Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonu dolgu kolon reaktörde incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Dolgu kolon reaktörde tutuklanmış *S. cerevisiae* hücrelerinin demir(III) iyonlarını adsorplamadığı gözlenmiştir.

Son olarak da dolgu kolon reaktörde, aktif karbonla nikel(II) adsorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Atık su, biyosorpsiyon, nikel(II), demir(III), *Saccharomyces cerevisiae*.

ABSTRACT

In this study, the adsorption process of nickel(II) and iron(III) ions present in waste water to *Saccharomyces cerevisiae* was investigated in stirred tank and tower (packed bed column) reactors.

The yeast cells were treated with hot-alkali solution to increase the adsorption capacity of *S. cerevisiae*. The adsorption capacity of hot-alkali treated *S. cerevisiae* increased, compared to that of the untreated *S. cerevisiae*.

The initial optimum pH range for the adsorption of nickel(II) and iron (III) ions by *S. cerevisiae* was determined as 4.0-5.0 and 1.5-2.0, respectively. The initial adsorption rates of nickel(II) and iron(III) ions on hot-alkali treated *S. cerevisiae* increased with increasing initial metal ion concentrations up to 100 mg/l and 35 mg/l, respectively. The adsorption of nickel(II) ions on hot-alkali treated *S. cerevisiae* did not fit the Freundlich adsorption isotherms. For the adsorption of nickel(II) ions, the Langmuir adsorption constants were found evaluated the Langmuir adsorption isotherms obtained at different pH values. The adsorption equilibrium data of iron (III) ions on hot-alkali treated *S. cerevisiae* fit both the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms.

The adsorption of nickel(II) and iron(III) ions by Ca-alginate and *S. cerevisiae* immobilized to Ca-alginate was investigated in packed bed reactor and results were comparatively evaluated. It was seen that in packed bed reactor, *S. cerevisiae* immobilized to Ca-alginate did not adsorb iron(III) ions.

Nickel(II) adsorption by active carbon in packed bed reactor was investigated and results were compared to the adsorption of nickel(II) ions by *S. cerevisiae* immobilized to Ca-alginate.

Key words: Waste water, biosorption, nickel(II), iron(III), *Saccharomyces cerevisiae*.

TEŞEKKÜR

“Tutuklanmış *Saccharomyces cerevisiae* ile Atık Sulardaki Ağır Metal Gideriminin Kule Tipi Reaktörlerde İncelenmesi” konulu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı hazırlayan danışman hocam Prof. Dr. Arif Çağlar ve Prof. Dr. Tülin Kutsal’a;

Tez çalışmalarım esnasında kendisine danışma ve deneyimlerinden yararlanma olanağı veren, çalışmanın sonuca ulaştırılmasında ve karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yön gösterici olan Doç. Dr. Yeşim Sağ’a;

Tezimin hazırlanmasında, bana her türlü çalışma olanağı tanımış olan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ne ve personeline, çalışma arkadaşım Cankut Özen’e ve diğer asistan arkadaşlarıma;

Ve ayrıca tezimin hazırlanmasının her aşamasında bana en büyük desteği sağlayan eşim Selahattin Kahraman’a;

En içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. ATIK SULAR	3
2.1. Genel	3
2.2. Atık Su Özellikleri ve İlgili Parametreler	3
2.2.1. Fiziksel Parametreler.....	3
2.2.2. Kimyasal Parametreler	4
2.2.3. Biyolojik Parametreler	5
2.3. Suyun Kalite Kriteri ve Atık Su Standartları	5
2.4. Atık Su Arıtılması	7
2.4.1. Giriş.....	7
2.4.2. Birincil Arıtım.....	7
2.4.3. İkincil Arıtım.....	8
2.4.4. Üçüncül Arıtım	9
2.5. Ağır Metal İçeren Atık Sular.....	9
2.6. Nikel(II) ve Demir(III) İyonlarını İçeren Atık Sular	10
2.7. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	10
2.7.1. İndirgeme-çökeltme Yöntemi	11
2.7.2. Yükseltgenme-çökeltme Yöntemi.....	11
2.7.3. Nötralizasyon-çökeltme Yöntemi	11
2.7.4. İyon Değişimi	11
3. MİKROORGANİZMALAR	12
3.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması.....	12
3.2. Mayalar.....	13
3.2.1. Maya Hücrelerinin Yapısı	13
3.2.2. Maya Hücrelerinin Kimyasal Bileşimi	13
3.2.3. Maya Aktivitesini Etkileyen Etkenler	14
3.3. Mikroorganizmaların Büyüme Kinetiği	17
3.3.1. Kesikli Sistemde Mikroorganizmanın Büyüme Davranışı.....	17
3.3.2. Kesikli Sistemde Mikroorganizmanın Büyüme Kinetiği	18
4. TUTUKLANMIŞ MİKROORGANİZMALAR.....	20
4.1. Genel	20

Sayfa

4.2.	Tutuklama Yöntemleri	22
4.2.1.	Taşıyıcıya Bağlama	22
4.2.2.	Çapraz Bağlama	22
4.2.3.	Polimer Kafeste Tutuklama.....	23
4.2.4.	Mikrokapsülleme	23
4.3.	Aljinat İçerisinde Tutuklama.....	23
4.3.1.	Aljinat Jeller	24
5.	ADSORPSİYON.....	26
5.1.	Genel	26
5.2.	Adsorpsiyon Mekanizması ve Türleri.....	26
5.2.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	26
5.2.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	27
5.2.3.	İyonik Adsorpsiyon	27
5.3.	Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	27
5.3.1.	Langmuir Modeli	28
5.3.2.	Freundlich Modeli.....	29
5.4.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	30
5.5.	Dolgulu Kolon Reaktörde Adsorpsiyon.....	31
6.	MİKROORGANİZMALARLA AĞIR METAL ADSORPSİYONU.....	32
6.1.	Genel	32
6.2.	Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorplanma Mekanizması	33
6.3.	Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorpsiyonunda Ölü Hücrelerin Kullanılması	35
6.3.1.	Ağır Metal Adsorpsiyonunda Ölü Hücreler Kullanılmasının Avantaj ve Dezavantajları	35
7.	DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ.....	37
7.1.	Mikroorganizma.....	37
7.2.	Mikroorganizmaların ve Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon İçin Hazırlanması	37
7.3.	Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları	39
7.4.	Ca-aljinat Partiküllerin Oluşturulması ve <i>S. cerevisiae</i> Hücrelerinin Ca-aljinat Jeline Tutuklanması	39
7.4.1.	Tutuklama İşlemi	39
7.5.	Dolgulu Kolonda Biyosorpsiyon Çalışmaları	39
7.6.	Analiz Yöntemleri.....	40
7.6.1.	Mikroorganizma Derişimi.....	40
7.6.2.	Nikel(II) İyon Derişimi.....	40
7.6.3.	Demir(II) İyon Derişimi	40
8.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
8.1.	Genel	41

Sayfa

8.2.	<i>S. cerevisiae</i> 'nın Üreme Ortamı İçin Optimum Parametrelerin Saptanması	41
8.2.1.	Başlangıç pH'ının Etkisi	41
8.2.2.	Sıcaklık Etkisi	42
8.2.3.	Başlangıç Substrat Derişiminin Etkisi	43
8.3.	Kesikli Karıştırmalı Kaplarda <i>S. cerevisiae</i> ile Ağır Metal Adsorpsiyonun İncelenmesi	45
8.3.1.	Sıcak Alkali İşlem Uygulanmış ve Uygulanmamış Kuru <i>S. cerevisiae</i> 'nin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	45
8.4.	Kesikli Karıştırmalı Kapta Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyon Parametreleri	46
8.4.1.	Başlangıç pH'ının Etkisi	46
8.4.2.	Başlangıç Ni(II) İyon Derişiminin Etkisi	46
8.4.3.	<i>S. cerevisiae</i> Derişiminin Etkisi	47
8.4.4.	25, 50, 100, 150 mg/l Başlangıç Ni(II) İyonları Derişimlerinin Adsorpsiyon Eğrileri	48
8.4.5.	<i>S. cerevisiae</i> 'nin Ni(II) İyonlarını Adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzotermilerinin Elde Edilmesi	48
8.5.	Kesikli Karıştırmalı Kapta Fe(III) İyonlarının Adsorpsiyon Parametreleri	50
8.5.1.	Başlangıç pH'ının Etkisi	50
8.5.2.	Başlangıç Fe(III) İyon Derişiminin Etkisi	50
8.5.3.	<i>S. cerevisiae</i> Derişiminin Etkisi	51
8.5.4.	25, 50, 100 mg/l Başlangıç Fe(III) İyonları Derişimlerinin Adsorpsiyon Eğrileri	53
8.5.5.	<i>S. cerevisiae</i> 'nin Fe(III) İyonlarını Adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzotermilerinin Elde Edilmesi	54
8.6.	Kesikli Kapta Tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi	56
8.7.	Saf Ca-Aljinat ve Ca-Aljinatta Tutuklanmış Yaş <i>S. cerevisiae</i> Küresel Tanecikleri ile Dolgulu Kolonda Ni(II) Adsorpsiyonu	59
8.7.1.	Saf Ca-aljinat Küresel Taneciklerle Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi	59
8.7.2.	Ca-aljinatta Tutuklanmış Yaş <i>S. cerevisiae</i> Hücreleriyle Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi	66
8.7.3.	Ni(II) İyonları ile Doygun Hale Gelmiş <i>S. cerevisiae</i> 'nin Desorbsiyonu ve Desorbe Edilen Mikroorganizma ile Adsorpsiyon	73
8.8.	Saf Ca-Aljinat ve Ca-Aljinatta Tutuklanmış Yaş <i>S. cerevisiae</i> Küresel Tanecikleri ile Dolgulu Kolonda Fe(III) Adsorpsiyonu	75
8.9.	Dolgulu Kolonda Aktif Karbon ile Ni(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Yapılan Adsorpsiyon Sonuçları ile Karşılaştırılması	76

Sayfa

9.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	78
10.	KAYNAKLAR DİZİNİ.....	83

EKLER

- Ek 1. Mikroorganizma Derişiminin Tayini
- Ek 2. Ni(II) İyon Derişiminin Tayini
- Ek 3. Fe(III) İyon Derişiminin Tayini
- Ek 4. Kesikli Karıştırmalı Kaptaki Özgöl Üreme Hızının Hesaplanması
- Ek 5. Monod Sabitlerinin Hesaplanması
- Ek 6. Dolgulu kolon Reaktör İçin Örnek Hesaplamalar



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
ads.	Adsorpsiyon
C	Dolgulu kolon çıkışındaki metal iyonu derişimi (g/l)
C_{ads}	Adsorbent yüzeyine adsorplanan metal iyonu derişimi (mg/l)
C_d	Adsorbent yüzeyindeki metal iyonu ile dengede olan çözeltideki metal iyonu derişimi (mg/l)
C_i	Dolgulu kolona beslenen metal derişimi (mg/l)
C_0	Başlangıç metal iyonu derişimi (mg/l)
$C_{x, d}$	Çözeltideki metal iyonu derişimi ile denge olan adsorbent yüzeyi üzerindeki metal iyonu derişimi (mg/l)
C_t	Dolgulu kolon reaktöre beslenen toplam metal miktarı (mg Me)
F	Dolgulu kolona beslenen metal çözeltisinin akış hızı (ml/dak)
K	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
K_f	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti
K_S	Monod sabiti (Substrat doygunluk derişimi) (g/l)
K.H.	Karıştırma hızı (devir/dak)
m.o.	Mikroorganizma
n	Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
q	Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorblayıcı)
q_d	Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg Me iyonu/g adsorblayıcı)
q_t	Kolon reaktörde adsorbent tarafından adsorplanan toplam metal miktarı (mg Me)
Q^0	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorblayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q	Akış hızı (ml/dak)
r_{ads}	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg Me iyonu/g kuru veya yaş hücre-dak)

S_o	Başlangıç substrat derişimi (g/l)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
t	Zaman (dak)
t_i	Dolgulu kolon reaktörde kırılma noktasına ulaşılan kadar geçen işletim süresi (dak)
V_o	Tepkime kabındaki çözelti hacmi (l)
X	Kuru olarak mikroorganizma derişimi (g/l)
X_o	Adsorbentin (mikroorganizmanın) çözeltideki derişimi (g/l)
W	Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)
Y	Mikroorganizmanın metal alma etkinliği (mg Me iyonu/g kuru hücre) (mg Me/l çözelti)
Y_{ads}	Dolgulu kolon reaktörde toplam adsorplanan metal yüzdesi
μ	Özgöl üreme hızı (sa^{-1})
μ_{max}	Mikroorganizmanın maksimum özgöl üreme hızı (sa^{-1})

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Mikroorganizmaların üreme kinetiği	17
8.1. <i>S. cerevisiae</i> 'nin özgül üreme hızına pH'ın etkisi	42
8.2. <i>S. cerevisiae</i> 'nin özgül üreme hızına sıcaklığın etkisi	43
8.3. <i>S. cerevisiae</i> 'nin özgül üreme hızına başlangıç substrat derişiminin etkisi	43
8.4. <i>S. cerevisiae</i> 'ya Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi	45
8.5. Farklı pH değerlerinde Ni(II)'nin adsorpsiyon hızına başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi	46
8.6. <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç Ni(II) iyon derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri	48
8.7. <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	49
8.8. <i>S. cerevisiae</i> 'ya Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi	51
8.9. Farklı pH değerlerinde Fe(III)'nin adsorpsiyon hızına başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi	52
8.10. <i>S. cerevisiae</i> ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç Fe(III) iyon derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri	54
8.11. <i>S. cerevisiae</i> ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	55
8.12. <i>S. cerevisiae</i> ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	56
8.13. Kesikli kapta, tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(III) adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	58
8.14. Kesikli kapta, tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(III) adsorpsiyonunda Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	58
8.15. Saf Ca-aljinatla dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi	60
8.16. Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi	60
8.17. Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri	61
8.18. Saf Ca-aljinatla dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı giriş metal iyonu derişiminde adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi	64
8.19. Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi	64

Sekil**Sayfa**

8.20.	Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri	65
8.21.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi	68
8.22.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi	68
8.23.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri	69
8.24.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı giriş metal iyonu derişimlerinde adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi	71
8.25.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi	71
8.26.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri	72
8.27.	75 mg/l'lik sentetik Ni(II) çözeltisiyle doğgun hale getirilmiş kolonda elde edilen elüsyon eğrisi	74
8.28.	Desorbe edilen tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile dolgulu kolonda, Ni(II) adsorpsiyon eğrileri	75
8.29.	Dolgulu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ve aktif karbonla Ni(II) adsorpsiyonunun karşılaştırılması	77
E.1.	<i>S. cerevisiae</i> 'nın çalışma doğrusu	87
E.2.	<i>S. cerevisiae</i> için kuru mikroorganizma çalışma doğrusu	88
E.3.	Ni(II) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	89
E.4.	Fe(III) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	90
E.5.	Mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi	91
E.6.	<i>S. cerevisiae</i> hücresi için $1/\mu$ değerlerinin $1/S_0$ değerleriyle değişimi	92
E.7.	Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> için Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon eğrisi	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kıtı içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri.....	6
2.2. Atık suların, atık su alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar.....	8
7.1. <i>S. cerevisiae</i> 'nin üretiminde kullanılan sıvı besin ortamı bileşimi	38
8.1. Kuru <i>S. cerevisiae</i> ile alkali işleme tabi tutulmuş kuru <i>S. cerevisiae</i> 'nin adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması	44
8.2. Farklı pH'lar ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması	46
8.3. <i>S. cerevisiae</i> 'nin Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonu için farklı V_0/X_0 oranlarında $C_{x,d}$, C_d and q_d değerlerinin karşılaştırılması	47
8.4. <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan sabitler	50
8.5. Farklı pH'lar ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması	52
8.6. <i>S. cerevisiae</i> 'nin Fe(III) iyonlarını adsorpsiyonu için farklı V_0/X_0 oranlarında $C_{x,d}$, C_d and q_d değerlerinin karşılaştırılması	53
8.7. <i>S. cerevisiae</i> ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan sabitler	55
8.8. <i>S. cerevisiae</i> ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan sabitler	56
8.9. Kesikli kapta Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) adsorpsiyonun dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarları ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması	57
8.10. Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin dolgulu kolonda farklı akış hızlarında karşılaştırılması	62
8.11. İstenen arıtım için C/C_0 oranı 0.7 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin farklı akış hızlarında etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması	63
8.12. Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin dolgulu kolonda farklı giriş metal iyonu derişimlerinde karşılaştırılması	66
8.13. İstenen arıtım için C/C_0 oranı 0.6 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin farklı giriş metal iyon derişimlerinde etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması	66

Çizelge**Sayfa**

8.14. Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) gideriminin dolgulu kolonda farklı akış hızlarında karşılaştırılması	69
8.15. İstenen arıtım için C/C ₀ oranı 0.6 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) gideriminin farklı akış hızlarında etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	70
8.16. Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) gideriminin dolgulu kolonda farklı giriş metal iyonu derişimlerinde karşılaştırılması	73
8.17. İstenen arıtım için C/C ₀ oranı 0.65 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) gideriminin farklı giriş metal iyon derişimlerinde etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	73
8.18. Desorbe edilen tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile gerçekleştirilen Ni(II) adsorpsiyonlarının karşılaştırılması	75
8.19. Dolgulu kolonda aktif karbon ve Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) gideriminin karşılaştırılması	76

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılının sonlarında, teknolojinin gelişmesine bağlı olarak insan sağlığını tehdit eden birçok çevre problemi ortaya çıkmıştır. Bunların en önemlilerinden biri olan suların kirlenmesi ise günümüzde en çok ilgilenilen konular arasında yer almaktadır. Özellikle, ağır metal iyonlarının çevreye izin verilen düzeylerden fazla miktarlarda bırakılması birçok sağlık probleminin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Günümüzde ise atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde kimyasal metodlara göre daha avantajlı olan biyolojik metodlar tercih edilmektedir. Son yıllardaki araştırmalar, bazı mikroorganizmaların metallerin büyük miktarlarını bünyelerine alabildiklerini göstermektedir. Mikroorganizmalar, büyük hacimdeki maden ve endüstriyel atık sularından ağır metallerin gideriminde kullanılabilirler. Mikrobiyal prosesler, atık akımının arıtılması veya değerli metal iyonlarının geri kazanımında oldukça çok kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan mikroorganizmalardan olan mantarlar pH gibi dış etkilere karşı dayanıklı, hücre duvarına bağlama kapasitelerinin yüksek ve hücre içerisine metalleri biriktirme özelliklerinin fazla olmasından dolayı diğer mikroorganizmalara göre daha çok tercih edilirler.

Bakteriler gibi maya hücreleri de, katyonların tersinir olarak bağlanabileceği iyon değişim bölgelerini çok hızlı olarak sağlayabilmektedirler. Ölü mantar hücrelerinin metalleri bağlayabilme kapasitesi canlı hücrelerle karşılaştırıldığında öldürme metoduna bağlı olarak daha fazla veya eşit seviyede olabilmektedir.

Tutuklanmış hücrelerin kullanımı, biyosorbent ile metalin geri kazanımının ve rejenerasyonunun olmamasından dolayı süspansiyon halindeki hücrelerle karşılaştırıldığında daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca, tutuklanmış sistemlerde katı-sıvı ayırımı için minimum işlemler gerekmemektedir.

Tüm bu teorik bilgiler göz önünde bulundurularak, ekmek mayası olan *Saccharomyces cerevisiae* hücresi ile nikel(II) ve demir(III) iyonlarının biyosorpsiyonu kesikli karıştırılmalı kapta ve dolgulu kolon sisteminde incelenmiştir. Öncelikle, *S. cerevisiae*'nın büyüme ortamı için optimum pH,

sıcaklık ve substrat derişimi saptanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda üretilen maya hücreleri ile nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Kesikli sistemde maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacı ile maya hücreleri sıcak alkali çözeltisi ile yıkanmış ve adsorpsiyon kapasitesindeki artış karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır. Nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyon prosesinin Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyumu araştırılmıştır.

Çalışmaların ikinci kısmında, saf Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* partikülleriyle doldurulmuş dolgulu kolonda adsorpsiyon prosesi incelenmiştir. Sonuçlar, saf Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* partikülleri için karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



2. ATIK SULAR

2.1. Genel

Su kirliliği, su kalitesini düşürecek, evsel kullanımı ve canlı yaşamı tehlikeye sokacak miktarlarda organik, inorganik, radyolojik ya da biyolojik bazı yabancı maddeleri içinde bulundurması sonucu su ortamının doğal dengesinin bozulması olarak tanımlanabilir. Su kitlesinin hareketsiz veya çok yavaş olduğu yerlerde kirlenme daha etkindir. Sanayi atıkları ve kanalizasyon sularının arıtılmadan sulara verilmesi sonucunda kirlenme meydana gelmektedir. Çeşitli türde su kirliliği içeren fabrikaların atık suları, kentsel artık ve kanalizasyon suları, deniz, göl, akarsu gibi yüzeysel suları kirleten en önemli kaynaklardır. Arıtma tesislerinde bütün bu kirleticilerin kabul edilir derişim değerlerine indirgenmesi, ya da zararsız hale dönüştürülmesi gerekmektedir.

2.2. Atık Su Özellikleri ve İlgili Parametreler

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilir. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır:

2.2.1 Fiziksel Parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir.

Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilen katıları, asılı katıları ve çözünmüş katıları içerir. Toplam katı madde, belli hacimdeki su numunesinin özel olarak hazırlanmış numune kaplarında ve 103-105°C sıcaklıktaki fırında buharlaştırıldıktan sonra geriye kalan kuru kısmın ağırlığıdır; mg/l olarak ifade edilir. Çökebilen katılar, bir litrelik atık su numunesinin içerdiği ve yerçekimi etkisi ile durgun, karıştırıcı olmayan bir ortamda bir saatte çökebilen kısmının hacmi olarak, (ml çökelen katı/l atık su) ifade edilir. Toplam asılı katılar, atık suyun 0.45 mikron gözenekli bir membrandan süzülmesi ile üst kısmında tutulan

katı maddelerin kuru olarak ağırlığıdır. Belirli hacimde atık sudaki miktar ölçülür ve mg/l cinsinden ifade edilir.

Sıcaklık ve pH, nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen en önemli parametrelerdir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta suda çözünürlüğü azalacağı için nehir suyundaki çözünmüş oksijen biyolojik olarak yetersiz olacaktır.

Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi) de, çok güvenilir olmamakla birlikte, suyun içerdiği katı maddelerin derişimi hakkında fikir verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir.

Suyun içindeki asılı katıların suya verdiği renge “zahiri renk”, asılı katılar ayrıldıktan sonra sudaki çözünmüş katıların suya verdikleri renge de “suyun gerçek rengi” denir.

2.2.2. Kimyasal Parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosfatlı maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar: Proteinler, karbonhidratlar, lipidler. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen ihtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilirler.

Atık suyun içerdiği bakır, krom, kurşun, arsenik, kadmiyum, civa gibi ağır metal bileşikler biyolojik aktiviteyi durduran zehirli maddelerdir. Zehirlilik önemli bir parametredir.

Yerleşim yerlerinden gelen atık sularda fazla miktarda azot ve fosfor bulunmaktadır. Biyolojik yöntemlerle atık suyun arıtılmasında, azotlu ve fosforlu bileşikler bakterileri besleyerek çoğalmalarını ve böylece biyolojik aktivitenin

devamını sağlarlar. Endüstrilerden gelen atık sularda azot ve fosfor miktarı biyolojik aktivitenin devamı için yeterli olmayabilir. Bu durumda azotlu ve fosforlu maddeler besin maddesi olarak ilave edilmelidir. İlave edilecek azot ve fosfor miktarları, sırasıyla 20/1 ve 100/1 olacak şekilde ayarlanır.

2.2.3. Biyolojik Parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlandığını belirlemek, atık suların işlendikten sonra çevreye bırakılmasında önce standartları sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojen organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokok'tur (Özbelge, 1992).

2.3. Suyun Kalite Kriteri ve Atık Su Standartları

Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre değişen kalite kriterleri vardır. Kalite kriter kavramını standart kavramı ile karıştırmamak gerekir. Kriterler herhangi bir amaçla kullanılacak suyun o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin, standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atık suyun özelliklerinin detaylı olarak tarifidir.

Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir (Sundstrom and Klei, 1979).

Türkiye'de "Su Kirliliği Yönetmeliği", su kalite kontrolüne yönelik, yasal ve teknik esasları kapsamaktadır. Yönetmelikte kıta içi su kaynaklarının kullanımına göre sınıflandırılması ve her sınıf için gerekli su kalitesi parametreleri incelenmiştir. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri belirlenerek Çizelge 2.1'de sunulmuştur (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Çizelge 2.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları			
	I	II	III	IV
A. Genel fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1. Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
2. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3. Çözünmüş oksijen (mg/l)	8	6	3	<3
4. Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	<40
5. Klorür iyonu (mg/l)	200	200	400	>400
6. Sülfat iyonu (mg/l)	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	0.2	1	2	>2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/l)	0.002	0.01	0.05	>0.05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/l)	5	10	20	>50
10. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/l)	0.02	0.16	0.65	>0.65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	>5000
12. Renk (Pt-Co standardı)	5	50	300	>300
13. Sodyum (mg/l)	125	125	250	>250
B. Organik parametreler				
1. KOI (mg/l)	25	50	70	>70
2. BOI ₅ (mg/l)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/l)	5	8	12	>12
4. Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	>0.5
5. Alkil benzen sülfonat (mg/l)	0.05	0.2	1	>1.5
C. İnorganik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Civa (µg/l)	0.1	0.5	2	>2
2. Kadmiyum (µg/l)	3	5	10	>10
3. Kurşun (µg/l)	10	20	50	>50
4. Arsenik (µg/l)	20	50	100	>100
5. Bakır (µg/l)	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) (µg/l)	20	50	200	>200
7. Krom (VI) (µg/l)	0	20	50	>50
8. Kobalt (µg/l)	10	20	200	>200
9. Nikel (µg/l)	20	50	200	>200
10. Çinko (µg/l)	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (toplam) (µg/l)	10	50	100	>100
12. Florür (µg/l)	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest klor (µg/l)	10	10	50	>50
14. Sülfür (µg/l)	2	2	10	>10
15. Demir (µg/l)	300	1000	5000	>5000
16. Mangan (µg/l)	100	500	3000	>3000
17. Baryum (µg/l)	1000	2000	2000	>2000
18. Alüminyum (mg/l)	0.3	0.3	1	>1
D. Organik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	>0.1
2. Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	>0.5
3. Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	>0.1
E. Biyolojik parametreler				
1. Fekal koliform/ 100 ml	10	2000	20000	>20000

Atık suda standart değeri belirtilmesi gereken parametrelerden en önemlileri; biyolojik olarak bozulabilen çözünmüş organikler, sülfatlar, metaller, fenol, merkaptan, klor ve bileşikleri ve patojenik bakterilerdir (Sundstrom and Klei, 1979).

Yönetmelikte, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşulları da esasa bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Çizelge 2.2’de verilmiştir (Uslu ve Türkman, 1987; Özbelge, 1992).

2.4. Atık Su Arıtılması

2.4.1. Giriş

Atık su arıtımında amaç, atık suda bulunan çözünmüş organik kirleticilerin, asılı katıların, toksik maddelerin miktarlarını azaltarak ve içindeki patojenik mikroorganizmaları yok ederek atık suyu çevreye saf ve zararsız halde bırakabilmektir.

Atık su arıtımı genelde üç değişik düzeyde yapılabilir. Bunlar, birincil, ikincil ve üçüncül arıtlımlardır. Birincil arıtım, çok fazla kirli olmayan sadece bazı basit fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri ile atık su standartlarına getirilebilen atık sulara uygulanır. Çoğu zaman ikincil arıtım birincil arıtımı takip eder. İkincil arıtlımda esas süreç biyolojiktir. Üçüncül arıtım, atık suyun çok saflaştırılmasını gerektiren özel durumlarda uygulanır. Bu arıtlımda fiziksel ve kimyasal yöntemler birlikte kullanılır.

2.4.2. Birincil Arıtım

Birincil arıtım yöntemleri, atık sulardan yüzebilen ve çökebilen katıların çoğunun mekanik yöntemlerle uzaklaştırılması işlemlerini kapsar. Atıklar ilk olarak 2 ile 4 inch aralıklarındaki boşluklardan oluşan atık süzgeçlerinden geçirilir. Daha sonra kum ve kaba mineralleri uzaklaştırmak için atık su öğütücü bölümlerden geçirilir.

Bu iki arıtma basamağı pompa ve diğer zarar görecekt ekipmanları korumak amacı ile yapılır. Atık su, eleklerden geçirildikten sonra üzerindeki köpükler alınır ve çökelme tanklarına gönderilir.

Çizelge 2.2. Atık suların, atık su alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/l)	500	350
Yağ ve gres	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/l)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KDI)(mg/l)	4000	500
SO ₄ ⁻²	1000	1000
Toplam sülfür (S) (mg/l)	2	2
Fenol (mg/l)	20	10
Serbest klor (mg/l)	5	5
Toplam azot (N) (mg/l)	-(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/l)	-(a)	10
As (mg/l)	3	10
Toplam CN ⁻ (mg/l)	10	10
Ağır Metaller		
Toplam Pb (mg/l)	3	3
Toplam Cd (mg/l)	2	2
Toplam Cr (mg/l)	5	5
Toplam Hg (mg/l)	0.2	0.2
Toplam Cu (mg/l)	2	2
Toplam Ni (mg/l)	5	5
Toplam Zn (mg/l)	10	10
Toplam Sn (mg/l)	5	5
Toplam Ag (mg/l)	5	5
Cl ⁻ (mg/l)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması TSE standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a) Bu parametrelere atık su değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

Çökebilien iyonların uzaklaştırılması ile elde edilen ve birincil çamur olarak adlandırılan çamurun yok edilmesi işlemi daha sonraki basamaklarda gerçekleştirilir. Birincil arıtım ile atık içerisinde asılı bulunan iyonların yarısına yakın miktarı uzaklaştırılır.

2.4.3. İkincil Arıtım

İkincil arıtım ise atık sulardeki koloidal ve çözünmüş organik iyonların uzaklaştırılması için uygulanan metodları içerir. Arıtım işlemi, aerobik koşullarda biyolojik yükseltgenme ile yapılır ve biyolojik üreme sonucunda oluşan ikincil çamur, ikincil çökelme tanklarında elde edilir. Bu elde edilen birincil ve ikincil çamurlar genellikle anaerobik çamur uzaklaştırma tanklarında uzaklaştırılır. Atık malzemelerin biyolojik olarak uzaklaştırılması için gerekli olan atık su ile mikroorganizmaların bir araya gelmesi ve aerobik koşulların sağlanması için özel filtreler ve aktif çamur tankları kullanılır.

2.4. 4. Üçüncül Arıtım

İkincil arıtım sonucunda elde edilen atık suyun daha ileri düzeyde arıtılması istenildiğinde uygulanacak metodları içerir. Üçüncül arıtım yöntemleri atık sulardeki asılı katılar, BOİ, azot, fosfor, toksik maddeler veya bakteriler gibi istenilmeyen seviyede olan bileşenlerin miktarlarının azaltılması için kullanılır. Üçüncül arıtmada aktif karbon, adsorpsiyon, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz, elektrodializ ve kimyasal yükseltgenme gibi fizikokimyasal yöntemler kullanılır (Warren, 1971; Özbelge, 1992; Sağ, 1993).

2.5. Ağır Metal İçeren Atık Sular

Ağır metal kirliliği içeren atık sular, BOİ değeri düşük genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendini temizleme ve arıtımında etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (DSİ, 1980).

Ağır metal içeren atık sular, başlıca üç endüstriden gelir:

Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları, yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum ve demir(II), düşük derişimlerde çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içerirler. Ayrıca cevherlerin

toprakta çıkarılması esnasında da oldukça fazla su kullanılır. Örneğin çinko cevherinin çıkarıldığı bir işletmenin drenajında 1500 ppm'e yakın çinko, 800 ppm'e yakın demir gözlenmiştir.

Metal endüstrileri: Başta demir- çelik endüstrileri olmak üzere, bakır, krom, çinko endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atık sularında bu iyonları içerirler.

Sanayi kuruluşları: En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayii olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, silah, makina ve boya endüstrileri atık suları yer alır (Gurnham, 1965; Clark et. al., 1971; DSİ, 1980).

2.6. Nikel(II) ve Demir(III) İyonlarını İçeren Atık Sular

Çelik, maden, metal kaplama, boya, boya ve pigment endüstrilerinde nikel(II) kirlenmesi oldukça önemlidir (Aksu, Z. And et. al.,1991). Maden, kimya, boya, metal işleme atık sularında demir(III) iyonları yer alır. Demir, atık suda, pH ve çözünmüş oksijen derişimine bağlı olarak Fe^{+3} ve Fe^{+2} şekillerinde bulunur. Bu kirleticileri içeren atık sularda oksijenli ortamda, pH'ın artırılması ile demir(III), $Fe(OH)_3$ şeklinde çöker ve ortamdan ayrılır.

Türkiye'deki yedi kuruluşa ait metal kaplama atık su analizleri incelendiğinde nikel(II) derişiminin 0-82 mg/l arasında, demir(II) iyonlarının derişiminin ise 0 - 32 mg/l arasında değiştiği görülmektedir (D.S.İ., 1980).

2.7. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemler

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisi ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisinde kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla birlikte, temeli kimyasal olarak çökebilene bir bileşiği şekline dönüştürülmesi prensibine dayanır. Halen kullanılan arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

2.7.1. İndirgeme-çökeltme Yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilin bir şekline indirgendikten sonra nötrale edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

2.7.2. Yükseltgenme-çökeltme Yöntemi: Bu yöntemle indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtım prosesinde, birbirini izleyen üç basamak vardır: havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon. Çöktürme havuzunda, yükseltgenmenin tamamlanması için gereken sürede tutulduktan sonra yükseltgenmiş metal filtre ile sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından prosese kimyasal yükseltgenme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atık sular için kullanılır (Gurnham, 1965).

2.7.3. Nötralizasyon-çökeltme Yöntemi: Bu yöntemde ağır metallerin uzaklaştırılması için önce atık nötrale edilir, sonra çökme ile metaller ayrılır. Bakır(II), çinko(II), nikel(II), kadmiyum(II), krom(VI) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır. Bu yöntemde “doğrudan çöktürme”de denir. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Bu kez de yan ürün olan kirletici hidrojen sülfürün temizlenmesi gerekir. Doğrudan çöktürmeye krom(VI) iyonunun baryum kromat şeklinde çökmesi örnek olarak verilebilir (DSİ, 1980).

2.7.4. İyon Değişimi: Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilme ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Eckenfelder, 1966).

3. MİKROORGANİZMALAR

3.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir.

- a. Bitkiler
- b. Hayvanlar
- c. Protista

Üçüncü gruptaki canlılar da iki sınıfa ayrılırlar.

a. Prokaryotlar: Prokaryotlar basit bir hücre yapısına sahip olup hücre duvarı ve zarı ile çevrili olan stoplazmanın içinde DNA parçacıklarından oluşan ve zarı olmayan primitif bir çekirdekten oluşur. Prokaryotlar da gerçek hücre çekirdeği yoktur. Stoplazma içinde depolama parçacıkları (storage granules) ve ribozomlar bulunur. En ilkel tek hücreli canlılar olan bu grubun başlıcaları bakteriler, virüsler, bakteriyofajlar ve mavi-yeşil alglerdir.

b. Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş ve kompleks bir yapıya sahip canlılar grubudur. Ökaryotlarda hücre zarı ile çevrilmiş stoplazmanın içinde, çekirdek zarı ile çevrili ve kromozomlardan (DNA parçacıkları) oluşan gerçek hücre çekirdeği, mitokondri, ribozomlar, endoplazmik zar, golgi cisimcikleri, depolama parçacıkları ve vakuoller mevcuttur (Kargı, 1993). Mantarlar (şapkalı mantarlar ve küfler), mayalar, tek hücreli ilkel canlılar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler.

Birinci ve ikinci gruptakiler gelişmiş canlılardır. Biyokimya mühendisliği açısından üçüncü gruptakiler önem taşır. Ancak mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan bu küçük canlılar mikroorganizma olarak adlandırılır. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde, hemen her yerde bulunurlar.

3.2. Mayalar

Mantarların bir alt grubu olan mayalar tek hücreli canlılardır. Doğada yaygın olarak bulunurlar. Genellikle toprakta yaşar ve bakterilere göre daha az nemli yerleri tercih ederler. Hücre büyüklüğüne göre bakterilerle yüksek mantarlar arasında yer alırlar. Büyüklükleri tür ve besin ortamına göre değişmesine rağmen 1-9 mikron genişlik ve 2-20 mikron uzunluktadırlar. Küresel şekilleri ise 4-6 mikron çapındadır. Genellikle küresel veya elips şeklinde olurlar.

3.2.1. Maya Hücrelerinin Yapısı

Maya hücreleri hücreye şekil ve sağlamlık veren hücre duvarı, besin maddelerinin geçişini sağlayan hücre zarı, kalıtsal özelliklerin belirlendiği çekirdek ve stoplazma gibi çeşitli kısımlardan oluşmuştur. Stoplazmada ise ribozomlar, mitokondriler, mikrozoimler, lizozomlar ve endoplazmik retikulum gibi bir takım küçük tanecikleri bulunur (Kirk and Othmer, 1964; Köşker, 1980).

3.2.2. Maya Hücrelerinin Kimyasal Bileşimi

Maya hücresinde su, azotlu maddeler, karbonhidratlar, inorganik tuzlar, yağ ve yağ benzeri maddeler, enzimler ve vitaminler bulunmaktadır. Genel olarak taze mayanın ortalama % 75'i su, % 25'i kuru maddedir. Kuru maddenin % 45-60'ı ham protein, % 6-9'u madensel maddelerden oluşmaktadır. Mayaların bileşimindeki maddeler genel olarak yukarıdaki gibi olmasına karşın maya cinsine ve beslenme türüne göre değişir.

Maya hücresindeki azotlu maddelerin miktarı, bu hücredeki katı madde miktarının %30-70'i arasında değişmektedir. Maya bileşiminin yaklaşık %25-30'u ise karbonhidrattır. *S. cerevisiae* mayasının yağ içeriği %2-5 arasında değişirken yağ üretiminde kullanılan mayalarda ise bu değer %50 olabilmektedir. Mayalarda B vitaminlerinin çoğu bulunur. B₁₂, E, K ve C vitaminleri ise çok az bulunur veya hiç olmayabilir. Maya hücresinde bulunan enzimler hidrolazlar ve desmolozlar olarak iki gruba ayrılır. Hidrolazlar karbohidrazlar, proteazlar ve esterazlar olmak üzere üçe

ayrılırken desmolozlar ise fosforilaz, dehidraz, karboksilaz ve katalaz enzimleri topluluğu olarak simaz adı altında toplanırlar (Kirk and Othmer, 1964; Köşker, 1980).

3.2.3. Maya Aktivitesini Etkileyen Etkenler

Besin Maddelerinin Etkisi: Mayanın gelişebilmesi ve çoğalabilmesi için, başta su olmak üzere karbonhidratlı, azotlu ve madensel maddelere ihtiyacı vardır. Hücrede bağlı olarak bulunan su hücre zarının esnekliğini ve seçici geçirgenliğini sağlarken, serbest halde bulunan su ise hücre içinde bulunan maddelerin çözünür halde kalmasını sağlar.

Heterotrof (ihtiyacı olan karbonu organik bileşiklerden sağlayan) bir mikroorganizma olan mayanın, karbonhidrata da ihtiyacı vardır. Karbonhidratların bir kısmını hücre yapımında, kalanını ise solunum veya fermantasyon için kullanılır. Mayalar genellikle glukoz, fruktoz, mannoz gibi monosakkaritleri ve sakkarozu karbonhidrat kaynağı olarak kullanırlar. Galaktoz, maltoz, laktoz, melibiyoz ve trehalozu kullanabilen maya türleri de vardır. Trisakkaritleri veya daha yüksek molekülü karbonhidratları kullanabilen mayalara da rastlanmıştır.

Mayalar azot kaynağı olarak amonyum sülfat, diamonyumhidrojenfosfat, peptid, pepton, üre ve nitrati kullanabilir. Aminoasitler mayalar tarafından alkole de dönüştürülür. NH_3 açığa çıkarken yüksek molekül ağırlıklı alkoller oluşur.

Madensel maddelerin çoğu mayadaki enzimatik faaliyetler için gereklidir. Ortamda az miktarda bulunmaları yeterlidir. Hatta, Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Co^{+2} gibi maddelerin eser miktarı bile yeter. Eser miktarda bulunan maddeler solunum sırasında kullanılan enzimleri aktifleştirir. Maya hücrelerinin fosfor, potasyum, amonyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürt gibi maddelere de ihtiyacı vardır. Fosforun organik ve inorganik bileşikleri stoplazmanın yapı maddeleridir. Potasyumun karbonhidrat metabolizmasındaki rolü önemlidir. Ortamdaki şekerin kullanabilmesini ve ortam pH'ının ayarlanmasını sağlar. Kükürt bazı aminoasitlerin ve enzimlerin bileşiminde bulunur. Kükürdün bileşiminde bulunduğu önemli bir madde de bir tripeptid olan

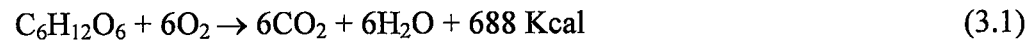
glutatyondur. Bu madde, -S-S- köprülerinin iki -SH grubuna dönüşebilmesi nedeniyle hücrenin önemli bir hidrojen nakil sistemi olarak görev yapar. Magnezyum ise kinaz ve dekarboksilaz gibi metabolizma enzimlerinin aktifleşmesini sağlar. Kalsiyumun maya için neden faydalı olduğu tam olarak anlaşılamamıştır.

Sıcaklığın Etkisi: Sıcaklık, diğer mikroorganizmalarda olduğu gibi mayalar içinde gelişmeyi sınırlandıran bir etkidir. Mayaların gelişmeleri ve çoğalmaları genellikle 0-45°C arasında olmaktadır. En uygun çoğalma sıcaklığı ise 25-30°C arasında değişir. Yüksek sıcaklık zehirli metabolik artıkların artmasına neden olur. Ayrıca mayanın parçalanma yeteneğini artırır ve hücre bölünmesinin daha erken olmasını sağlayarak hücre yapısını geriletir. Mayanın gelişimi ve çoğalması düşük sıcaklık da incelenmiş ve -130°C de 200 saat bekletilmiş maya hücrelerinin canlı kalabildiği görülmüştür. Maya hücresinin en yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ise bölünebilen hücre ve spor hücresi olmasına göre değişir. *S. cerevisiae* mayasının sporları 62°C'ye 5 dak, bölünebilen hücreleri ise 54°C'a 5 dak dayanabilmektedir.

pH Etkisi: Mayalar hafif asidik ortamda çoğalıp çalışırlar. Maya türü, ortam bileşimi ve çevre ilişkilerinin en uygun pH üzerine etkisi vardır. Genel olarak en uygun pH=4-5 arasında değişir.

Oksijen Etkisi: Mayalar havalı ve havasız ortamda üreyebilir. Havalı ortamda karbondioksit ve su, havasız ortamda ise etil alkol ve karbondioksit oluşur. Mayalar havalı ortamda daha hızlı ürerler (Eşitlik 3.1 ve 3.2) (Köşker, 1980).

Havalı koşullarda :



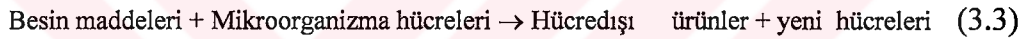
Havasız koşullarda :



Bu denklemlerden anlaşılacağı gibi havalı koşullarda 688 kcal, havasız koşullarda 56 kcal'lik enerji açığa çıkar. Protoplazmadaki maddelerin sentezinde ve üreme sırasında fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğundan, havalı ortamda çalışmak gerekir.

3.3. Mikroorganizmaların Büyüme Kinetiği

Mikroorganizmaların büyümesinde fizikokimyasal çevre en önemli etkidir. Büyüme, hücre büyüklüğünün değişimi ve yenilenmesi sonucu oluşur. Mikroorganizmalar çeşitli fiziksel, kimyasal ve besin ortamı koşullarında üreyebilirler. Mikroorganizmalar besin ortamından besin maddelerini alırlar ve onları biyolojik bileşiklere dönüştürürler. Besin maddelerinin bir kısmı enerji üretimi, geri kalanı ise biyosentez ve ürün oluşumu için kullanılır. Besin maddelerinin kullanımı sonucunda mikrobiyal kütle zamanla artar ve basitçe aşağıda verilen eşitlikle tanımlanabilir:



Mikrobiyal üreme hızı, özgül üreme hızı ile karakterize edilir ve eşitlik 3.4 ile verilir (Shuler and Kargı, 1992).

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \quad (3.4)$$

Burada;

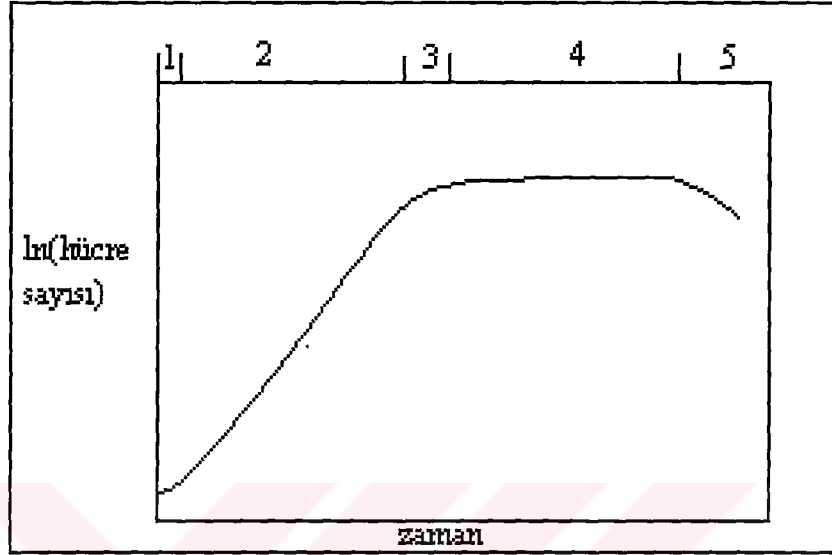
X : Mikroorganizma derişimi (g/l)

t : Zaman (sa)

μ : Özgül üreme hızı (sa^{-1})'nı gösterir.

3.3.1. Kesikli Sistemde Mikroorganizmanın Büyüme Davranışı

Mikroorganizmaların sabit pH, sıcaklık, iyon kuvveti ve basınç gibi dış koşullar altında belirli substrat konsantrasyonunda gelişme ve üremeleri çeşitli evrelerden geçer. Şekil 3.1.'de bu evreler gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Mikroorganizmaların üreme kinetiği

1. Gelişme veya gecikme evresi
2. Logaritmik veya üstel üreme evresi
3. Duraklama evresi
4. Sabit evre
5. Ölüm evresi

1. Gelişme veya Gecikme Evresi: Belirli besin ortamına ekilen mikroorganizmanın yeni ortama uyum sağlayıp çoğalmaya başlayıncaya kadar geçen süreye "gelişme " veya "gecikme" evresi adı verilir. Bu dönemde, besin ortamının bileşimi ve ortam şartlarına göre organizmaların iç yapısında değişiklik olur. Bu evredeki hücre sayısında hemen hemen hiçbir artış gözlenmez (Pekin, 1980; Kargı, 1993).

2. Logaritmik veya Üstel Üreme Evresi: Mikroorganizma derişimi belli bir düzeye ulaşıncı üstel üreme evresine varılır. Ortama adapte olan mikroorganizmalar, bu

dönemde maksimum hızla büyürler ve bütün hücre bileşenleri aynı hızla büyüdüklerinden ortalama hücre bileşimi sabit kalır. Bu evrede mikroorganizmaların canlı, genç ve dinç olduğu kabul edilir ve ölüm yok sayılır. Hücrelerin kütlesi, zamanla üstel olarak artar ve büyüme hızı besin maddesinin derişiminden bağımsızdır.

3. Duraklama Evresi: Logaritmik evreden sonra mikroorganizmanın yaşlanması ve ölüm olayının belirginleşmesi nedeni ile çoğalmada yavaşlama yani logaritmik evreye kıyasla üreme hızında azalma gözlenir (Pekin, 1980).

4. Sabit Evre: Bu evrede kimi mikroorganizma ürer, kimileri ölür ve bazıları üremeden yaşamlarını sürdürür. Bu üç etmen birbirini dengelediği için mikroorganizmanın derişiminde zamanla net bir artma veya azalma olmaz. Sabit evrede, toplam hücre kütlesi sabit kalmakla birlikte canlı ve aktif hücre derişimi düşer. Dış ortamda da yeteri kadar besin maddesi kalmadığından organizmalar hücre içi kaynakları tüketir (Pekin, 1980; Kargı, 1993).

5. Ölüm evresi: Mikrobiyal kinetiğin son evresi olan bu evrede mikroorganizmanın ölüm hızı arttığı için zamanla derişiminde azalma gözlenir. Ölme hızı üreme hızına oranla oldukça fazladır. Bu nedenle bu evreye "ölüm" evresi denir. Ölüm evresi başlamadan önce, hücreler taze besin ortamına aktarılırsa yeniden büyüyebilirler (Pekin, 1980).

3.3.2. Kesikli Sistemde Mikroorganizmanın Büyüme Kinetiği

Kesikli sistemde üstel üreme evresinde mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi özgül üreme hızı ile karakterize edilir ve eşitlik 3.5'deki gibi ifade edilir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (3.5)$$

Bu eşitlik $t=0$ 'da iken $X=0$ 'da integre edilirse eşitlik 3.6 elde edilir.

$$\ln (X/X_0) = \mu t \text{ veya } X = X_0 e^{-\mu t} \quad (3.6)$$

Kesikli sistemde substrat inhibisyonunun gözlenmediği durumda mikroorganizmanın büyüme hızı substrat derişimine bağı olarak Monod eşitliği ile ifade edilir (Eşitlik 3.7).

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S} \quad (3.7)$$

Burada;

$\mu_{\max}$: Mikroorganizmanın maksimum özgül üreme hızı (sa^{-1})

K_S : Monod sabiti (Substrat doygunluk derişimi) (g/l)'dir.

Monod denkliğinin doğrusallaştırılması ile elde edilen denklik eşitlik 3.8 verilmektedir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\max}} + \frac{K_S}{\mu_{\max}} \cdot \frac{1}{S} \quad (3.8)$$

Üstel üreme bölgesinin başlangıcındaki substrat derişimi, başlangıç substrat derişimine eşit alınabilir. Bu durumunda $1/\mu$ 'ye karşı $1/S_0$ değerleri grafiğe geçirilerek $\mu_{\max}$ ve K_S değerleri bulunabilir.

4. TUTUKLANMIŞ MİKROORGANİZMALAR

4.1. GENEL

Biyokimyasal dönüşümlerde ilk aşamada serbest mikroorganizmalar kullanılmış ve dönüşüm proseslerin mekanizmalarının incelenmesiyle, mikroorganizmaların bu dönüşümleri içerdikleri enzimler aracılığıyla gerçekleştirdikleri bulunmuştur. Bu bulgu mikroorganizmalardan enzim elde etme ve enzim tutuklanmasını gündeme getirmiş ve araştırmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır (Sağ, 1993). Tutuklama, katalizör özelliği taşıyan aktif enzim ya da hücrelerin, substrat ve ürünlerin bulunduğu hareketli faza geçmesini engelleyecek şekilde çözünmez inert bir desteğe hapsedilmesi veya bağlanması işlemidir (Rosevear, 1984). 1960'ı takip eden yıllarda, tutuklanmış enzimlerin potansiyel kullanımı, özellikleri ve hazırlanması ile ilgili çok sayıda yayın çıkmıştır. 1969 yılında Tanabe Seiyaku Co'da Chibata ve arkadaşları ile tutuklanmış enzimlerin endüstriyel uygulanmasında ilk adımı atmış (Tosa, et. al., 1966.1967; Chibata, et. al., 1972) ve tutuklanmış aminosilaz ile acyl-DL-amino asitten L-amino asidin sürekli üretimi sağlanmıştır. Kısa bir süre sonra Amerika, Avrupa ve Japonya da tutuklanmış penisilin amilaz ile 6-amino penisilanik ve tutuklanmış izomeraz ile fruktoz üretimi gerçekleştirilmiştir (Peppler and Periman, 1979; Furusaki and Seki, 1992).

Son yıllarda tutuklanmış enzim yerine, tutuklanmış mikroorganizma sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Tutuklanmış hücrelerle yapılmış çalışmalar yaklaşık 20 yıldır sürmekte ve bu yöntemler, sirke üretimi, organik ve amino asit üretimi ile atık su arıtımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Kutsal ve Çağlar, 1994; Norton and D'Amore, 1994). Tutuklanmış hücrelerin tutuklanmış enzimler yerine endüstriyel biyokatalizör olarak kullanılmasının ekonomik oluşu yanında daha başka avantajları da vardır. Bu yolla pahalı enzim saflaştırma ve izolasyon basamakları ortadan kaldırılmış olur (Cheetham et. al., 1979). Ayrıca tutuklanmış hücreler içinde bulunan çok sayıdaki enzim, hormon, sakkarit, amino asit, alkaloid ve makromolekül yapılarının sentezinin katalitik verimini artırır (Gemeiner, 1992). Tutuklanmış

mikroorganizma sistemlerinin diğerk avantajları ise şu şekilde sıralanabilir (Shuler and Kargı, 1992; Federici, 1994):

- Hücresler tutuklanarak, çevre koşullarına karşı korunurlar ve hücre için uygun çevre koşulları elde edilir (hücre-hücre içi etkileşimi, besin ortamı, ürün değışimi, pH). Bunun sonucunda, daha yüksek ürün veriminin olduğı iyi bir biyokatalizör performansı sağlanır.
- Tutuklanmış hücre yoğunluğı, serbest halde bulunan hücre yoğunluğundan daha fazla olduğundan, tutuklanmış hücre kullanımı ile daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılır.
- Hücreler inert bir desteğıe canlıyken tutuklanırsa, hücrelerin tüm biyolojik fonksiyonları korunur. Ayrıca duraklama ve üreme evresinde tutuklanmış hücrelerin tekrar kullanılabilme kapasitesi, birçok reaktör türünde tekrarlanabilir veya sürekli prosesleri mümkün kılar.
- Tutuklama işlemi sonucu, hücreler reaksiyon sisteminden uzaklaştırılarak ürün kolaylıkla biyokütleden ayrılmış olur.
- Yüksek seyrelme hızlarında hücre silinmesi problemi önlenmiş olur.
- Tutuklanmış hücre sistemlerinde kontaminasyona çok sık rastlanmaz. Böylece mikroorganizmaların mutasyona uğramaları engellenerek genetik kararlılık sağlanmış olur.
- Tutuklanmış mikroorganizmaların çok kolay yollarla geri kazanılarak tekrar kullanımı sağlanır.
- Tutuklanmış mikroorganizmalar sistem denetimini kolaylaştırır.

Bu avantajları yanında tutuklanmış hücre sistemlerinin bazı dezavantajları da söz konusudur (Rosevear, 1983; Shuler and Kargı, 1992; Federici, 1994).

- Tutuklamadaki en önemli güçlük difüzyon kısıtlamasının önem kazandığı sistemler oluşturmastır. Bunu en aza indirmek amacıyla sistem için en uygun tutuklama yöntemi seçilmelidir.
- Bazı durumlarda mikro çevre koşullarının kontrolü, sistemdeki heterojenlik sebebiyle zordur.

- Tutuklanmış canlı hücrelerde farklı metabolik sistemler nedeniyle istenen metabolik reaksiyonların yanında istenmeyen reaksiyonlarda gerçekleşebilir.
- Canlı hücrelerin üremesi ve gaz çıkışı bazı tutuklanmış sistemlerde mekanik parçalanma gibi önemli problemler doğurur.
- Ürünler, hücrelerin destek maddesinden sızması sonucu kontamine olabilir.
- Tutuklanma sırasında zamanla hücrelerin katalitik aktiviteleri azalabilir.
- Tutuklanmış tanecik içinde mikroorganizmanın büyümesi aktiviteyi düşürür.

4.2. Tutuklama Yöntemleri

Tutuklama yöntemlerinin temelini, mikrobiyal, bitkisel veya hayvansal hücrelerin fiziksel veya kimyasal yollarla bir destek maddesine bağlanması oluşturur. Mikroorganizmaların tutuklanmasındaki yöntemler, enzimlerin tutuklanmasına benzer şekilde, taşıyıcıya bağlama, çapraz bağlama, kafeste tutuklama ve mikrokapsülleme olmak üzere dört kategoride sınıflandırılabilir.

4.2.1. Taşıyıcıya Bağlama

Hücrelerin taşıyıcıya bağlanması üç şekilde gerçekleşir: Kovalent bağlama, fiziksel adsorpsiyon ve iyonik bağlanma. Hücrelerin kovalent bağlanması için, bağlanma yüzeyleri, glutraldehit, karbodiimin ve siyanojen bromür gibi bazı özel bağlayıcı kimyasallar ya da reaktif gruplarla aktif hale getirilir. Fiziksel adsorpsiyonda bağlar basit van der Waals kuvvetleri ile hidrofobik etkileşim kuvvetlerinin oluşturduğu bağlar olabileceği gibi, güçlü iyonik bağlarda olabilir. İyonik bağlanma ise, iyon değiştirme özelliği gösteren inert taşıyıcılara hücrelerin iyonik bağlanmasıdır (Rosevear, 1984; Shuler and Kargı, 1992).

4.2.2. Çapraz Bağlama

Bu yöntem kimyasal ve fiziksel bağlanma şeklinde uygulanır. Kimyasal çapraz bağlamada, hücre çift fonksiyonlu bir madde ile muamele edilip, üç boyutlu bir örgü oluşturulur (Klein and Lee, 1978). Fiziksel çapraz bağlamada ise hücrelerin karşılıklı

yapışma kuvvetlerinden yararlanılarak, topaklaşması esas alınır (Shuler and Kargı, 1992).

4.2.3. Polimer Kafeste Tutuklama

Hücre tutuklamasının en çok kullanılan yöntemlerinden biri de gözenekli polimer jeller içine tutuklama yöntemidir. Bu yöntemde en çok kullanılan destek maddeleri arasında gözenekli polimerler (agar, aljinat, k-kerajen, poliakrilamid, çitosan, jelatin, kolajen), gözenekli metaller, poliüretan, silikajel, polistiren ve selüloz triasetat yer alır. Hücrelerin polimer jelle tutuklanması dört yöntemle gerçekleşir: Bunlar, çökelme, polikondenzasyon, çapraz bağlama ve iyon değiştirilmedir (Klein and Lee, 1978; Shuler and Kargı, 1992).

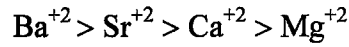
4.2.4. Mikrokapsülleme

Bu yöntem hücrelerin yarı geçirgen bir membran içinde tutuklanmasından ibarettir. Mikrokapsüllerin büyüklüğü 5-100 μm arasında değişir. Sistemin temeli zarın seçiciliğine dayanır (Sağ, 1993).

4.3. Aljinat İçerisinde Tutuklama

Ca-aljinat jeli 1975'ten bu yana biyokatalizleyiciler tarafından özellikle canlı hücre tutuklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aljinat jel içerisine tutuklama, biyokatalizörler için inert olması, zehirli olmaması, ucuz ve çok yönlü kullanılabilir olması nedeni ile tercih edilir (Sağ, 1993).

Mikroorganizmaların aljinatta tutuklanmasında sodyum aljinat + mikroorganizma çözeltisi ile yapılan polimer ağı için Ca^{+2} gibi iki değerlikli katyonlar kullanılır. Na^{+} 'un Ca^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu kalsiyum aljinat polimer tanecikleri oluşur. Bunun için Ca^{+2} iyonları içeren aljinik tuzlar sodyum aljinat ile temas ettirilir. Kullanılan tuzlardan bazıları kalsiyum klorür, kalsiyum sitrat ve dikalsiyum fosfatdır. Güçlü jellerin oluşumu için katyon II grubu üyeleri aşağıdaki sıra ile kullanılır.



Kalsiyum aljinat jeller genellikle küresel tanecikler halinde hazırlanır. Aljinatın Ca^{+2} ile jelleşmesi kalsiyum iyonlarının gluronat bloklarına bağlanması ile olur. Jellerin kararlı ve direncinin fazla olması için aljinatın yüksek miktarda gluronat blok içermesi gerekir.

Yüksek molekül ağırlıklı sodyum aljinatın düşük derişimleri kullanıldığında en başarılı sonuçlar elde edilebilir. Bu da maliyetin düşmesini sağlar. Bu yöntemin basit ve hızlı olmasına rağmen, bazı dezavantajları vardır. Kalsiyum aljinat jeller K^+ , Mg^{+2} , PO_4^{-3} , gibi jel yapısını etkileyecek iyonların yüksek derişimlerinde zarar görür (Gemenier, 1992).

4.3.1. Aljinat Jeller

“Jel” terimi, sıvı ortamlarda şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı polimerik örgüden oluşan yapıları tanımlamak amacıyla kullanılır.

Doğada sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzları şeklinde bulunan aljinatlar, aljinik asit tuzudur. Aljinik asit, *Phaeophyceae* kahverengi su yosununun hücre içi maddesinden ekstraksiyonla elde edilir. Aljinik asit, (1-4)-glukozidik bağlarıyla bağlı α -L-guluronik asit ve β -D-mannuronik asidin bir kopolimeridir. Aljinik asitler içindeki D-mannuronik asit ve L-guluronik asit oranları kaynağına bağlı olarak değişmektedir (Eğretli, 1995).

Sodyum aljinat, kokusuz, tatsız, bir toz olup, suda çözündüğünde viskoz koloidal bir çözelti oluşturur. Çözeltilerin viskozitesi, sıcaklık, derişim, molekül ağırlığı ve polivalent metal katyonların varlığına bağlıdır. Ticari aljinatların % 1’lik (w/w) çözeltisi 10 cp ile 2000 cp arasında değişen viskozite değerlerine sahiptir (Mc Neel, 1959).

Çözelti viskozitesi sıcaklıkla azalır ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde yapı bozulur. Aljinat çözeltilerin viskozitesi, pH 4-10 aralığında pH’dan etkilenmez.

pH 4'ün altında, serbest asit çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak viskozite artma eğilimi gösterir. Aljinat jel oluşumu, ortamdaki jel oluşumu, ortamdaki yeterli miktarda kalsiyum 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 (Sağ, 1993).

Aljinatın yarı aktiflik ömrü, diğer tutuklama ajanlarına (agaroza, karajen, poliakrilamid vb.) göre 15 kat daha fazladır. Aljinat jellerinin diğer bir özelliği de, CO₂ kabarcıkların aljinat taneciklerinden yapıyı bozmayacak şekilde çıkabilmesidir. Ayrıca, sıkıştırma deneyleri sonucu bir adet jel taneciğinin deforme olmadan dayanabildiği kuvvetin, diğer polimerik jellere göre oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Aljinat jellerin bu özelliği dolgu kolon reaktör tasarımında büyük önem taşımaktadır (Klein and Lee, 1978; Bucke, 1987; Gemenier, 1992).

5. ADSORPSİYON

5.1. Genel

Adsorpsiyon genelde çözültide çözülmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı veya diğer bir sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımında ise adsorpsiyon, atık sularda çözülmüş halde bulunan bazı organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanmaktadır.

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller, aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerinden dolayı kuvvetli iyonik bağlardan nispeten zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı, serbest bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim kuvvetlerini ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihi olarak tutunur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşürülmüştür.

5.2. Adsorpsiyon Mekanizması ve Türleri

Adsorplanan yüzey ile çözülmüş parçacıklar arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

5.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, ikincil kuvvetler olarak bilinen van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonda hemen tüm katılar adsorplayıcı oldukları gibi tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik

olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz büyük bir enerji oluşur (0.5-5 kcal/mol). Aktivasyon enerjisi düşüktür. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan bileşenin çözeltideki derişiminin değışimiyle, adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalı olmaktadır. Rejenerasyon kolaydır (Metcalf and Eddy, 1972).

5.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzeydeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ile karşılaştırıldığında daha spesifiktir, ancak bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ve sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Adsorpsiyon sırasında ortaya çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür (5-100 kcal/mol). Aktivasyon enerjisi de yüksektir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Rejenerasyon zordur (Harward and Trapnel, 1964).

5.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetlerle çözeltideki iyonik karakterde adsorplananların iyonik güçleri ve molekül büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüze tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise sürece iyon değışimi adı verilir.

5.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

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

Bir adsorplayıcı ile tutulabilen miktar, adsorplanan miktarının, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, dengede adsorbentin birim kütlesi veya hacmi başına adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta hareketli

fazdaki metal derişimine bağıdır. Tek bileşenli adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta tanımlanan miktarların matematiksel fonksiyonudur ve bu iki miktar ile ilgilidir. Birden fazla bileşen varsa, adsorpsiyon bölgelerinde interferans ve yarışmalı durumlar meydana gelir ve dengedeki matematiksel fonksiyonlar daha kompleks bir hal alır.

Metalin mikroorganizmaya adsorpsiyonu tersinir bir olaydır ve adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Tek bileşenli sistemler için çeşitli adsorpsiyon izotermi vardır. Mikroorganizmalarla ağır metal adsorpsiyonunda en çok kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermidir.

3.1. Langmuir İzotermi

İlk olarak Langmuir tarafından geliştirilen bu teorik model, tek bileşenli adsorpsiyon olaylarını tanımlamada kullanılır. Bu model, deneysel sonuçlar gerçeklerle karşılaştırıldığında çok iyi uyum göstermesinden dolayı oldukça yaygın olarak kullanılır. Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır:

- Adsorplayıcı üzerinde sabit sayıda bulunan aktif bölgelerde, moleküller adsorplanır.
- Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorplanan moleküller tek tabakalı olarak oluşur.
- Tüm aktif bölgeler eşit adsorpsiyon enerjisine sahiptir.
- Maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.

Langmuir modeli eşitlik 5.1 gibi ifade edilir.

$$q_d = \frac{Q^0 K C_d}{1 + K C_d} \quad (5.1)$$

Burada;

q_d :Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)

C_d :Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen miktarı (mg/l)

K :Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabittir ve eşitlik 5.2 ile verilir.

$$K = A e^{-\Delta H/RT} \quad (5.2)$$

Q^0 :Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Düşük konsantrasyonlarda,

$$q_d = Q^0 K C_d \quad (5.3)$$

şeklini alır ve quasi-lineer doğrusunu verir. Çünkü adsorplanan moleküller, adsorbent yüzeyine tam olarak dağılmışlardır ve adsorplanan diğer bir bileşenle bir araya gelme olasılıkları düşüktür; bu yüzden adsorplanan miktar direkt olarak hareketli faz konsantrasyonu ile orantılıdır.

Yüksek konsantrasyonlarda bu olasılık daha fazladır ve izoterm eğrisi asimetric ($q_d = Q^0$) olarak azalır, tüm adsorpsiyon bölgeleri doygundur.

Langmuir modelinin doğrusallaştırılması ile eşitlik 5.4 elde edilir.

$$1/q_d = 1/Q^0 + 1/(KQ^0 C_d) \quad (5.4)$$

$1/q_d$ 'e karşı $1/C_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$, eğimi $1/KQ^0$ 'ı verir. Q^0 ve K 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

5.3.2. Freundlich İzotermi

Bu model, heterojen yüzeyler için kullanılır, fakat düşük konsantrasyonlarında lineer olarak azalmaz ve durgun fazdaki doygunluğa göre asimetric bir eğilim gösterir. Bu

yüzden de konsantrasyon aralığı sınırlıdır. Freundlich izotermi eşitlik 5.5 ile tanımlanır.

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad (5.5)$$

Burada,

K_f : Sıcaklığa, adsorpente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,

n : adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 5.5'in doğrusallaştırılmasıyla, Eşitlik 5.6 elde edilir:

$$\log q_d = \log K_f + 1/n \log C_d \quad (5.6)$$

$\log q_d$ 'e karşı $\log C_d$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından $\log K_f$ bulunur. K_f ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Langmuir ve Freundlich modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin her iki izotermde uygunluk gösterdiği bilinmektedir (Bellot and Condoret, 1992; Sağ, 1995).

5.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorpe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

2. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

3. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

4. Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri: Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetli bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüze tutunma eğilimi o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler ise tercihli olarak daha çok adsorplanırlar. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan evreyi tercih eder. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır (Açıkel, 1996; Weber, 1972; Treybal, 1980).

5.5. Dolgulu Kolon Reaktörde Adsorpsiyon

Dolgulu kolon reaktör, ayarlanabilir miktardaki serbest veya tutuklanmış mikroorganizmanın, biyosorbtiif fonksiyonları korunarak, büyük hacimli atık su arıtımında sürekli olarak, tekrar tekrar kullanılabilmesi, arıtılmış atık suyun biyokütleden kolaylıkla ayrılması, sürekli akış ile mikroorganizmanın kontaminasyonu önlenirken, havuz tipi arıtım sistemlerine göre daha aseptik koşulların sağlanabilmesi ve iyi bir proses kontrolünün yapılabilmesi gibi nedenlerden ötürü atık su arıtımında tercih edilen bir reaktör sistemidir.

Dolgulu kolon reaktörde, eksenel dağılım önem kazandığında karıştırmalı kap için geçerli olan eşitlikler kullanılabilir. Dolgulu kolon reaktörde, metal iyonlarının adsorpsiyon hızı eşitlik 5.7 ile tanımlanmıştır.

$$r = (C_i - C)F/W \quad (5.7)$$

Burada;

r : Metal iyonlarının adsorpsiyon hızı (mg metal/g m.o-sa)

C_i : Kolona beslenen metal derişimi (mg/l)

C : Kolon çıkış metal derişimi (mg/l)

F : Metal çözeltisi besleme akış hızı (ml/dak)

W : Kolondaki toplam mikroorganizma miktarı (g)'dır.

6. MİKROORGANİZMALARLA AĞIR METAL ADSORPSİYONU

6.1. Genel

Son yıllardaki çalışmalar, birçok mikroorganizmanın metallerin büyük miktarlarını bünyelerine alabildiklerini göstermektedir.(Shumate and Strandberg, 1985). Mikroorganizmalar, çok miktardaki maden ve endüstriyel atık sularından ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilmektedir (Antibi and Fishlock, 1980). Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarında veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde vakuollerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedirler. Ağır metal iyonlarının fazla miktarlarının yaşayan hücreler üzerinde toksik etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Gerek ağır metallerinin toksik etkisi ve gerekse mikroorganizmalarla ağır metal adsorpsiyonunun mekanizmasının tam olarak açıklanamaması, konunun günümüze değin bir fenomen olarak anılmasına yol açmıştır.

Mikroorganizmalar ile ağır metal adsorpsiyon çalışmalarına, ilk defa 1966'da Polikarpov tarafından yapılan çalışmalarda rastlanmaktadır. Daha sonraki yıllarda Tezuka (1968), Chiu (1972), Beveridge (1977), Shumate ve arkadaşları (1978), Tsezos ve Volesky (1981), Brady ve Duncan (1993) gibi birçok araştırmacılar, mikroorganizmalarla ağır metallerin adsorpsiyonu konusunda değişik çalışmalar yapmıştır.

Ülkemizde ise bu konuda ilk çalışmalar, Aksu ve Kutsal (1990) tarafından *Chlorella vulgaris*'le çeşitli metallerin adsorpsiyon prosesinin incelenmesi ile yapılmıştır. 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 kapta, 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 atık suyunda ağır metal iyonlarının birden fazla çeşitte bulunduğu düşünülerek, çoklu metal iyonu karışımlarıyla ilgili çalışmalar Ting ve arkadaşları (1991) tarafından başlatılmıştır. Ülkemizde ise Sağ ve Kutsal, Aksu ve Açıkel tarafından ikili, üçlü metal karışımları ile ilgili çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır (Sağ, 1993; Açıkel, 1996).

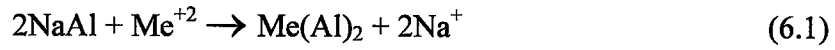
Günümüzde tek, hatta ikili ve üçlü bileşenlerinin mikroorganizmalarla giderimi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmaların çoğunun eğilimi, biyosorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması ve endüstriyel proseslere uygulanabilirliği açısından en uygun reaktör tipinin saptanması yönündedir.

6.2. Mikroorganizmalarla Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Mekanizması

Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyon mekanizmaları oldukça karmaşıktır, bu olay hem çözeltideki metal iyonlarının hem de hücrelerinin adsorptif merkezlerinin fizikokimyasal etkileşiminin doğasına bağlıdır ve genellikle dış ve iç hücrel metal bağlanmasını içerir. Metal giderim kinetiği iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, yüzey adsorpsiyonu olarak düşünülen tersinir bir reaksiyondur, pasif giderim olarak da adlandırılır ve mikroorganizma ile metal temas ettikten çok kısa bir süre sonra oluşur. İkinci basamak genellikle aktif giderim olarak adlandırılır, daha yavaştır, metabolik aktivite ile ilişkilidir ve metal iyonlarının hücre stoplazması içine membran taşınımını içerir (Ting ve arkadaşları, 1989, Tsezos and Volesky, 1992).

Mikroorganizmanın, sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorplamasını açıklamaya çalışan hipotezler :

1. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilirler. Bu olaya iyonik adsorpsiyon da denilmektedir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerir. Algal polisakkaritlerin yapısal bileşeni ise Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır, dolayısıyla çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirirler ve mikroorganizma yüzeyine adsorbe olurlar. Örnek olarak alg yapısındaki sodyum aljinatın, metal iyonu ile yer değiştirmesi verilebilir (Eşitlik 6.1) (Aksu and et. al., 1992).



2. Bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerleri sentezleyebilmekte ve bu sentezlenen polimerlerde metal iyonlarını bağlayabilmektedir.

3. Ağır metal iyonlarının proteinlere karşı kuvvetli bir ilgisi vardır. Hücre duvarındaki proteinlerde metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur (Crist, et. al., 1981).

Proteinlerin en küçük yapı taşı olan amino asitler birleşerek daha büyük yapıdaki peptid ve proteinleri oluştururlar. Amino asitler “amfoterik” madde özelliği gösterirler. Amfoterik özellik, bir amino asit molekülünün asidik çözeltiden proton alarak katyon, bazik çözeltide de çözeltiye proton vererek anyon haline geçmesidir.

Amfoterik karakterde olan protein çözeltilerinde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH'ı vardır (Pekin, 1979). Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonları ile yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir (Sağ, 1988; Sağ ve Kutsal, 1989).

4. Bazı mikroorganizmaların yüzeylerindeki yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar.

Günümüze değin yapılan çalışmalar göstermektedir ki kullanılan mikroorganizmanın hücre tipi ve içerdiği temel bileşenler metal adsorpsiyon mekanizmasını belirlemektedir (Macaskei and Dean, 1989).

6.3. Mikroorganizmalarla Ağır Metal Adsorpsiyonunda Ölü Hücrelerin Kullanılması

Aktivitesini yitirmiş başka bir deyişle kimyasal olarak ya da ısısal yöntemlerle öldürülmüş hücrelerle gerçekleştirilen giderim "biyosorpsiyon" olarak adlandırılır (Tsezos and Volesky, 1981). Ölü hücrelerin metali bağlama yeteneği, öldürme metoduna bağlı olarak canlı hücrelerden daha fazla veya eşit olabilir (Huang et. al, 1990). Ölü hücrelerde karşılaşılan yüksek metal birikimlerine neden olarak hücre yüzeyinin yapısında meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Ağır metal adsorpsiyonunda ölü ve yaş mikroorganizmaların kullanılmasına ilişkin, henüz doğruluğu kanıtlanmamış, bu yüzden spekülasyon yaratıcı çeşitli yaklaşımlar vardır (Macaskie and Dean, 1989).

6.3.1. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Ölü Hücreler Kullanılmasının Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları :

- Ölü hücrelerin bozulmadan uzun süre oda sıcaklığında saklanması veya kullanılması mümkündür.
- Ölü hücrelerin, sağlık açısından patolojik olabilecek etkileri de ortadan kaldırılmış olur.
- Sistemdeki mikroorganizma üreme parametreleri elimine edilir, metalin mikroorganizma üzerindeki zehirlilik etkileri önemsiz hale gelir.
- Besleme ve çıkış akımları besin ortamı bileşenleri içermez.

- Metallerle kompleksleşebilen metabolik ürün oluşumu söz konusu değildir.
- Proses fizyolojik sınırlamalardan bağımsızdır. Örneğin çoğu mikroorganizma zayıf asidik veya nötr pH değerlerinde ürer. Buna karşın sadece kuvvetli asidik pH'lar da adsorplanabilen metaller vardır.
- Tutuklama tekniğinin seçimi, zehirlilik veya ısısal inaktivasyonla sınırlanmaz.
- Metal giderimi çok hızlı ve verimlidir; mikroorganizma bir iyon değiştirici gibi davranır.
- Metal desorbe edilir ve geri kazanılabilir.
- Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

Dezavantajları:

- Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metalle doymun hale gelir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda, daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekir.
- Ölü hücreler, çökmeyi kolaylaştıran, metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahiptir değildir.
- Organometrik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildirler.
- Ağır metallerin zehirli etkilerine karşı dirençli zincirler geliştirme potansiyelleri yoktur (Macaskei and Dean, 1989; Brady et. el., 1994).

7. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

7.1. Mikroorganizma

Adsorpsiyon çalışmalarında, bir ekmek mayası türü olan *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması kullanılmıştır.

S. cerevisiae'nın üretiminde kullanılan optimum sıvı besin ortamı bileşimi Çizelge 7.1'de verilmektedir.

S. cerevisiae, steril sıvı besin ortamlarda pH 4.5, sıcaklık 25°C ve 100 devir/dak hızındaki çalkalayıcılarda üretilmiştir. Sıvı besin ortamına eklenen aşı miktarı 1/10 oranındadır. Erlenler pamuk tıpa ile kapatılarak havalandırılmaktadır. Erlenlerde üreyen mikroorganizmalar agarlı besin ortamı içeren petri tabağına veya tüplere steril bir şekilde aktarılır. Saf maya hücresi elde etmek için birkaç defa aktarım yapılır.

Agarlı besin ortamı Çizelge 7.1'deki ortama ek olarak 20 g/l agar içerir. Üretim için kullanılan tüm çözeltiler P=1.1 atm ve T=121°C'de otoklavda sterilienmektedir. Agar ve besin ortamındaki tuzlar birbirini etkilediğinden ayrı ayrı sterilienmekte, sonra karıştırılmaktadır.

7.2. Mikroorganizmaların ve Metal İyonlarının Adsorpsiyon İçin Hazırlanması

Nikel(II) ve demir(III) iyonlarının *S. cerevisiae*'ya biyosorpsiyon prosesinde, *S. cerevisiae*'nın adsorpsiyon kapasitesini artırmak için mayaya alkali işlem uygulanmıştır: *S. cerevisiae* üç günlük üretim sonunda, 7000 devir/dak hızında santrifüjlenmiş ve damıtık suyla yıkandıktan sonra 100 ml yaş maya hücresi için eşit hacimdeki 2 M NaOH çözeltisi ile karıştırılmış ve karışım, 70°-90°C'da 15 dak ısıtılmıştır (Brady et. al. , 1994). Oluşan ürün tekrar santrifüjlenmiş, damıtık suyla yıkandıktan sonra 50°C'da 20 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kuru hücre bir miktar damıtık su içinde karıştırılarak paslanmaz çelik homojenizatörde (Janke and Kunkel, IKA-Labortechnik, Ultra-Turrax t25) 8000 devir/dak hızında 10-15

dak'a homojen hale getirilmiş, daha sonra derişimi 10 g/l olacak şekilde damıtık suyla seyreltilmiştir.

Çizelge 7.1. *S. cerevisiae*'nın üretiminde kullanılan sıvı besin ortamı bileşimi.

Bileşen	Derişim (g/l)
Sakkaroz	20.00
K ₂ HPO ₄	3.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.35
NaHPO ₄	3.76
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.52
CaCl ₂ .4H ₂ O	0.017
Maya özütü	6

Besin ortamı pH'ı H₂SO₄ ile pH 4.5'a ayarlanmıştır.

Metal çözeltileri, 1g/l'lik stok metal çözeltilerinden derişimi 25-150 mg/l arasında değışecek şekilde hazırlanmıştır. 90 ml hacmindeki metal çözeltilerinin pH'ı, mikroorganizma çözeltisi eklenmeden önce nikel(II) ve demir(III) iyonları için sırasıyla HCl ve H₂SO₄ asit ile pH 5'e ve pH 1.5'a ayarlanmıştır. Adsorpsiyon ortamına mikroorganizma derişimi, 1 g/l olacak şekilde alkali işleme tabi tutulmuş kuru maya hücresinden 10 ml eklenmiştir.

Nikel(II) çözeltisi, NiCl₂.6H₂O; demir(III), ferro amonyum sülfattan ((FeNH₄)₂(SO₄)₃) hazırlanmış ve saklanmıştır. Demir(III) çözeltisi ferro amonyum sülfattaki demir (II) iyonları yükseltgenerek elde edilmiştir. Bunun için 7.022 g kristalize ferro amonyum sülfat 100 ml suda çözülmüş, üzerine 1/1'lik 100 ml sülfürik asit çözeltisi eklenmiştir. Çözelti ısıtılırken renk pembeye dönüşünceye kadar %1'lik potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilmiş ve hacim 1 lt'ye seyreltilmiştir (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).

7.3. Kesikli Sistemde Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları, 100 ml'lik çalışma hacmine sahip 250 ml'lik erlenlerde istenen pH, sıcaklık ve karıştırma hızında, 24 saat boyunca çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler 7000 devir/dak hızında 5 dakika santrifüjlenmiş ve üstte kalan sıvıdan metal analizleri yapılmıştır.

7.4. Ca-aljinat Partiküllerin Oluşturulması ve *S. cerevisiae* Hücrelerinin Ca-aljinat Jeline Tutuklanması

Tutuklamanın temel maddesi aljinik asittir. Aljinik asidin tuzu olan Na-aljinat çözeltisinden %1 Na-aljinat çözeltisi hazırlanır. Bu hazırlanan çözeltiden, %20'lik CaCl_2 çözeltisi içine peristaltik pompa yardımıyla damlatılarak küresel partiküller oluşturulur. Partiküller, jel oluşumunu tamamlamak üzere 2 saat buzdolabında bekletilir (Sağ, 1992).

7.4.1 Tutuklama İşlemi

Maya hücreleri içeren Ca-aljinat partiküllerini oluşturmak için alkali işleme tabi tutulmuş yaş maya hücreleri, 1 g yaş hücre/ 3ml Na-aljinat çözeltisi olacak şekilde % 1'lik Na-aljinat çözeltisi içine süspanse edilir. Maya-Na-aljinat karışımı, % 20'lik CaCl_2 çözeltisine bir peristaltik pompa yardımıyla damlatılarak, yaklaşık 3.4 mm çapında küresel partiküller oluşturulur. Bu oluşturulan partiküller 2 saat buzdolabında bekletilerek jel oluşumunun tamamlanması sağlanır.

7.5. Dolgulu Kolonda Biyosorpsiyon Çalışmaları

Dolgulu kolondaki adsorpsiyon çalışmaları, 2.5 cm iç çapında ve 10.0 cm çalışma yüksekliğindeki kolon tipi reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Dolgu maddesinin kolon içinde sabit konumda kalmasını sağlamak üzere kolonun alt ve üst kısmında delikli levhalar bulunmaktadır. Sisteme metal çözeltisi, hızı değiştirilebilen bir pompa aracılığıyla sürekli olarak beslenmiştir. Kolon, 30 g tutuklanmış biyosorbent maddesi ile doldurulmuştur.

7.6. Analiz Yöntemleri

Tüm analizler, UV görünür spektrofotometrede yapılmıştır.

7.6.1. Mikroorganizma Derişimi

Alınan örnekteki yaş *S. cerevisiae* derişimi, g/l cinsinden spektrofotometrik olarak, absorbansa karşı yaş mikroorganizma derişimi çalışma doğrusu yardımıyla tayin edilmiştir. Daha sonra yaş ağırlık-kuru ağırlık mikroorganizma çalışma doğrusundan yararlanılarak, g/l cinsinden kuru mikroorganizma derişimine geçilmiştir (Ek-1).

7.6.2. Nikel(II) İyon Derişimi

Adsorpsiyon ortamındaki serbest nikel(II) iyon derişimi, nikel(II)'in sodyum dietilditiyokarbamatla oluşturduğu sarı renkli kompleksin yardımıyla 400 nm'de tayin edilmiştir (Ek-2).

7.6.3. Demir (III) İyon Derişimi

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan demir(III) derişimi, demir(III)'ün sodyum salisilat ile oluşturduğu açık pembe renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 530 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir (Ek-3) (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961; Sağ, 1993).

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

8.1. Genel

Ağır metal iyonlarının *S. cerevisiae*'ya adsorpsiyon prosesi iki kısımda incelenmiştir. Öncelikle *S. cerevisiae*'nın büyüme ortamı için optimum koşullar tespit edilmiştir. Daha sonra, alkali işleme tabi tutulmuş *S. cerevisiae* ile nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonu, ortamın başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyonu derişimi ve mikroorganizma derişimi açısından kesikli düzende çalışan karıştırılmalı tepkime kapında incelenmiştir. *S. cerevisiae*'ya nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir modellerine uyumu araştırılmış, modellerden hesaplanan sabitlerin değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çalışmaların ikinci aşamasında, dolgulu kolon reaktörlerde, Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile, ağır metal iyonlarının sürekli giderimi incelenmiştir. Çalışmalarda kesikli karıştırılmalı kaplarda yapılan çalışmalardan elde edilen optimum adsorpsiyon koşullarında, nikel(II) ve demir(III) iyonlarının adsorpsiyonuna akış hızının ve başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi saptanmıştır.

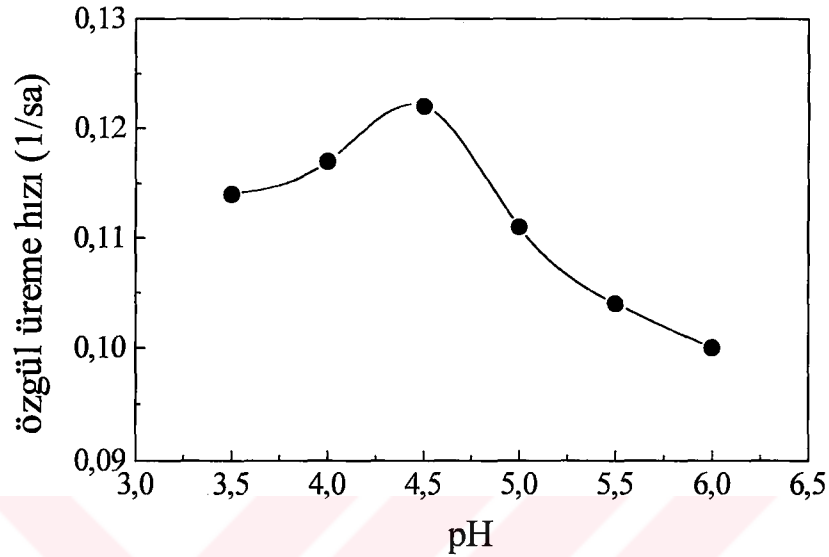
8.2. *S. cerevisiae*'nın Üreme Ortamı İçin Optimum Parametrelerin Saptanması

Çalışmaların bu bölümünde mikroorganizmanın üreme ortamını etkileyen pH, sıcaklık ve başlangıç substrat derişimi parametrelerinin mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkileri havalandırılmalı ortamda incelenerek mikroorganizma için en uygun üreme koşulları saptanmıştır. Maya hücresinin özgül üreme hızı, zamana karşı yarı logaritmik mikroorganizma derişiminin grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen eğrilerin üstel üreme bölgesinin eğiminin alınması sonucu hesaplanmıştır (EK-4).

8.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

25°C sıcaklık, 20 g/l başlangıç substrat derişimi ve 100 devir/dak karıştırma hızı değerlerinde pH değışiminin özgül üreme hızına etkisi Şekil 8.1'de görölmektedir.

En yüksek özgül üreme hızı 0.122 sa^{-1} olup, pH 4.5’da elde edilmiştir. Daha düşük ve yüksek pH değerlerinde özgül üreme hızında azalma gözlenmiştir.



Şekil 8.1. *S. cerevisiae*’nın özgül üreme hızına pH ‘ın etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S_0=20 \text{ g/l}$, karıştırma hızı= 100 devir/dak)

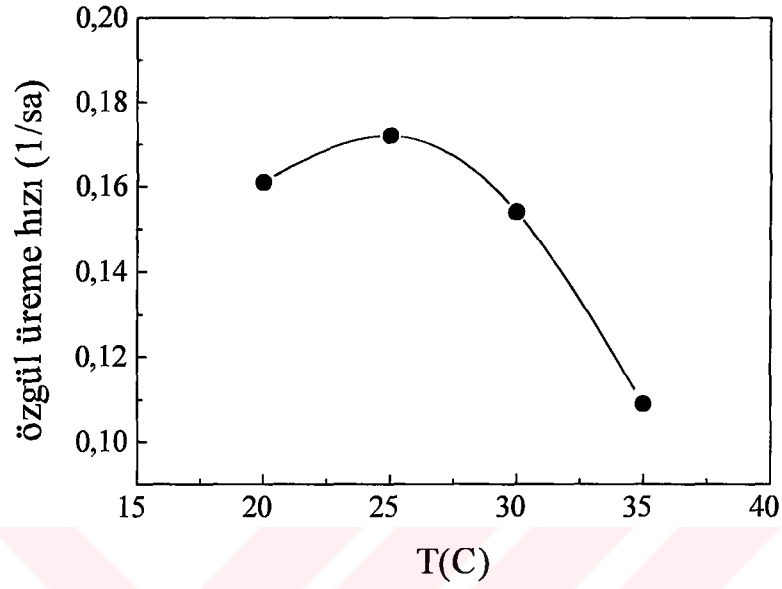
8.2.2. Sıcaklık Etkisi

20 g/l başlangıç substrat derişimi, 100 devir/dak karıştırma hızı ve optimum pH 4.5 değerlerinde sıcaklık değişiminin özgül üreme hızına etkisi incelenmiştir (Şekil 8.2). En yüksek özgül üreme hızı değerine 25°C sıcaklıkta olup, 0.172 sa^{-1} bulunmuştur. $T=25^{\circ}\text{C}$ ’dan daha yüksek sıcaklıklarda özgül üreme hızında belirgin bir azalma gözlenmektedir. Maya hücrelerinin sıcaklık değişimine duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.

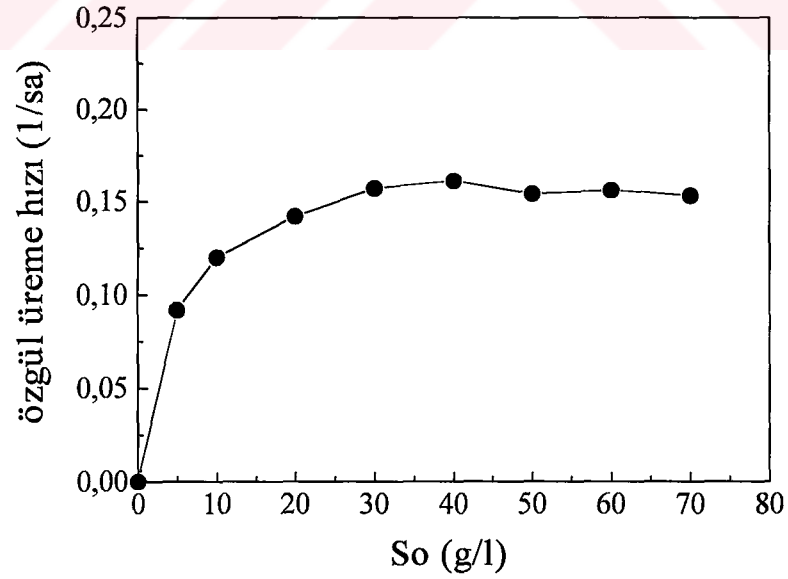
8.2.3. Başlangıç Substrat Derişiminin Etkisi

Başlangıç substrat derişimi değerinin özgül üreme hızına etkisini incelemek için; optimum pH 4.5, optimum sıcaklık 25°C ’da ve 100 devir/dak karıştırma hızı değerlerinde, başlangıç substrat derişimi 0-70 g/l aralığında değiştirilmiştir. Substrat derişimindeki artış özgül üreme hızının artmasına neden olmakla beraber, $S_0=20 \text{ g/l}$ değerinden sonra substrat derişiminin artması ile özgül üreme hızında önemli bir artış

olmamıştır (Şekil 8.3.). Bu nedenle, maya hücrelerinin üremesi için optimum başlangıç substrat derişimi, S_0 , 20g/l olarak saptanmıştır.



Şekil 8.2. *S. cerevisiae*'nın özgül üreme hızına sıcaklığın etkisi (pH=4.5, $S_0=20$ g/l, karıştırma hızı= 100 devir/dak)



Şekil 8.3. *S. cerevisiae*'nın özgül üreme hızına başlangıç substrat derişiminin etkisi (pH=4.5, T=25°C, karıştırma hızı= 100 devir/dak)

Maya hücrelerinin üreme kinetiği Monod eşitliği ile tanımlanabilmektedir. Monod eşitliğinin doğrusallaştırılması ile maksimum özgül üreme hızı, μ_m 0.183 sa⁻¹ ve substrat doygunluk derişimi, K_S 5.098 g/l olarak bulunmuştur (Ek-5).

8.3. Kesikli Karıştırılmalı Kaptaki *S. cerevisiae* ile Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi

8.3.1 Sıcak Alkali İşlem Uygulanmış ve Uygulanmamış Kuru *S. cerevisiae*'nin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

S. cerevisiae'nin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için maya hücreleri sıcak alkali çözeltisi ile yıkanmış ve bu işleme tabi tutulan maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi ile kuru maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir (Çizelge 8.1.). Alkali işlem uygulanmasıyla, mikroorganizma ürerken besin ortamlarından aldığı mineraller ve iz metaller desorbe edilerek, yüzey üzerinde metal iyonları ile reaksiyon verebilecek aktif merkezler boşaltılmakta ve bu da mikroorganizmanın metal iyonlarını adsorplama kapasitesini belirgin bir şekilde artırmaktadır.

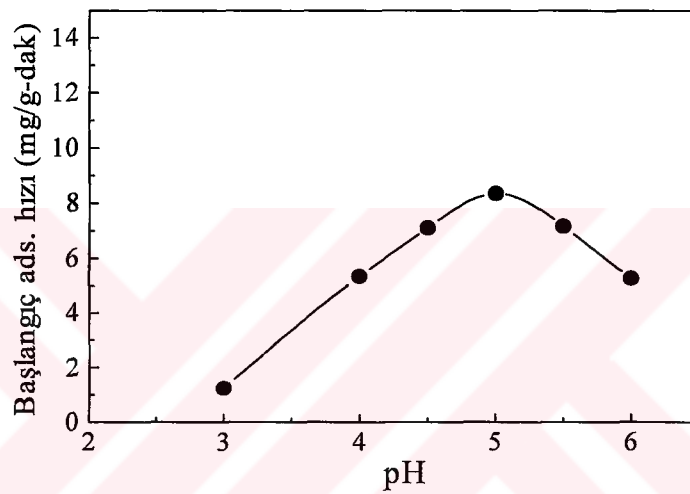
Çizelge 8.1. Kuru *S. cerevisiae* ile alkali işleme tabi tutulmuş kuru *S. cerevisiae*'nin adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması (T=25°C, C₀=50 mg/l, X₀=1 g/l ve Ni(II) için pH=4.0 ve Fe(III) için pH=2.0)

	r_{ads} (mg/g- dak)	Ni(II)		r_{ads} (mg/g- dak)	Fe(III)	
		q_d (mg/g)	%Y (l/g)		q_d (mg/g)	%Y (l/g)
Kuru maya hücreleri	1.33	1.8	4.0	1.4	5.77	11.0
Alkali işleme tabi tutulmuş maya hücreleri	5.35	13.88	25.32	6.40	9.60	19.0

8.4. Kesikli Karıştırılmalı Kapta Nikel(II) İyonlarının Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi

8.4.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

S. cerevisiae'ya Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu pH 3.0-6.0 aralığında incelendiğinde optimum pH 5.0 olarak saptanmıştır. Bu pH değerinde elde edilen en yüksek başlangıç adsorpsiyon hızı, r_{max} , 8.35 mg Ni²⁺ / g m.o.-dak'dır (Şekil 8.4.).

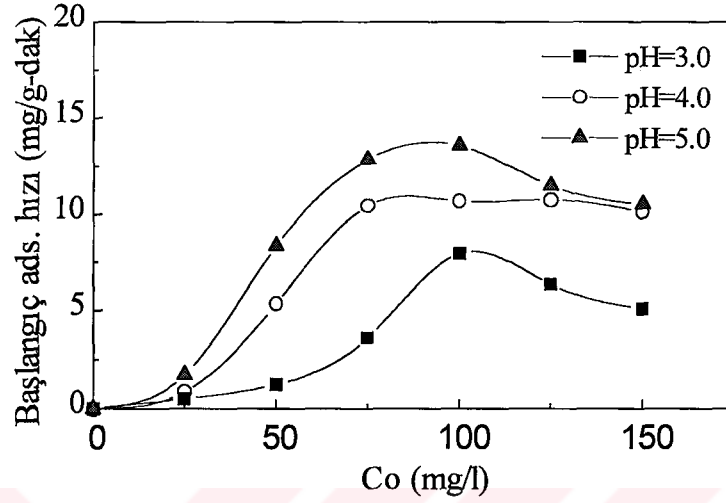


Şekil 8.4. *S. cerevisiae*'ya Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi (T=25°C, C₀=50 mg/l, X₀=1 g/l ve K.H.=100 devir/dak)

8.4.2. Başlangıç Ni(II) İyon Derişiminin Etkisi

Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi 25-150 mg/l derişim aralığında ve farklı pH'larda incelendiğinde, hemen hemen her pH değerinde başlangıç metal iyonu derişimin 100 mg/l'ye kadar arttırılması ile adsorpsiyon hızının da arttığı saptanmıştır (Şekil 8.5.). En yüksek başlangıç adsorpsiyon hızı pH 5.0 ve 100 mg/l'de 13.54 mg Ni²⁺/g m.o.-dak olarak elde edilmiştir. Başlangıç pH değerlerinin ve başlangıç metal iyonu derişiminin artması ile dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı artarken yüzde denge metal alma etkinlik değerleri azalmaktadır (Çizelge 8.2.). En yüksek yüzde

denge metal etkinlik değeri olan % 29.25'e pH 5.0 ve 25 mg/l başlangıç Ni^{+2} iyonu derişiminde ulaşılmıştır.



Şekil 8.5. Farklı pH değerlerinde Ni(II)'nin adsorpsiyon hızına başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1 \text{ g l}^{-1}$ ve K.H.=100 devir/dak)

Çizelge 8.2. Farklı pH'lar ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Ni(II) miktarı ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

pH=3.0			Ni(II) pH=4.0			pH=5.0		
Co	q _d	%Y	Co	q _d	%Y	Co	q _d	%Y
(mg l ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(l g ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(l g ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(l g ⁻¹)
27.19	4.00	14.70	22.84	6.32	27.67	28.82	8.43	29.25
49.91	6.89	13.80	54.80	13.88	25.32	52.62	13.57	25.78
74.48	8.80	11.80	73.41	17.52	23.86	70.50	17.87	25.34
98.18	10.00	10.30	100.48	20.88	20.78	101.50	25.02	24.65
122.36	14.59	11.90	125.00	23.02	18.40	129.31	25.90	20.02
146.00	16.61	11.30	153.23	26.23	17.12	150.51	30.88	20.52

8.4.3. *S. cerevisiae* Derişiminin Etkisi

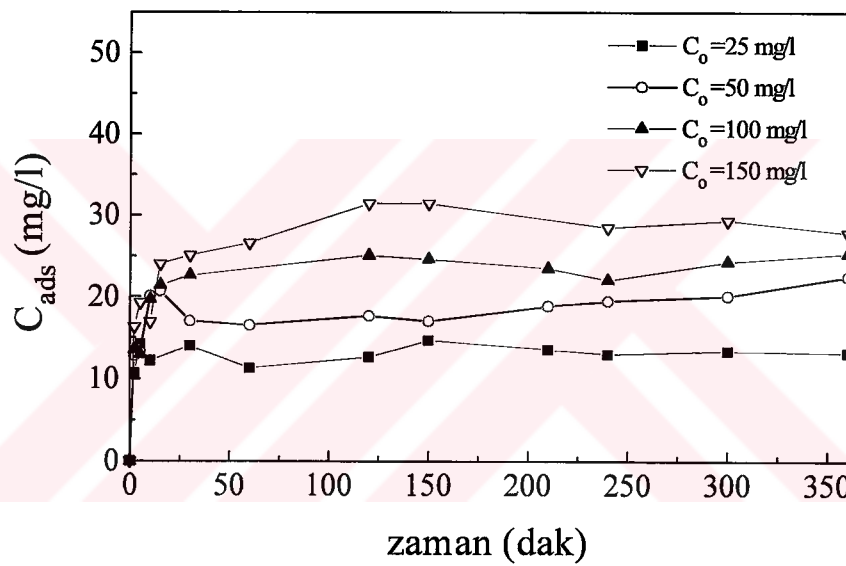
Farklı V_0/X_0 oranları, metal iyonu konsantrasyonu ve çözelti hacmi sabit iken mikroorganizma derişiminin artırılması ile elde edilmektedir. Farklı V_0/X_0 oranları ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde adsorplanan metal miktarı karşılaştırılmalı olarak Çizelge 8.3.'de verilmektedir. V_0/X_0 oranı azalırken adsorplanan metal iyonu derişimi artmaktadır. Çünkü, mikroorganizma miktarının artması ile adsorpsiyon yüzey alanı artmaktadır. Buna karşın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı azalmaktadır. Bu durum yüksek mikroorganizma konsantrasyonlarında, topaklaşma oluşmasından dolayı etkin adsorpsiyon alanının azalması ile açıklanabilir. Adsorpsiyon dengesine bağlı olarak sürücü güç arttığından yüksek metal adsorplama kapasitesine, düşük mikroorganizma konsantrasyonları ve yüksek metal iyonu derişimlerinde ulaşılabilir.

Çizelge 8.3. *S. cerevisiae*'nın Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonu için farklı V_0/X_0 oranlarında $C_{x,d}$, C_d and q_d değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=5.0 ve K.H.=100 devir/dak).

$X_0(g)$	V_0 / X_0 (l/g)	$C_0(mg/l)$	$C_{x,d}(mg/l)$	$C_d(mg/l)$	$q_d(mg/g)$
0.5	2.0	54.58	13.36	41.22	26.72
1.0	1.0	52.62	13.57	39.05	13.57
1.5	0.66	57.64	18.95	38.69	12.63
2.0	0.5	57.64	22.68	34.96	11.34
0.5	2.0	107.55	20.81	86.74	41.62
1.0	1.0	101.15	25.02	76.48	25.02
1.5	0.66	93.33	28.88	64.45	19.25
2.0	0.5	107.67	36.26	71.41	18.13
0.5	2.0	151.06	22.22	128.84	44.44
1.0	1.0	150.51	30.88	103.41	30.88
1.5	0.66	150.88	45.48	105.4	30.32
2.0	0.5	154.77	55.70	99.07	27.85

8.4.4. 25, 50, 100, 150 mg/l Başlangıç Ni(II) İyonları Derişimlerinin Adsorpsiyon Eğrileri

Farklı başlangıç Ni(II) derişimlerinde, zamana karşı adsorplanan Ni(II) derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen adsorpsiyon eğrilerinden görüldüğü gibi, sistemde denge 30-50 dak arasında kurulmakta ve denge basamağının ardından adsorplanan Ni(II) miktarı fazla değişmemektedir (Şekil 8.6.). Başlangıç Ni(II) derişiminin artmasıyla adsorplanan Ni(II) miktarı da artmaktadır.

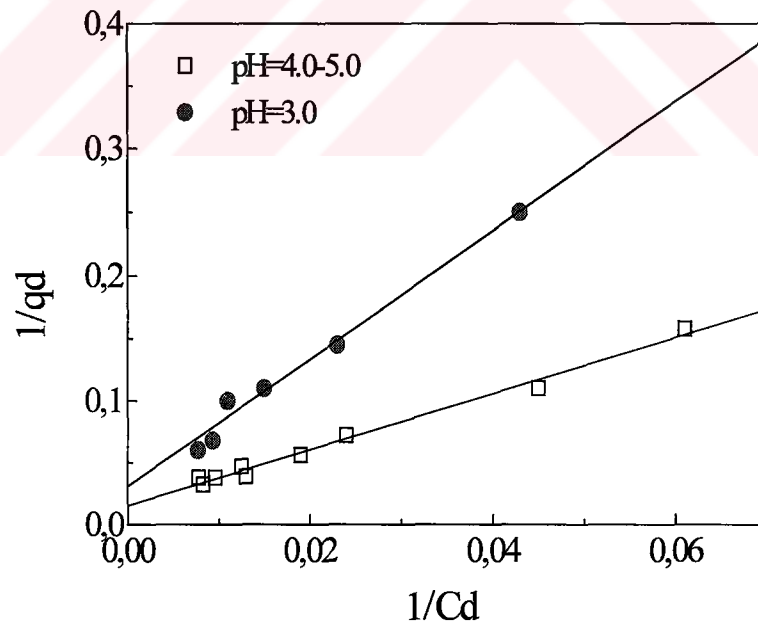


Şekil 8.6. *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç Ni(II) iyon derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri (pH=5.0, T=25°C, X_o=1.0 g/l, K.H.=100 devir/dak)

8.4.5. *S. cerevisiae*'nın Ni(II) İyonlarını Adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzotermelerinin Elde Edilmesi

Farklı pH değerlerinde, *S. cerevisiae*'ya Ni(II) adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermelerine uyumluluğu incelenmiştir. *S. cerevisiae*'ya Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilemezken, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum göstermektedir. *S. cerevisiae*'ya Ni(II) adsorpsiyonunun denge değerleri, en iyi doygunluk tipi denge eşitliği ile temsil edilmektedir. Başlangıç metal derişiminin belli bir değere kadar artması ile dengede

adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Ancak, belli bir derişim değerin üstünde ise dengede adsorplanan metal miktarında değışim olmamaktadır. Bu tip denge değeri ise Langmuir eşitliğı ile ifade edilebilmektedir. Bu yüzden, Ni(II) adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyum göstermektedir. Farklı pH değeriinde Ni(II) iyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.7.'de gösterilmektedir. Farklı pH değeriinde Langmuir adsorpsiyon modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen Q^0 ve K değeri Çizelge 8.4.'de verilmektedir. Q^0 değeri, adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları ile tek tabaka haline geldiğindeki doygun haldeki adsorpsiyon kapasitesini, başka bir deyişle q_d değeri maksimum olduğı değeri göstermektedir. Tüm pH değeriinde q_d değeri Q^0 değeriinden küçüktür. Bu da *S. cerevisiae*'ya Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun tek tabakalı oluşun doygunluk tipi denge eşitliğı ile ifade edilebilirliğini göstermektedir. K değeriinin büyük olması, bağlanmanın kuvvetli olduğunu göstermektedir. En yüksek Q^0 ve K değeri pH 4.0-5.0 aralığında sırasıyla 65.48 mg g⁻¹ ve 0.0067 l g⁻¹ olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.7. *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=100 devir/dak)

Çizelge 8.4. *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan sabitler ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, $K.H.=100$ devir/dak)

pH	$Q^0 (\text{mg g}^{-1})$	$K (\text{l mg}^{-1})$	$b=K*Q^0 (\text{l g}^{-1})$
3	32.16	0.0061	0.196
4-5	65.70	0.0067	0.438

8.5. Kesikli Karıştırmalı Kapta Demir(III) İyonlarının Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi

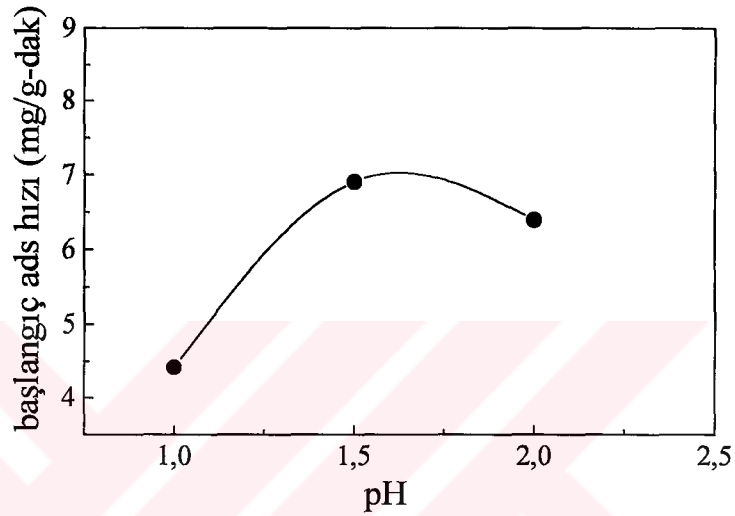
8.5.1. Başlangıç pH'ın Etkisi

S. cerevisiae'ya Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ın etkilerini incelemek için pH 1.0-2.0 aralığında çalışmalar yapılmıştır. pH 2'den daha büyük pH değerlerinde, demir(III) iyonları $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çökerler. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilememiştir. Optimum pH olarak tespit edilen pH 1.5 değerinde elde edilen en yüksek başlangıç adsorpsiyon hızı, r_{max} , $6.91 \text{ mg Fe}^{+3} / \text{g m.o.-dak}$ 'dır (Şekil 8.8.).

8.5.2. Başlangıç Fe(III) İyon Derişiminin Etkisi

Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi 25-100 mg/l derişim aralığında ve farklı pH'larda incelenmiştir. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda denenen tüm pH değerlerinde başlangıç metal iyonu derişiminin 35 mg/l'ye kadar artması adsorpsiyon hızını da arttırmaktadır (Şekil 8.9.). Başlangıç metal iyon derişimi arttıkça başlangıç adsorpsiyon hızları, mikroorganizmanın metalle doymun hale geldiği derişim değerine kadar artar. Bu derişim değerinin üstünde, adsorpsiyonun oluşması için gerekli sürücü güç artmasına rağmen, aşırı metal derişimi adsorpsiyon hızlarını inhibe etmeye başlar. En yüksek başlangıç adsorpsiyon hızı pH 1.5 ve 35 mg/l'de $7.95 \text{ mg Fe}^{+3} / \text{g m.o.-dak}$ olarak elde edilmiştir. Farklı deneysel koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar göstermektedir ki başlangıç metal derişimi arttıkça dengede birim

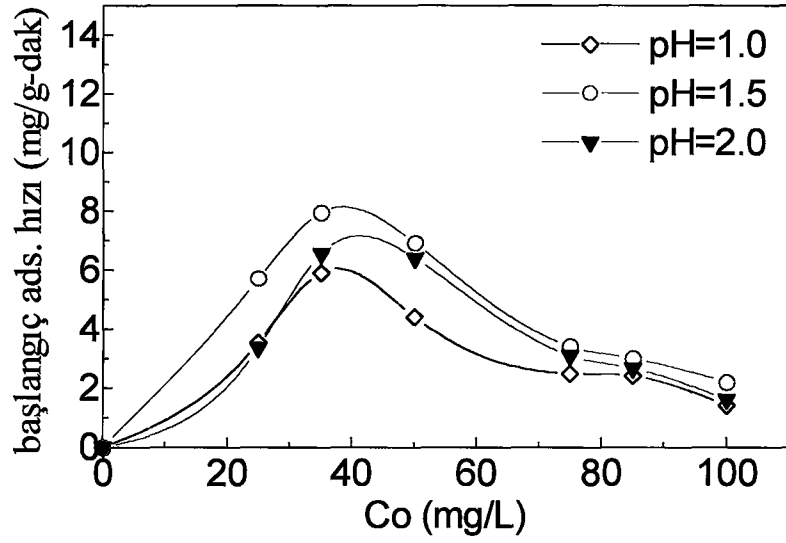
adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı artarken yüzde denge metal alma etkinlik değerleri azalmaktadır (Çizelge 8.5.). pH 2'deki dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarları pH 1.5'a göre daha düşüktür. En yüksek yüzde denge metal etkinlik değeri ise pH 1.5 ve 25 mg/l başlangıç Fe^{+3} iyonu derişiminde elde edilen % 30.53'dür.



Şekil 8.8. *S. cerevisiae*'ya Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi (T=25°C, $C_0=50 \text{ mg l}^{-1}$, $X_0=1 \text{ g l}^{-1}$ ve K.H.=100 devir/dak)

8.5.3. *S. cerevisiae* Derişiminin Etkisi

Demir(III) iyonları için farklı V_0/X_0 oranları ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde adsorplanan metal miktarları karşılaştırılmalı olarak Çizelge 8.6.'da verilmektedir. Mikroorganizma derişiminin artması ile dengede adsorplanan Fe(III) miktarları artarken dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı azalmaktadır. Düşük mikroorganizma derişimlerinde, hücreler arası uzaklık fazla olduğundan, hücre yüzeyindeki aktif alan tamamen kullanılır. Yüksek mikroorganizma derişimlerinde meydana gelen topaklaşma ise aktif alanı azaltığından, birim mikroorganizma ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı azalır.



Şekil 8.9. Farklı pH değerlerinde Fe(III)'nin adsorpsiyon hızına başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1 \text{ g l}^{-1}$ ve K.H.=100 devir/dak)

Çizelge 8.5. Farklı pH'lar ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Fe(III) miktarı ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

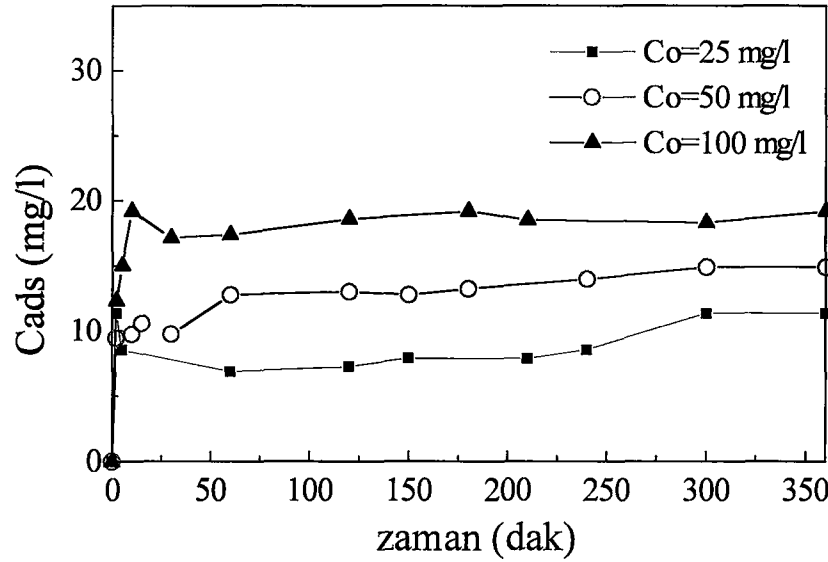
pH=1.0			Fe (III)			pH=2.0		
Co (mg l ⁻¹)	q _d (mg g ⁻¹)	%Y (l g ⁻¹)	Co (mg l ⁻¹)	q _d (mg g ⁻¹)	%Y (l g ⁻¹)	Co (mg l ⁻¹)	q _d (mg g ⁻¹)	%Y (l g ⁻¹)
27.12	7.03	25.92	25.55	7.80	30.53	25.91	7.85	30.29
35.00	9.20	26.28	35.77	9.75	27.25	35.00	8.70	24.85
44.73	9.54	21.33	54.30	13.00	23.94	49.83	9.60	19.00
85.00	13.00	15.3	84.88	16.43	19.36	84.31	14.56	17.26
101.71	13.81	13.57	101.31	18.50	18.26	102.19	17.00	16.64

Çizelge 8.6. *S. cerevisiae*'nın Fe(III) iyonlarını adsorpsiyonu için farklı V_0/X_0 oranlarında $C_{x,d}$, C_d and q_d değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1.5$ ve K.H.=100 devir/dak).

$X_0(\text{g})$	$V_0/ X_0 (\text{l/g})$	$C_0(\text{mg/l})$	$C_{x,d}(\text{mg/l})$	$C_d(\text{mg/l})$	$q_d(\text{mg/g})$
0.5	2.0	29.38	6.01	23.38	12.02
1.0	1.0	35.77	9.75	26.02	9.75
1.5	0.66	33.9	12.56	21.36	8.37
2.0	0.5	33.9	15.25	18.65	7.63
0.5	2.0	51.99	10.50	41.99	21.00
1.0	1.0	54.3	13.00	41.30	13.00
1.5	0.66	43.83	17.96	25.80	11.97
2.0	0.5	46.57	22.00	26.57	11.00
0.5	2.0	80.24	11.35	68.89	22.70
1.0	1.0	84.88	16.43	68.45	16.43
1.5	0.66	88.45	22.97	65.48	15.31
2.0	0.5	86.67	24.50	41.78	12.25

8.5.4. 25, 50, 100 mg/l Başlangıç Fe(III) İyonları Derişimlerinin Adsorpsiyon Eğrileri

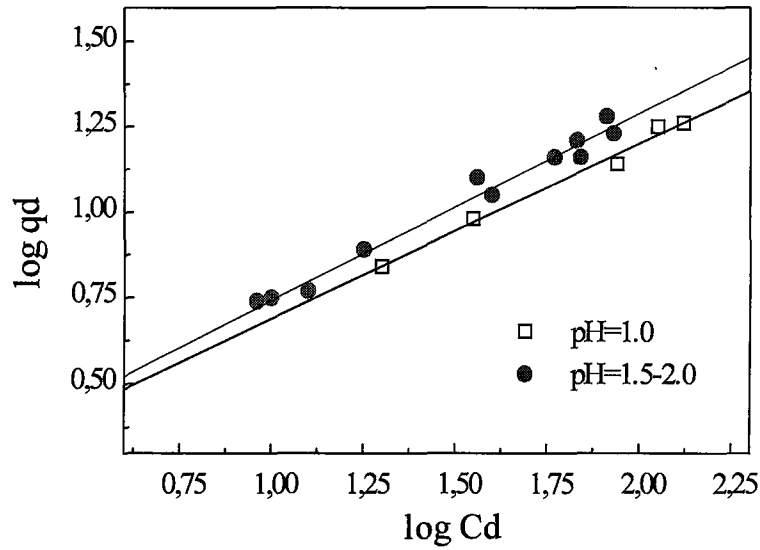
Farklı başlangıç Fe(III) derişimlerinde, zamana karşı adsorplanan Fe(III) derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen adsorpsiyon eğrileri Şekil 8.10.'da gösterilmektedir. Sistemde fiziksel adsorpsiyon dengesi, mikroorganizma ile metal temas ettikten sonra 30-60 dak içinde kurulur ve 300-360 dak'lara kadar devam eder. Fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğu ilk denge basamağından sonra, yavaş kimyasal adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon devam etmekte ve bu basamakta giderilen metal miktarı toplam gideriminin küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Başlangıç Fe(III) derişiminin artmasıyla adsorplanan Fe(III) miktarı da artmaktadır.



Şekil 8.10. *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç Fe(III) iyon derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri (pH=1.5, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

8.5.5. *S. cerevisiae*'nın Fe(III) İyonlarını Adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzotermelerinin Elde Edilmesi

S. cerevisiae'ya Fe(III) iyonlarını adsorpsiyonu hem Freundlich, hem de Langmuir adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilebilmektedir (Şekil 8.11 ve 8.12.). Farklı pH değerlerinde Freundlich eşitliğinden elde edilen K_f ve $1/n$ değerleri Çizelge 8.7.'de gösterilmektedir. K_f değeri adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini, gösterirken $1/n$ adsorpsiyon kapasitesi üzerine konsantrasyonun etkisini işaret eder. $1/n < 1$ veya $n > 1$ olması, istenen düzeyde adsorpsiyona işaret eder. n adsorplanan türlerin çoklu etkileşimini gösteren bir sabittir. Eğer $n < 1$ ise yüzey tabakasındaki kuvvetler çekim kuvvetleridir. $n > 1$ ise adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetler itici kuvvetler haline gelir. n 'in değeri 0'a ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir (Harward and Trapnel, 1964; Satterfield, 1980). *S. cerevisiae*'nın Fe(III) adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde bulunan K_f ve $1/n$ değerleri birbirine yakın olmakla birlikte en yüksek K_f ve $1/n$ değeri pH 1.5-2.0 aralığında sırasıyla 1.56 ve 0.56 olarak bulunmuştur.

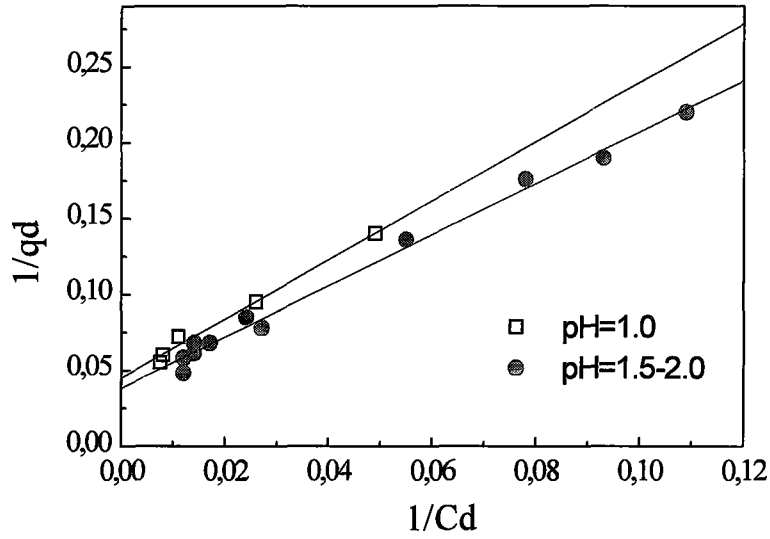


Şekil 8.11. *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

Çizelge 8.7. *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izoterminden yararlanarak bulunan sabitler (T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

pH	K_f	$1/n$	n
1.0	1.51	0.51	1.96
1.5-2.0	1.56	0.56	1.83

Langmuir adsorpsiyon eşitliğinden elde edilen en yüksek adsorpsiyon sabitleri, pH 1.5-2.0 aralığında $Q^0=26.18 \text{ mg g}^{-1}$ ve $K=0.023 \text{ l mg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Çizelge 8.8). Langmuir adsorpsiyon modeli doygunluk kinetiğini karakterize ederken Freundlich modelinin teorik olarak türetilmesinde başlangıç metal derişimi ne kadar artırılırsa artırılınsın, mikroorganizmanın metalle doygun hale geldiği sabit bir metal derişiminden söz edilmez. Bu nedenle, yüksek metal derişimlerinde, Freundlich modeli Langmuir modeli gibi sabit bir q_d değerine ulaşamaz. Bununla beraber ılımlı derişim değeri aralıklarında, katı-sıvı adsorpsiyon dengesi her iki modelle de karakterize edilebilir (Sağ, 1993).



Şekil 8.12. *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larda Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

Çizelge 8.8. *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH'larda Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan sabitler ($T=25^{\circ}\text{C}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=100 devir/dak)

pH	$Q^0 (\text{mg g}^{-1})$	$K (\text{l mg}^{-1})$	$b=K*Q^0 (\text{l g}^{-1})$
1	22.28	0.023	0.512
1.5-2.0	26.18	0.023	0.602

8.6. Kesikli Kapta Ca-aljinatta Tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi

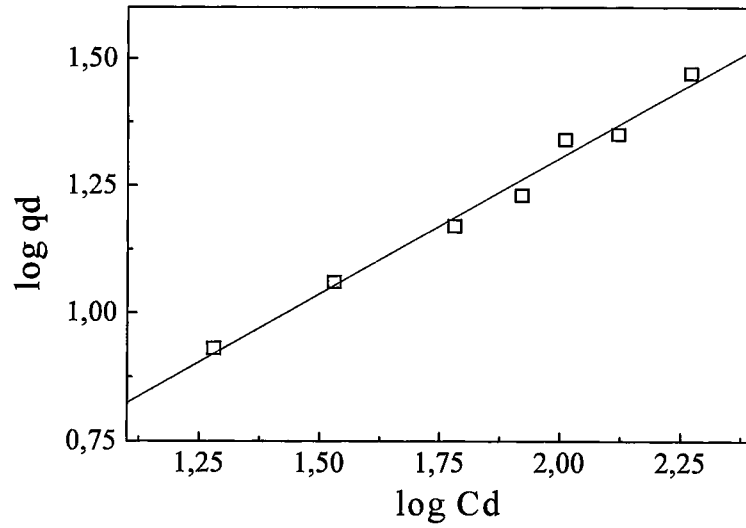
Kesikli kapta Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemek için serbest *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonu için saptanmış optimum adsorpsiyon koşulları olan $\text{pH} = 5.0$ ve 25°C 'da, başlangıç metal iyonu derişimi 25-300 mg/l aralığında değiştirilmiştir. Adsorpsiyon ortamındaki mikroorganizma derişimi 1 g yaş hücre/l olacak şekilde tutuklanmış maya hücreleri eklenmiştir.

Çizelge 8.9 incelendiğinde görülür ki kesikli kapta Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişimin artması ile dengede birim mikroorganizma ağırlığı başına adsorplanan metal miktarları artmakta yüzde denge metal alma etkinlik değerleri ise azalmaktadır.

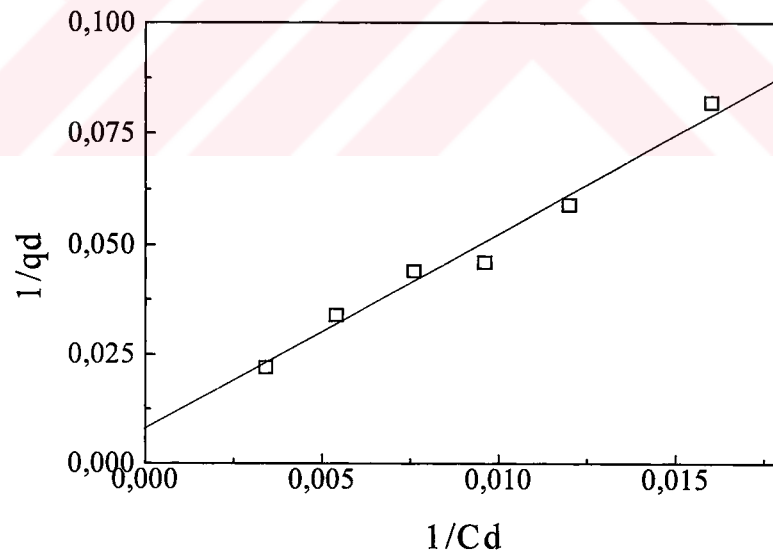
Kesikli kapta yapılan tutuklanmış Ni(II) adsorpsiyonu da hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izoterminde karakterize edilebilmektedir (Şekil 8.13. ve 8.14.). Freundlich eşitliğinden elde edilen K_f ve $1/n$ sabitleri sırasıyla 1.75 ve 0.532'dir. Langmuir eşitliğinden elde edilen Q^0 ve K sabitleri ise sırasıyla 124.68 mg/g ve 0.0018 l/mg'dir.

Çizelge 8.9. Kesikli kapta, Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunun dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarları ve yüzde denge metal alma etkinlik değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, $X_0=1.0$ g/l, K.H.=100 devir/dak)

Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i> ile Ni(II) adsorpsiyonu		
C_0 (mg/l)	q_d (mg/g)	%Y (l/g)
27.59	8.44	30.59
45.32	11.49	25.35
72.73	12.20	16.77
100.04	16.80	16.79
125.00	21.89	17.52
154.96	22.76	14.68
216.75	29.38	13.56
310.34	59.21	19.08



Şekil 8.13. Kesikli kapta Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(III) adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5,0, T=25°C, $X_0=1.0$ g yaş hücre l^{-1} , K.H.=100 devir/dak)



Şekil 8.14. Kesikli kapta Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(III) adsorpsiyonunda Langmuir eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5,0, T=25°C, $X_0=1.0$ g yaş hücre l^{-1} , K.H.=100 devir/dak)

8.7. Saf Ca-Aljinat ve Ca-Aljinatta Tutuklanmış Yaş *S. cerevisiae* Küresel Tanecikleri ile Dolgulu Kolonda Ni(II) Adsorpsiyonu

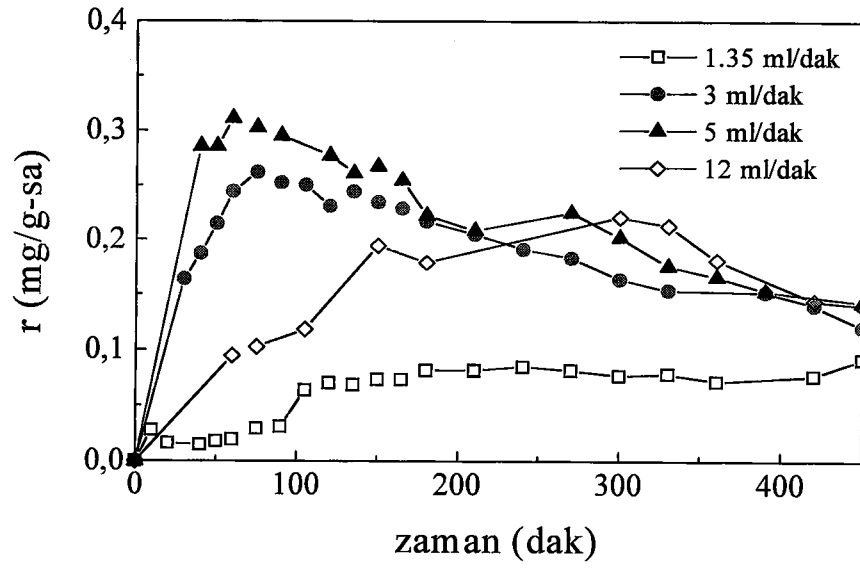
Saf halde kullanıldığında da iyi bir biyosorbent olma özelliği gösteren Ca-aljinat tutuklama ajanı olarak seçilmiştir. Saf Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonu dolgulu kolon reaktörde, akış hızı ve giriş metal iyonu derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Kolon tipi reaktörde ortam pH ve sıcaklığı, kesikli sistemde *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonu için saptanmış optimum değerler olan pH = 5.0 ve 25°C'da sabit tutulmuştur. Veriler adsorpsiyon hızları, toplam adsorplanan metal miktarları, toplam beslenen metal miktarları, kolonun adsorpsiyon verimi (veya adsorpsiyon yüzdesi), etkin ve atıl kolon kapasiteleri cinsinden değerlendirilmiştir (Ek-6'da tanımlanmıştır).

8.7.1. Saf Ca-aljinat Küresel Taneciklerle Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi

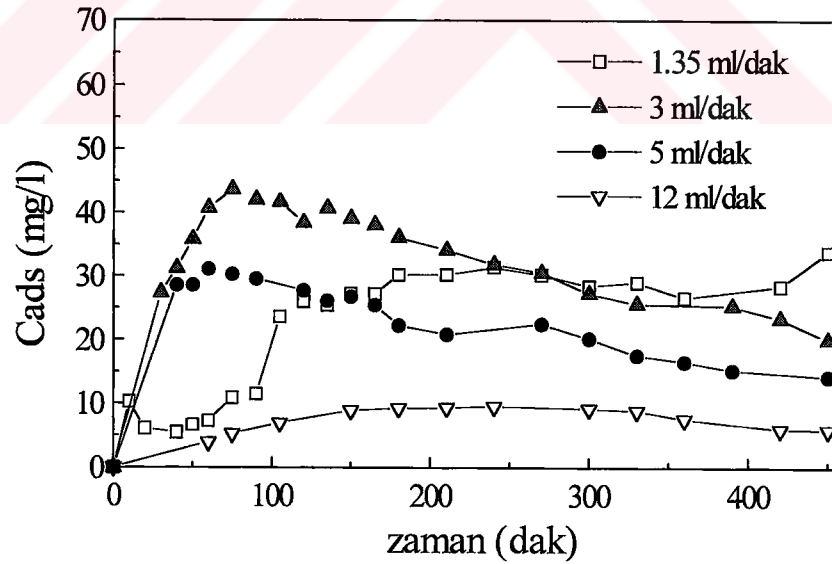
Akış Hızının Etkisi

Dolgulu kolon reaktörde saf Ca-aljinat partikülerle Ni(II) adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisini incelemek amacıyla, kolona beslenen akımdaki Ni(II) derişimi 75 mg/l' de sabit tutularak, akış hızı 1.35 ml/dak ile 12 ml/dak arasında değiştirilmiş ve optimum akış hızı 3 ml/dak olarak saptanmıştır.

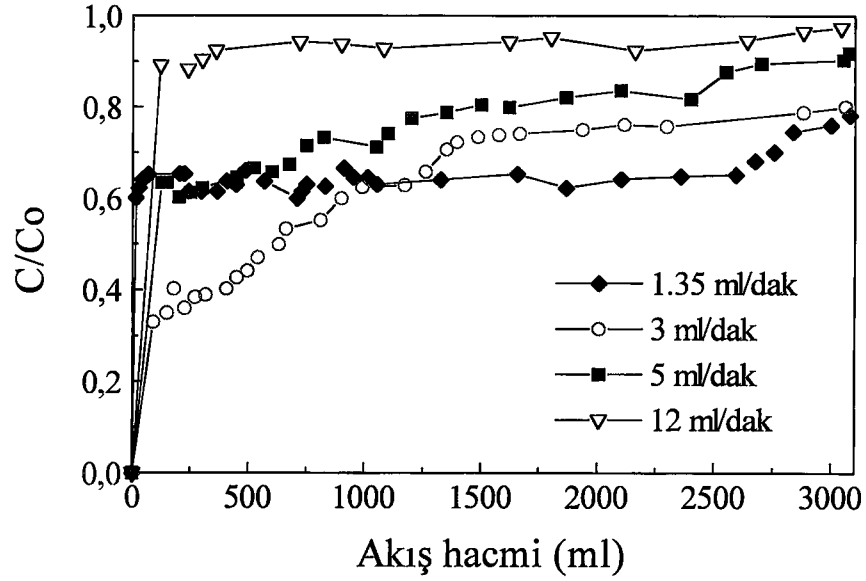
Şekil 8.15'de farklı akış hızlarında hesaplanan adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi verilmektedir. 1.35, 3, 5 ve 12 ml/dak akış hızlarında elde edilen maksimum adsorpsiyon hızları sırasıyla 0.091, 0.26, 0.311 ve 0.22 mg/g-sa'dir. Farklı akış hızlarında, kolonda adsorplanan Ni(II) miktarlarının zamanla değişimi Şekil 8.16.'da, Şekil 8.17.'de ise farklı akış hızlarında elde edilen kırılma (breakthrough) eğrileri verilmektedir.



Şekil 8.15. Saf Ca-aljinatla dolgulı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.16. Saf Ca-aljinatla dolgulı kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.17. Saf Ca-aljinatla, dolgu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)

Adsorpsiyon ve kırılma eğrilerinin değerlendirilmesinden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.10. ve 8.11'de özetlenmektedir. İşletim zamanı istenen arıtım (C/C_0) için gerekli olan süredir. Genellikle kırılmanın başladığı zaman işletim zamanı olarak belirlenir. Akış hacmi, işletim zamanında kolondan geçirilmiş olan metal çözeltisinin hacmidir. Toplam adsorplanan metal miktarı, kırılma eğrilerinin üstündeki alanlar ve/veya adsorpsiyon eğrilerinin altındaki alanların integrasyonu ile elde edilmiştir. Toplam adsorplanan metal yüzdeleri ise toplam adsorplanan metal miktarlarının kolona beslenen toplam metal miktarlarına oranlanması sonucu elde edilmiştir ve adsorpsiyon yüzdeleri olarak verilmiştir.

Çizelge 8.10'da görüldüğü gibi akış hızı arttıkça toplam adsorplanan Ni(II) miktarı 3 ml/dak akış hızına kadar artmakta daha sonra ise azalmaya başlamaktadır. Adsorbent madde ile kolona beslenen metal çözeltisi arasındaki temas süresi kısaldıkça adsorpe edilen metal miktarı azalır, başka bir deyişle adsorbentin metali maksimum adsorplama kapasitesi kullanılmaz ve kolon atıl kapasitesi ile çalışır. Düşük akış hızlarında adsorplanan metal miktarı artmakta, biyosorbentin metalle doymuş hale

gelme süresi uzamaktadır. 1.35 ml/dak akış hızında *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyon prosesi uzun sürede tamamlanmaktadır. Yüksek akış hızlarında, biyosorbent çok kısa bir süre içinde çok miktarda metal ile temas etmekte, ancak kolondan geçen çözelti partiküller içine difüzyon fırsatı bulamadan ve metalle biyosorbent arasında adsorpsiyon dengesi kurulmadan kolonu terk etmektedir.

Çizelge 8.10. Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin dolgu kolonda farklı akış hızlarında karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, Wadsorbent=30 g, C=75 mg/l)

Akış hızı (ml dak ⁻¹)	Toplam adsorplanan metal miktarı, q_t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C_t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
1.35	63.43	362.66	17.49
3	72.33	393.46	18.38
5	54.36	539.30	10.07
12	53.29	625.91	8.51

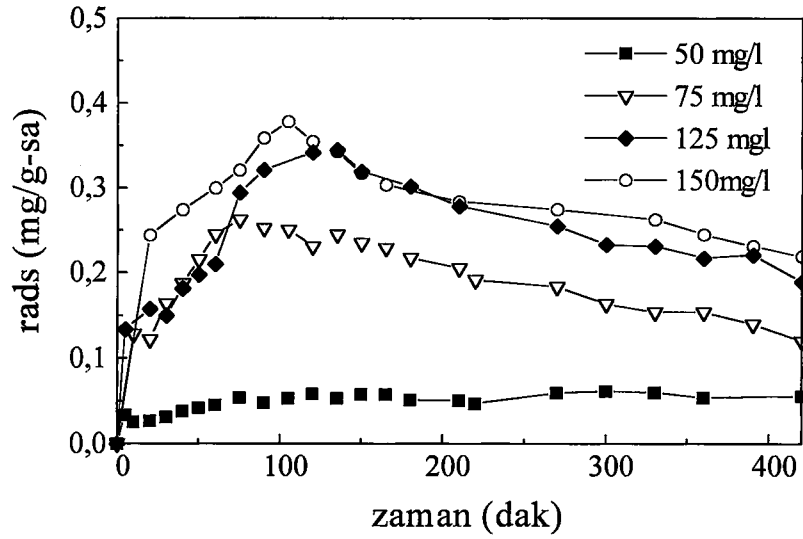
Çizelge 8.11’de istenen arıtım için C/C_0 oranı 0.7 olarak seçildiğinde, farklı akış hızları, işletim zamanı (t_i), etkin kolon kapasitesi ve atıl kolon kapasitesi terimlerinde karşılaştırılmaktadır. Etkin kolon kapasitesi, kırılma eğrisinin üstünde kalan alanın işletim zamanına kadar olan kısmının integrasyonunun, bu süre içinde kolondan geçirilmiş olan toplam metal miktarına yüzde oranıdır. Atıl kolon kapasitesi, kolonun istenen arıtım verimliliğinin altında çalıştığı işletim sürelerinde, kırılma eğrisinin altında kalan alanın, bir başka deyişle adsorplanmadan kolonu terk eden metal miktarının, bu sürede kolondan geçirilen toplam metal miktarına yüzde oranı olarak verilmektedir. Buna göre 3 ml dak⁻¹’lik akış hızında istenen arıtım, $C/C_0 < 0.7$ olarak seçildiğinde kırılma noktasına ulaşılmadan önce kolona gönderilen toplam Ni(II)’in %39.14’ü adsorplanırken, kırılma noktasından sonra kolona gönderilen toplam Ni(II)’nin sadece %13.37’si adsorplanmaktadır. Akış hızı arttıkça etkin kolon kapasitesi azalmakta, atıl kolon kapasitesi ise artmaktadır. Çizelge 8.11. incelendiğinde en yüksek etkin kolon kapasitesine 3 ml dak⁻¹ akış hızında ulaşılmaktadır.

Çizelge 8.11. İstenen arıtım için C/C_0 oranı 0.7 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin farklı akış hızlarında etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, Wadsorbent=30 g, C=75 mg/l)

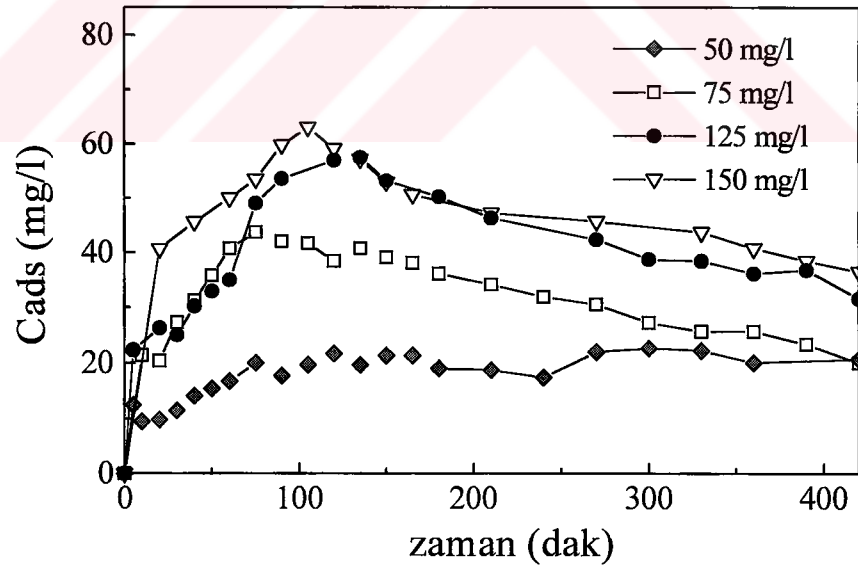
Akış hızı (ml dak ⁻¹)	t_i (dak)	Etkin kolon kapasitesi (%)	Atıl kolon kapasitesi (%)
1.35	765	29.14	83.57
3	450	39.14	87.97
5	150	20.95	93.21
12	130	8.8	91.30

Giriş Metal İyonu Derişiminin Etkisi

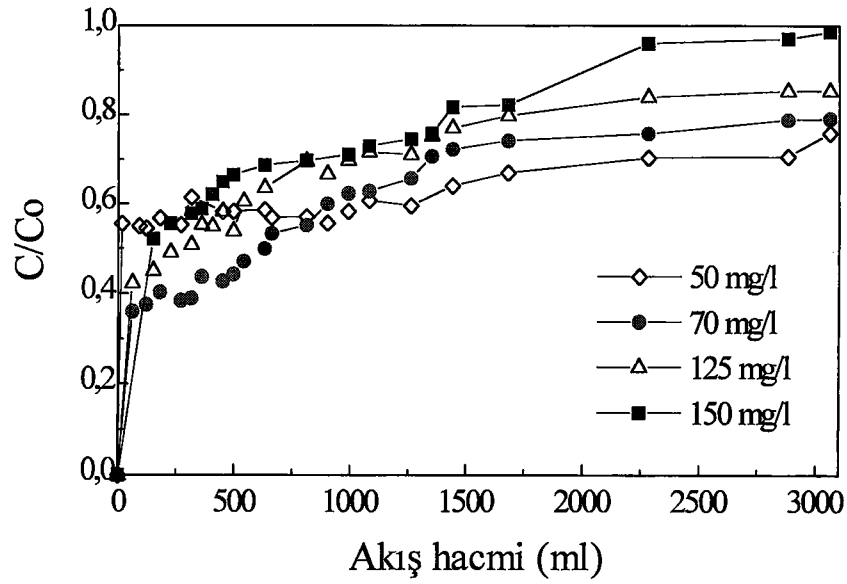
Ca-aljinat ile Ni(II) adsorpsiyonu (dolgulu kolon reaktörde) için optimum giriş metal derişimini belirlemek amacıyla 3 ml dak⁻¹ akış hızında Ni(II) derişimi 50-150 mg/l arasında değiştirilmiştir. Şekil 8.18’de giriş metal iyonu derişiminin arttırılmasıyla, adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi verilmektedir. Beklenildiği üzere giriş metal iyonu derişiminin artması ile özellikle kolon işletiminin başlangıcında adsorpsiyon hızları artar. 50, 75, 125 ve 150 mg/l giriş metal derişimlerinde elde edilen maksimum adsorpsiyon hızları 0.061, 0.262, 0.344 ve 0.378 mg g⁻¹ sa⁻¹’dir. Belli bir derişim değerine kadar metal derişiminin artması, adsorpsiyonun oluşması için itici bir kuvvet oluşturduğundan adsorplanan metal miktarı artmaktadır (Şekil 8.19). Yüksek metal derişimlerinde başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş daha sonra adsorplanan metal miktarı azalmaya başlamıştır. Çünkü, yüksek giriş metal derişimlerinde, adsorbent madde başlangıçta hızlı olarak metali adsorplar, bunun sonucu olarak daha kısa sürede doymuş hale gelir. Kolon tipi reaktörde metal inhibisyonun etkisi başlamaksızın, kesikli karıştırılmalı kapta çıkılan değer yaklaşık iki katı kadar yüksek metal derişimine çıkmak mümkün olmaktadır. Şekil 8.20’de farklı giriş metal iyonları derişiminde elde edilen kırılma eğrileri verilmektedir.



Şekil 8.18. Saf Ca-aljinatla dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı giriş metal iyonu derişiminde adsorpsiyon hızlarının zamanla değışimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.19. Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değışik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonunun zamanla değışimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $Q=3$ ml/dak)



Şekil 8.20. Saf Ca-aljinatla, dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $Q=3$ ml/dak)

Çizelge 8.12.'de giriş metal iyon derişiminin arttırılması ile toplam adsorplanan metal miktarı ve adsorpsiyon yüzdesinde meydana gelen derişimler karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Giriş metal iyon derişiminin artması ile toplam adsorplanan metal miktarı artarken adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. 150 mg/l'lik metal iyonu derişiminde aşırı metal iyonu derişiminin neden olduğu inhibisyon etkisi görülmeye başladığından, toplam adsorplanan metal miktarı azalmaktadır.

Çizelge 8.13'de farklı giriş metal iyon derişimlerinde istenen arıtım için işletim zamanı, etkin ve atıl kolon kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Giriş metal iyonu derişimi artıkça, istenen arıtım için gerekli işletim zamanı kısalmakta, etkin kolon kapasitesi ise azalmaktadır.

Çizelge 8.12. Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin dolgulu kolonda farklı giriş metal iyonu derişimlerinde karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, Wadsorbent=30 g, Q=1.35 ml/dak)

Giriş metal iyonu derişimi (mg/l)	Toplam adsorplanan metal miktarı, q_t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C_t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
50	58.33	261.00	22.35
75	72.33	393.46	18.38
125	100.84	652.45	16.12
150	62.13	679.82	9.14

Çizelge 8.13. İstenen artırım için C/C_0 oranı 0.6 olarak seçildiğinde dolgulu kolonda Ca-aljinat partikülleri ile Ni(II) gideriminin farklı giriş metal iyon derişimlerinde etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, Wadsorbent=30 g, Q=1.35 ml/dak)

Giriş metal iyonu derişimi (mg/l)	t_i (dak)	Etkin kolon kapasitesi (%)	Atıl kolon kapasitesi (%)
50	360	58.00	81.75
75	300	51.36	82.29
125	120	28.71	94.52
150	120	19.43	93.53

8.7.2. Ca-aljinatta Tutuklanmış Yaş *S. cerevisiae* Hücreleriyle Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi

Dolgulu kolon reaktörde, Ca-aljinatta tutuklanmış yaş *S. cerevisiae* hücreleriyle Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu akış hızı ve başlangıç Ni(II) derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiş, sonuçlar saf Ca-aljinat partikülleriyle elde edilenlerle karşılaştırılmıştır.

Akış Hızının Etkisi

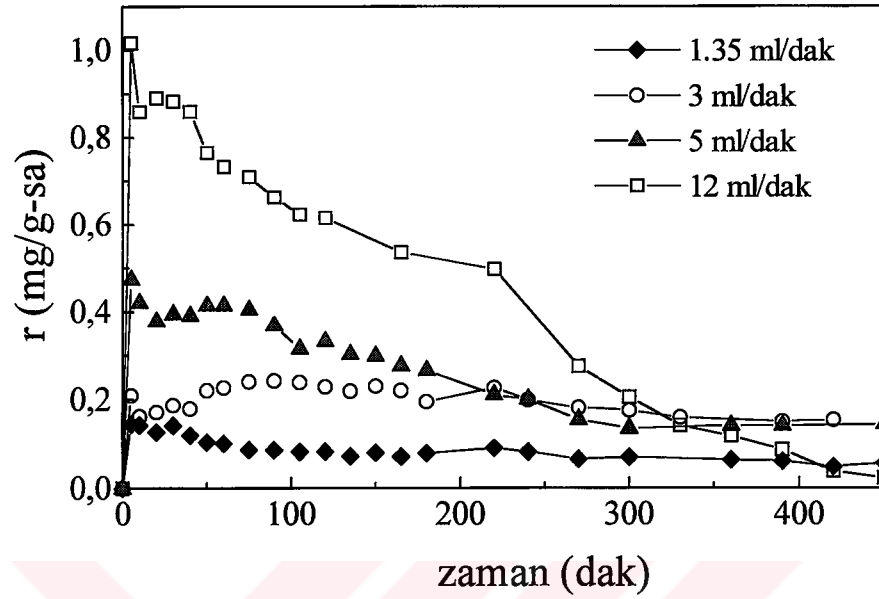
Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* hücreleriyle Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi Şekil 8.21.'de

verilmektedir. Yüksek akış hızlarında özellikle kolon işletiminin başlangıcında elde edilen adsorpsiyon hızları yüksektir. Akış hızı artıkça belirli bir zaman biriminde kolona yüklenen metal miktarı arttığından bu beklenen bir sonuçtur. 5 ml/dak ve 12 ml/dak akış hızlarında saptanan adsorpsiyon hızları, kolon işletiminin sırasıyla 240 dak ve 330 dak'sı sonunda 3 ml/dak akış hızında elde edilen adsorpsiyon hızlarından daha düşük hale gelir. Dolgulu kolon tipi reaktörde 1.35, 3, 5 ve 12 ml/dak akış hızlarında elde edilen maksimum adsorpsiyon hızları sırasıyla 0.145, 0.242, 0.473 ve 1.016 mg g⁻¹ sa⁻¹'dir.

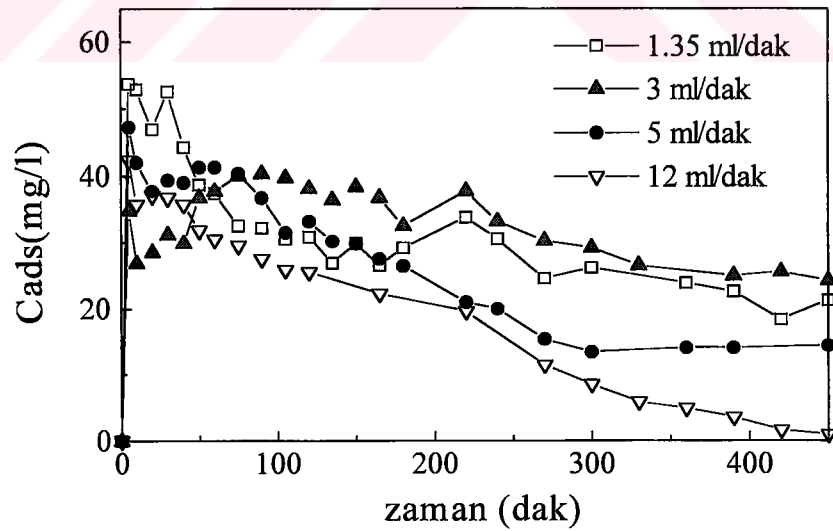
1.35 ml/dak ile 12 ml/dak arasında değişen akış hızlarında ve 75 mg/l derişiminde Ni(II) içeren besleme akımları dolgulu kolona gönderildiğinde adsorplanan Ni(II) derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 8.22'de, kırılma eğrileri ise Şekil 8.23.'de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonu farklı akış hızlarında incelendiğinde, akış hızı arttıkça toplam adsorplanan metal miktarının artmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı saptanmıştır (Çizelge 8.14). Çünkü, akış hızı artışına bağlı olarak toplam beslenen metal miktarı da artmaktadır. Yüksek akış hızlarında biyosorbentin metali maksimum adsorplama kapasitesi kullanılamaz ve kolon atıl kapasite ile çalışır. En yüksek adsorpsiyon yüzdesi 3 ml/dak'lık akış hızında elde edilmiştir. Çok düşük akış hızlarında ise kolon içi eksenel dağılımdaki ve partikül içi difüzyon etkilerindeki artış nedeniyle adsorpsiyon prosesi uzun sürede tamamlanmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon yüzdesinde azalma görülmektedir.

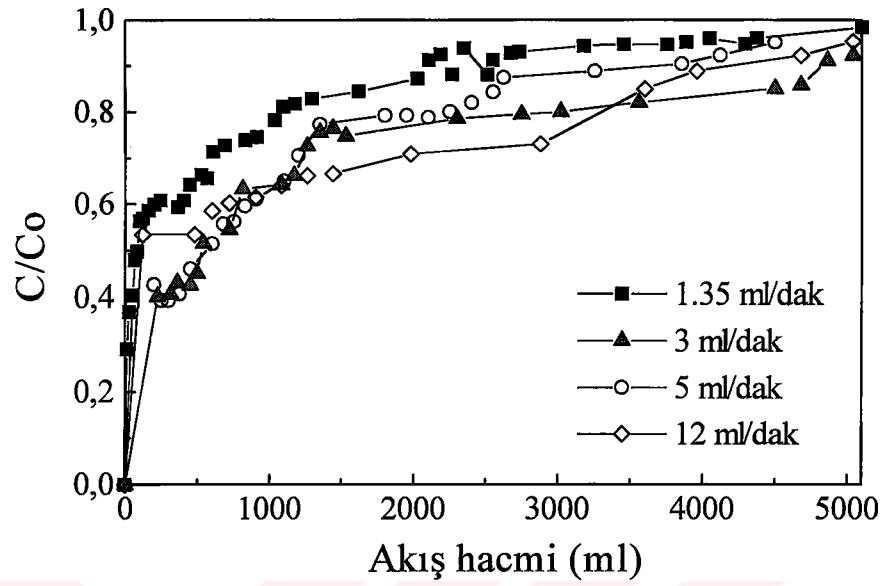
İstenilen arıtım için C/Co oranı 0.6 olarak seçildiğinde farklı akış hızlarında Ca-aljinatta tutuklanmış Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen etkin ve atıl kolon kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 8.15'de verilmektedir. Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış Ni(II)'inin adsorpsiyonları 3 ml/dak akış hızı ve istenen arıtım değerleri için karşılaştırılacak olursa kırılma noktasına ulaşmadan önce kolona gönderilen toplam Ni(II)'nin saf Ca-aljinat sisteminde % 39.14'ü, tutuklanmış mikroorganizma sisteminde ise % 50.83'ü adsorplanmaktadır (Çizelge 8.11 ve 8.15).



Şekil 8.21. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı akış hızlarında adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.22. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgulu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.23. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgu kolonda, değişik akış hızlarında Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri (pH=5.0, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)

Çizelge 8.14. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminin dolgu kolonda farklı akış hızlarında karşılaştırılması (pH=5.0, $T=25^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)

Akış hızı (ml dak ⁻¹)	Toplam adsorplanan metal miktarı, q_t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C_t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
1.35	43.62	326.00	13.38
3	63.03	337.68	18.67
5	77.82	491.83	15.82
12	95.47	608.57	15.68

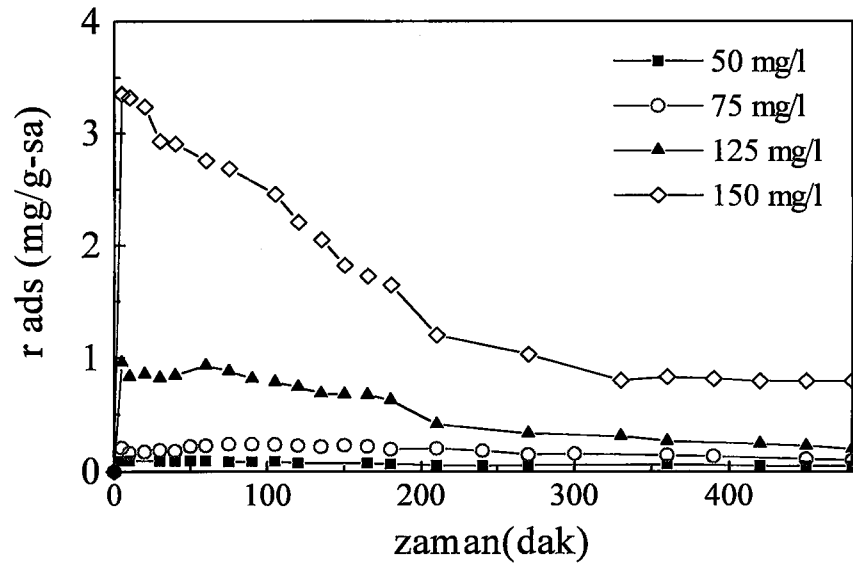
Çizelge 8.15. İstenen arıtım için C/C_0 oranı 0.6 olarak seçildiğinde dolgu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminin farklı akış hızlarında etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, C=75 mg/l, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g.)

Akış hızı (ml dak ⁻¹)	t_i (dak)	Etkin kolon kapasitesi (%)	Atıl kolon kapasitesi (%)
1.35	360	42.74	81.17
3	270	50.83	88.30
5	180	51.13	89.96
12	120	40.28	92.24

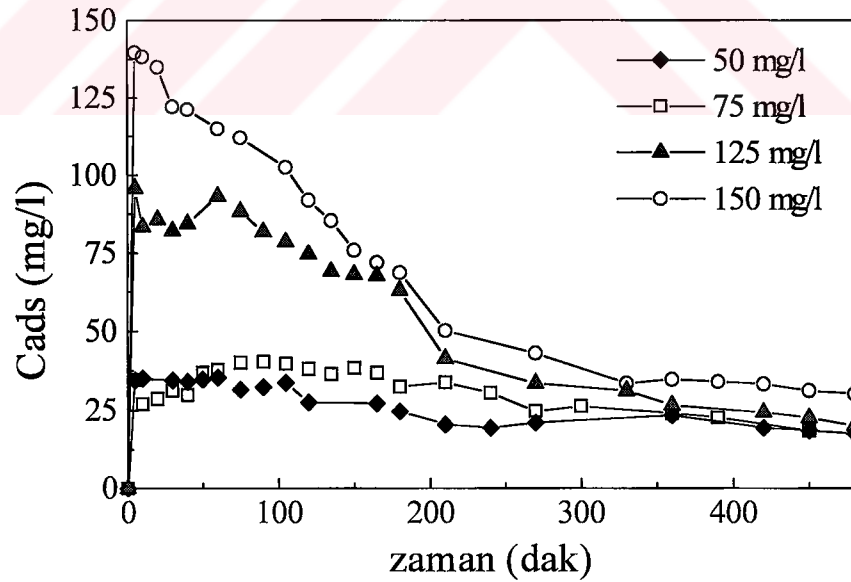
Giriş Metal İyon Derişiminin Etkisi

Ni(II) iyonlarının Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile adsorpsiyonu üzerine derişimin etkisini incelemek amacıyla, akış hızı optimum değeri 3 ml/dak'da sabit tutulurken, giriş metal iyonu derişimi 50-150 mg/l aralığında dört düzeyde değiştirilmiştir.

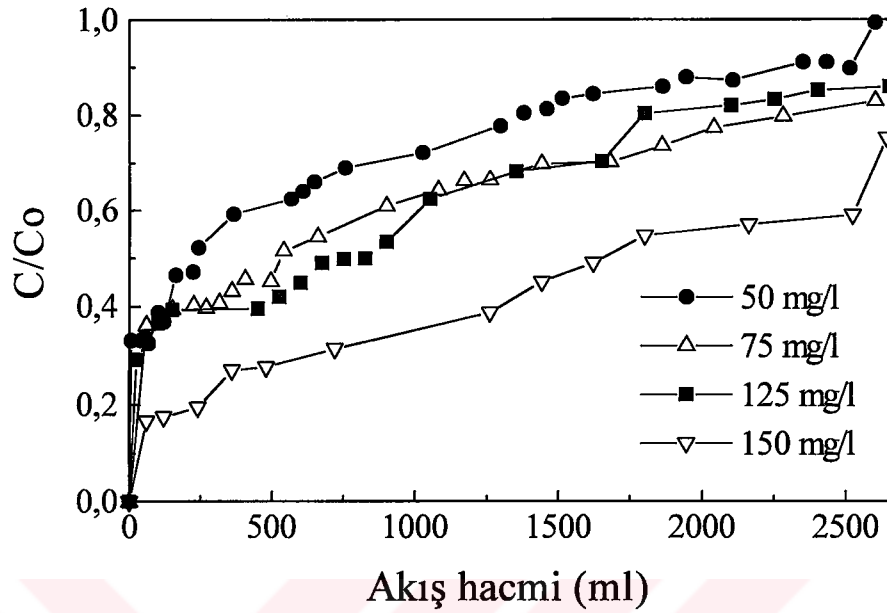
Farklı giriş metal iyonu derişimlerinde, adsorpsiyon hızlarının zamanla değışimi Şekil 8.24'de gösterilmektedir. Giriş metal iyonu derişiminin artması ile adsorpsiyon hızları da artmaktadır. Özellikle yüksek giriş metal derişimlerinde, kolana beslenen metal miktarı arttığından biyosorbent başlangıçta hızlı olarak metali adsorplar ve bunun sonucu olarak da metalle daha kısa sürede doymun hale gelir. 50, 75 125 ve 150 mg/l giriş metal iyonu derişimlerinde elde edilen maksimum adsorpsiyon hızları sırasıyla 0.094, 0.242, 0.959 ve 3.349 mg g⁻¹ sa⁻¹'dir. Şekil 8.25'de giriş metal derişiminin arttırılmasıyla adsorplanan metal miktarının da artığı görölmektedir. Yüksek giriş metal iyonu derişimlerinde, biyosorbentle metal çözeltisi arasındaki derişim farkının artmasında dolayı sürücü güç artmakta, dolayısıyla adsorplanan metal miktarı bağıl olarak artmakta ve biyosorbent Ni(II) iyonlarıyla daha kısa sürede doymun hale gelmektedir. Ca-aljinatta Ni(II) adsorpsiyonunda farklı giriş metal iyonu derişiminde elde edilen kırılma eğrileri ise Şekil 8.26'da verilmektedir.



Şekil 8.24. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgulu kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için farklı giriş metal iyonu derişimlerinde adsorpsiyon hızlarının zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{adsorbent}}=30$ g, $C=75$ mg/l)



Şekil 8.25. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgulu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi (pH=5.0, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $Q=3$ ml/dak)



Şekil 8.26. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgu kolonda, değişik giriş metal derişimlerinde Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen kırılma eğrileri (pH=5.0, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $Q=3$ ml/dak)

Saf aljinatla Ni(II) adsorpsiyonunda, giriş metal derişiminin artmasıyla toplam adsorplanan metal miktarının 150 mg/l giriş metal iyonu derişimine kadar arttığı, bu derişim değerinden itibaren ise metal inhibisyonun etkisinin gözlenmeye başladığı bulunmuştur. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda bu derişim değerinde de toplam adsorplanan metal miktarında artmanın devam ettiği görülmektedir (Çizelge 8.16). Bu da Ni(II) adsorpsiyonu için Ca-aljinatta tutuklanmış mikroorganizma sisteminin daha etkin olduğunu ve tutuklanmış mikroorganizma sisteminde daha yüksek giriş metal derişimlerinde çalışılabileceğini göstermektedir

Çizelge 8.17'de farklı giriş metal iyon derişimlerinde istenen arıtım için C/C_0 0.65 olarak seçildiğinde, işletim zamanı, etkin ve atıl kolon kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Giriş metal derişiminin artmasıyla etkin kolon kapasitesinde fazla bir derişim olmazken, atıl kolon kapasitesi artmaktadır.

Çizelge 8.16. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminin dolgu kolonda farklı giriş metal iyonu derişimlerinde karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, Q=1.35 ml/dak)

Giriş metal iyonu derişimi (mg/l)	Toplam adsorplanan metal miktarı, q_t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C_t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
50	73.37	269.98	27.17
75	63.03	337.63	18.67
125	110.55	608.85	18.16
150	121.62	904.39	13.45

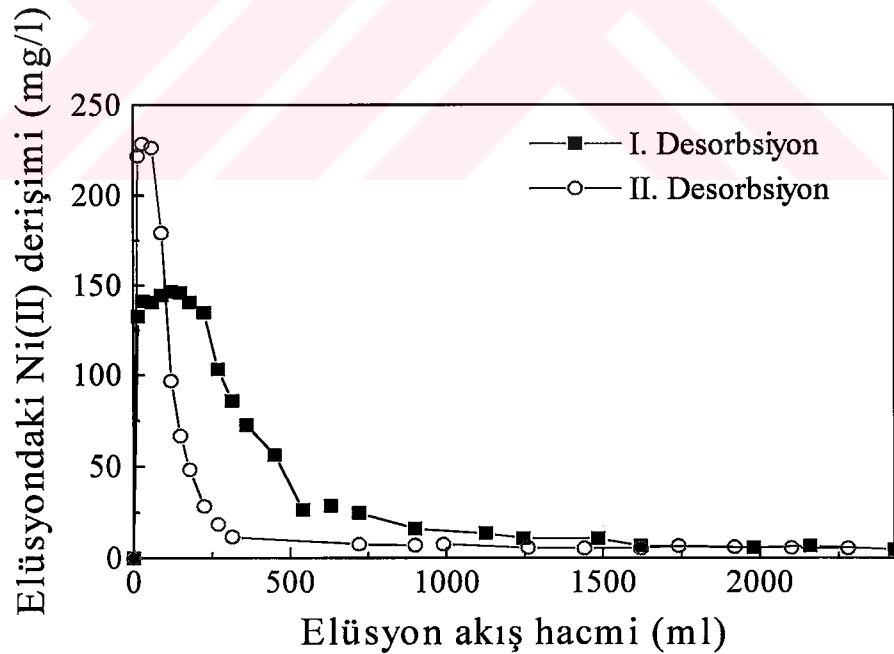
Çizelge 8.17. İstenen arıtım için C/C_0 oranı 0.65 olarak seçildiğinde dolgu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminin farklı giriş metal iyon derişimlerinde etkin ve atıl kolon kapasitelerinin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, Q=1.35 ml/dak)

Giriş metal iyonu derişimi (mg/l)	t_i (dak)	Etkin kolon kapasitesi (%)	Atıl kolon kapasitesi (%)
50	450	38.80	80.94
75	270	50.83	88.30
125	220	51.26	89.12
150	210	49.05	92.15

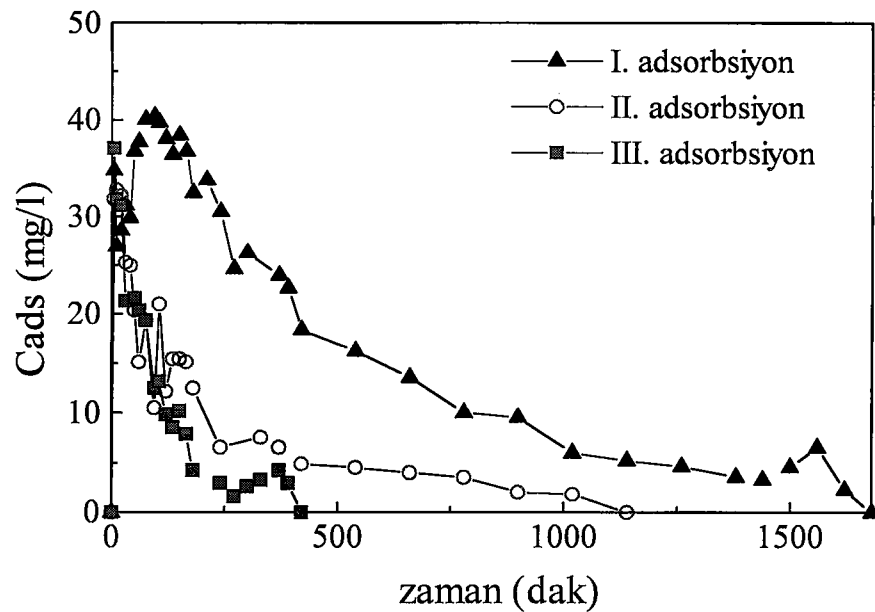
8.7.3. Ni(II) İyonları ile Doygun Hale Gelmiş *S. cerevisiae*'nın Desorbsiyonu ve Desorbe Edilen Mikroorganizma ile Adsorpsiyon

Metalle yüklü biyosorbentten Ni(II) iyonlarını desorbe etmek için kuvvetli asit muamelesi uygulanmıştır. Çeşitli araştırmacılar tarafından, asitle muamelenin, rejenerasyondan sonra mikroorganizma metal çözeltisi ile yeniden temasa geldiğinde, bu işlemin metal giderim değerlerini etkilemediği kaydedilmiştir (Norberg and Person, 1984; Huang C.P., 1990). Ni(II) iyonları ile doygun hale gelmiş olan *S. cerevisiae*'dan Ni(II) iyonlarını desorbe etmek için, sentetik Ni(II) çözeltisi ile aynı anyonu içermesi nedeniyle 0.01 M (pH=2.0)'lık hidroklorik asit rejenerasyon için kullanılmıştır. Desorbe edilen *S. cerevisiae* partikülleri ile tekrar Ni(II) adsorpsiyonu

gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde ikinci desorbsiyon da yapılmış ve adsorpsiyon prosesi tekrarlanmıştır. Şekil 8.27’de 75 mg/l’lik sentetik Ni(II) çözeltisi ile doygun hale getirilmiş kolonda elde edilen elüsyon eğrileri, Şekil 8.28’de ise tekrarlanan Ni(II) adsorpsiyonlarında zamanla adsorplanan metal miktarları verilmektedir. Desorbsiyon işlemi başlatılmadan önce kolondaki metal çözeltisi boşaltılmıştır. Bu durumda elüsyon eğrilerinin çok dik yükselmesi partikül içi, difüzyon dirençlerinin ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Desorbe edilen mikroorganizmalarla Ni(II) adsorpsiyonu incelendiğinde ikinci adsorpsiyonda toplam adsorplanan metal miktarı ilk adsorpsiyon prosesine göre oldukça düşüktür. İkinci kez desorbe edilen partiküllerle yapılan adsorpsiyon prosesinde toplam adsorplanan metal miktarı, ikinci adsorpsiyon prosesinde elde edilen toplam adsorpsiyon değerinin yaklaşık yarısına düşerken adsorpsiyon yüzdesi değişmemiştir (Çizelge 8.18). Desorbe edilen mikroorganizma ile yapılan Ni(II) adsorpsiyon prosesinin sayısı arttıkça adsorpsiyon işlemi daha kısa sürede tamamlanmaktadır.



Şekil 8.27. 75 mg/l’lik sentetik Ni(II) çözeltisiyle doygun hale getirilmiş kolonda elde edilen elüsyon eğrisi (pH=2.0, T=25°C, Q=3 ml/dak)



Şekil 8.28. Desorbe edilen tutuklanmış *S. cerevisiae* ile dolgulu kolonda, Ni(II) adsorpsiyon eğrileri (pH=5.0, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g, $Q=3$ ml/dak, $C=75$ mg/l)

Çizelge 8.18. Desorbe edilen tutuklanmış *S. cerevisiae* ile gerçekleştirilen Ni(II) adsorpsiyonlarının karşılaştırılması (pH=5.0, $Q=3$ ml/dak, $C=75$ mg/l, $W_{\text{biyosorbent}}=30$ g)

Desorbe edilen mikroorganizma yapılan adsorpsiyon sayısı	Toplam adsorplanan metal miktarı, q_t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C_t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
I. adsorpsiyon	63.03	337.63	18.67
II. adsorpsiyon	17.14	236.97	7.23
III. adsorpsiyon	8.00	102.61	7.29

8.8. Saf Ca-Aljinat ve Ca-Aljinatta Tutuklanmış Yaş *S. cerevisiae* Küresel Tanecikleri ile Dolgulu Kolonda Fe(III) Adsorpsiyonu

Saf Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonu dolgulu kolon reaktörde, akış hızı ve giriş metal iyonu derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Fakat, kolon tipi reaktörde ortam pH ve sıcaklığı, kesikli sistemde *S.*

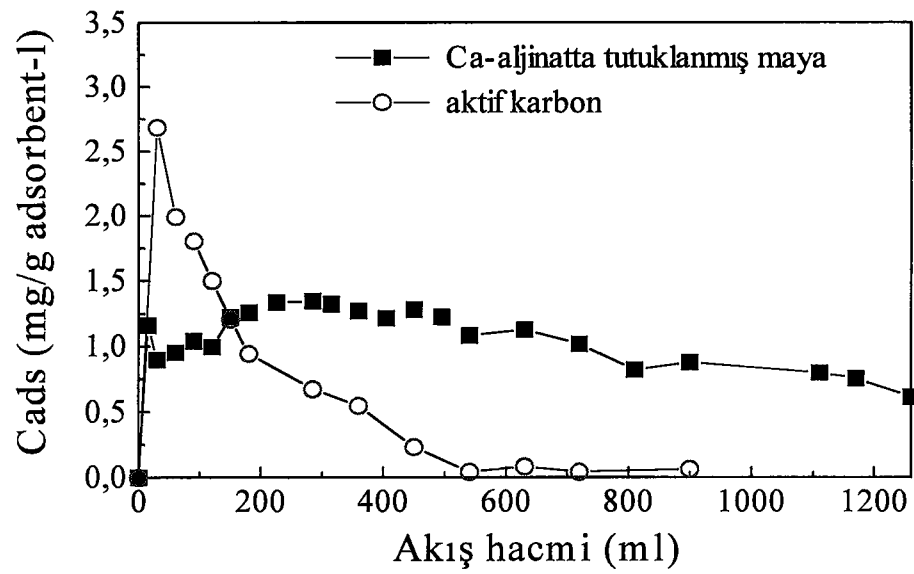
cerevisiae ile Fe(III) adsorpsiyonu için saptanmış optimum değerler olan pH = 1.5 ve 25°C' da sabit tutularak saf Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Fe(III) adsorpsiyonu 3 ml/dak akış hızı ve 100 mg/l'lik giriş metal iyonu derişiminde gerçekleştirildiğinde, Fe(III)'ün adsorbent maddeler tarafından adsorplanmadığı gözlenmiştir. Deney süresince aljinat partikülleri çözünerek çıkış akımında beyaz renkli bir çökelme oluşmasına neden olmuştur. Bu durum 4.0'ün altındaki pH değerlerinin Ca-aljinat yapısına zarar vermesi ile açıklanabilir. Özetle Ca-aljinat, optimum adsorplama pH değerleri 4.0'ün altında olan metal iyonları için uygun bir tutuklama ajanı değildir.

8.9. Dolgulu Kolonda Aktif Karbon ile Ni(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Yapılan Adsorpsiyon Sonuçları ile Karşılaştırılması

Biyolojik adsorbent maddeler ile biyolojik olmayan adsorbent maddelerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak amacı ile 3 ml/dak akış hızında ve 75 mg/l giriş metal iyonu derişiminde aktif karbon ile Ni(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve aynı koşullarda tutuklanmış *S. cerevisiae* ile yapılan adsorpsiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 8.29.). Aktif karbonla Ni(II) adsorpsiyonunda başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş, daha sonra adsorplanan miktar çok düşmüştür. Aktif karbon ve tutuklanmış mikroorganizma ile Ni(II) adsorpsiyonunda toplam adsorplanan metal miktarı, toplam beslenen metal miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.19'da verilmektedir.

Çizelge 8.19. Dolgulu kolonda aktif karbon ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) gideriminin karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, C=75 mg/l, Q=3 ml/dak, W_{biyosorbent} =30 g)

Adsorbent maddeler	Toplam adsorplanan metal miktarı, q _t (mg)	Toplam beslenen metal miktarı, C _t (mg)	Adsorpsiyon yüzdesi, %Yads
Aktif karbon	4.61	69.10	6.67
Ca-aljinatta tutuklanmış <i>S. cerevisiae</i>	63.03	337.68	18.67



Şekil 8.29. Dolgulu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ve aktif karbonla Ni(II) adsorpsiyonunun karşılaştırılması (pH=5.0, T=25°C, C=75 mg/l, Q=3 ml/dak ve $W_{\text{adsorbent}}=30$ g).

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, bir maya türü olan *S. cerevisiae* ile ağır metal iyonlarından Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının gideriminin kesikli karıştırmalı ve dolgulu kolon reaktörde incelenmesidir.

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel veriler, adsorpsiyon hızları (mg metal/g hücre-dak), adsorpsiyon denge değerleri (mg metal iyonu/g hücre)_d, adsorpsiyon verimleri veya dengede metal alma etkinlikleri [(mg metal iyonu/g hücre)_d/(mg metal iyonu/l çözelti)_{t=0}], ayrıca kolon verileri de toplam adsorplanan metal miktarları (mg adsorplanan metal), adsorpsiyon verimleri (mg adsorplanan metal/mg beslenen metal), etkin ve atıl kolon kapasiteleri cinsinden hesaplanmıştır.

Bu amaçla öncelikle ekmek mayası türü olan *S. cerevisiae*, ticari bir ekmek mayasından alınarak, saf halde ve bol miktarda üretilmiştir. *S. cerevisiae*'nın optimum üreme koşulları için pH = 4.5, sıcaklık 25°C ve başlangıç substrat derişimi 20 g/l olarak saptanmıştır. *S. cerevisiae*'nın üreme kinetiği Monod Eşitliği ile ifade edilebilmektedir ve *S. cerevisiae* için bu ifadeden hesaplanan maksimum özgül üreme hızı ve doygun substrat derişimi sırasıyla 0.183 sa⁻¹ ve 5.098 g/l olarak bulunmuştur.

Kesikli sistemde, sıcak alkali işleme tabi tutulmuş *S. cerevisiae* ile Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda alkali işleme tabi tutulmamış *S. cerevisiae* ile karşılaştırıldığında belirgin bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ise, alkali işlem esnasında maya hücrelerinin ürerken besin ortamlarından aldığı mineraller ve iz metallerin desorbe edilerek, adsorpsiyon için aktif merkezlerin oluşturulmasıdır. Bu sonuç dikkate alınarak Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının *S. cerevisiae*'ya adsorpsiyonunda sıcak alkali işleme tabi tutulmuş maya hücreleri kullanılmıştır.

Kesikli karıştırmalı kapta *S. cerevisiae*'ya Ni(II)adsorpsiyonu için optimum pH aralığı 4.0-5.0 bulunurken, Fe(III) adsorpsiyonu için pH aralığı 1.5-2.0 olarak saptanmıştır. Genellikle pH 1.0 ve 2.0'de ortamda çok miktarda bulunan H₃O⁺

iyonlarıyla yarışa girdiği ve adsorpsiyonu engelleyici etki yaptığı bilinmektedir. Bu açıklama Fe(III)'ün optimum pH değeri için çelişen bir nokta gibi görünse de bu olay daha çok hücre yüzeyinde metal ile etkileşen fonksiyonel gruplar ve adsorpsiyon mekanizmasında etkilidir.

Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Başlangıç metal iyonu derişimi artıkça, itici güç artığından adsorpsiyon hızları artar. Artış yüzeyin doygunluk derişimine ulaşmasına kadar devam eder. Bu derişim değerinden sonra aşırı metal derişimi inhibisyon etkisi yapacağından ağır metallerin adsorpsiyonunda azalma görülür. Ni(II) adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin 100 mg/l'ye, Fe(III) iyonunun adsorpsiyonunda ise 35 mg/l'ye kadar artması ile adsorpsiyon hızları artmaktadır. Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının maksimum adsorpsiyon hızları sırasıyla 100 mg/l'de $13.54 \text{ mg g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ ve 35 mg/l'de $7.95 \text{ mg g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ 'dir. Her iki metal iyonun adsorpsiyonunda başlangıç metal iyon derişimi artıkça adsorplanan metal miktarı artarken dengede metal alma etkinlikleri azalmaktadır. En yüksek dengede metal alma etkinlikleri Ni(II) ve Fe(III) iyonları için sırasıyla 25 mg/l metal iyonu derişimlerinde % 27.67 ve % 30.53 olarak bulunmuştur.

Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda mikroorganizma derişiminin etkisi incelenmiştir. Mikroorganizma derişimi arttırıldıkça, adsorplanan metal miktarı artarken dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı azalır. Bu durum, yüksek mikroorganizma konsantrasyonlarında, topaklaşmanın oluşmasından dolayı etkin adsorpsiyon alanlarının azalmasıyla açıklanabilir. Düşük mikroorganizma derişimlerinde ise hücreler arası uzaklık fazla olduğundan, hücre yüzeyindeki aktif alan tamamen kullanılır. Adsorpsiyon dengesine bağlı olarak sürücü güç artığından yüksek metal adsorplama kapasitesine, düşük mikroorganizma konsantrasyonlarında ve yüksek metal iyonu derişimlerinde ulaşılabilir.

Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının, adsorpsiyon izotermlerine uyumu incelendiğinde, Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu, hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilebilirken, Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sadece Langmuir

adsorpsiyon izotermine uyum gösterdiği bulunmuştur. Lagmuir adsorpsiyon eşitliğinin doğrusallaştırılması ile elde edilen maksimum Q^0 ve K sabitleri Ni(II) ve Fe(III) iyonları için sırasıyla 65.48 mg g^{-1} ve 26.48 mg g^{-1} , 0.0067 ve 0.023 l mg^{-1} dir. Q^0 değeri, adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları ile tek tabaka haline geldiğindeki doymuş haldeki adsorpsiyon kapasitesini başka bir deyişle q_d değerinin maksimum olduğu değeri göstermektedir. K değerinin büyük olması ise bağlanmanın kuvvetli olduğunu gösterir. Buna göre *S. cerevisiae*'ya Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda *S. cerevisiae*'nın Ni(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi daha yüksektir.

Çalışmaların ikinci aşamasında, dolgulu kolon reaktörde Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde elde edilen optimum koşullarda incelenmiştir. Ca-aljinat ve Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu pH=1.5, T=25°C ve 100 mg/l giriş metal iyonu derişiminde incelendiğinde, Fe(III) iyonlarının adsorplanmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise aljinat çözeltilerinin viskozitesinin, pH 4-10 aralığındaki pH değerlerinden etkilenmemesi, pH 4'ün altında ise serbest asit çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak viskozitenin artma eğilimi göstermesidir. Fe(III) iyonları, pH 1.5'dan yüksek pH değerlerinde Fe(OH)_3 şeklinde çöktüğünden yüksek pH değerlerinde çalışılamamaktadır.

Dolgulu kolon reaktörde akış hızının etkisini incelemek için $1.35\text{-}12 \text{ ml dak}^{-1}$ arasında dört değişik akış hızında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorbent madde ile kolona beslenen metal çözeltisi arasındaki temas süresi kısaldıkça biyosorbent kısa bir süre içinde fazla miktarda metal ile temas etmekte, ancak kolondan geçen çözelti partiküller içine difüzlenme fırsatı bulamadan ve metalle biyosorbent arasında adsorpsiyon dengesi kurulamadan kolonu terk etmektedir. Adsorbent madde, maksimum adsorplama kapasitesini kullanamaz ve kolon atıl kapasite ile çalışır. Düşük akış hızlarında adsorplanan metal miktarı artmakta, biyosorbentin metalle doymuş hale gelme süresi uzamaktadır. Yapılan çalışmalarda, dolgulu kolonda Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum akış hızı 3 ml/dak olarak saptanmıştır.

Dolgulu kolonda giriş metal iyonu derişiminin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisini incelemek üzere 50-150 mg/l giriş metal iyonu derişimlerinde deneyler yapılmıştır. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, giriş metal iyonu derişiminin artmasıyla adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Yüksek giriş metal iyonu derişimlerinde, kolona beslenen metal miktarı artığından biyosorbent başlangıçta hızlı olarak metali adsorplar ve bunun sonucu olarak da metalle daha kısa sürede doygun hale gelir.

Dolgulu kolonda Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonunda istenilen arıtım için C/Co oranı 0.6 olarak seçildiğinde, 3 ml/dak akış hızında ve 75 mg/l metal iyonu derişiminde kolona beslenen metal iyonunun % 50.83'ü artırılabilir.

Atık su arıtım proseslerinde, mikroorganizmaların adsorpladığı metalin tamamının geri kazanılması, hem de mikroorganizmanın tekrar tekrar kullanılabilirliğinin sağlanması açısından desorbsiyon oldukça önemli işlemdir. Bu amaçla, Ni(II) iyonları ile doygun hale gelmiş mikroorganizmalardan desorbsiyon çalışmaları yapılmıştır. Desorbsiyon çözeltisi olarak, sentetik metal çözeltisi ile aynı anyonu içeren HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. Desorbsiyon işlemi adsorpsiyon prosesine göre daha hızlı ve daha kısa sürede derişik metal çözeltileri elde edilebilmektedir.

Biyolojik olmayan sorbentle biyolojik sorbentin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak için dolgulu kolonda aktif karbonla Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda biyolojik sorbent olan tutuklanmış maya hücreleri ile Ni(II) adsorpsiyonunun kapasitesinin daha fazla olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, *S. cerevisiae* ile Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek arıtım verimliliği elde etmek için dolgulu kolon reaktör tercih edilmelidir. Dolgulu kolon reaktörde ise kolonun işletim zamanından daha fazla sürede işletilmesi, düşük arıtım verimliliğinde ve atıl kolon kapasitesinde çalışılmasına neden olmaktadır. Bu yüzden, kolonda yüksek arıtım verimliliğinde çalışabilmek için kolon işletimi işletim zamanında kesilmeli, metalle doygun hale gelmiş biyosorbent uygun bir elüsyonla desorbe edilmeli ve yeni bir işletim serisine geçilmelidir. *S. cerevisiae* ile Fe(III)

iyonlarının adsorpsiyonunu dolgulu kolon reaktörde gerçekleştirebilmek için tutuklama ajanı olarak farklı maddeler denenmelidir.

Endüstriyel atık su arıtımında, dolgulu kolon reaktörlerin ve tutuklanmış mikroorganizmaların kullanılması yüksek adsorpsiyon verimliliği, adsorpsiyon ve desorbsiyon işlemlerinin sürekli yapılabilmesi ve çıkış akımında ayırma proseslerinin olmaması gibi avantajlar sağladığında oldukça yaygın olarak kullanılabilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Açıkel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., 1996, Bakır(II) ve Krom(VI) İkili İyon Karışımlarını İçeren Atık Suların Yeşil Alglerden *C. vulgaris*'e Adsorpsiyonunun İncelenmesi, İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İTÜ, İstanbul, 2. Cilt, 954-960.
- Aksu, Z., 1988, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z., Kutsal, T., 1990, A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *Chlorella vulgaris*, Environ. Technol., 11, 979-987.
- Aksu, Z., Sağ, Y., Kutsal, T., 1990, A comparative study of the adsorption of chromium(VI) ions to *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, Environ. Technol., 11, 33-44.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1992, The biosorption of copper(II) by *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, Environ. Technol., 13, 579-586.
- Avery, S. and Tobin, J.M., 1992, Mechanisms of Strontium uptake by laboratory and brewing strains of *Saccharomyces cerevisiae*, Applied and Environmental Microbiology, December, 3883-3889.
- Brady, D. And Duncan, J.R., 1994, Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 4, 149-154.
- Bellot, J.C., Condoret, J.S. 1993, Modelling of liquid chromatography equilibria, Process Biochemistry, 28, 365-376.
- Clark, W.J., Viessman, W. and Hanmer, M.J., 1971, Water Supply and Pollution Control, International Textbook Company, 2nd ed., 285-566.
- Cheetham, P.S.J. and et. al., 1979, Physical studies on cell immobilization using calcium alginate gels, Biotechnol. and Bioeng., 41, 775-760.
- Chibata, I., Tosa, T. and et.al., 1972, Fermentation Technology Today, Proc. Int., Ferment., 4, 383.
- Chin-Pin, H., Chin-Pao, H. and Allen, L.M., 1990, The Removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*, Wat. Res., 24 (4), 433-439.

- Crist, H.R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M., 1981, Nature of bonding between metallic ions and algal cell wall, *Environ. Science and Technol.*, 15(10), 1212-1217.
- Crist, H.R., Oberholser, K., Schwartz, D., Marzoff, J., Ryder, D., 1988, Interactions of metals and protons with algae, *Environ. Science and Technol.*, Vol., 22 (7), 755-760.
- D.S.İ., 1980, Metal Kaplama Sanayi Atık Suları, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, KI-703.
- Furusaki, S. and Seki, M., 1992, Use and Engineering Aspects of Immobilized Cells in Biotechnology, *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 46, 161-182.
- Eckenfelder, W.W., 1966, *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw Hill, USA, 100-118.
- Eğretli, G., 1995, Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Tutuklanmış *C.vulgaris*'e Biyosorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Gurnham, C.F., 1965, *Industrial Waste Water Control*, Academic Press, 168-199, USA, 221-285, 339-357.
- Gemenier, P., 1993, *Enzyme Engineering*, Ellis Horwood, N.Y, 49-58, 158-211.
- Harward, D.O. and Trapnel, B.M.W., 1964, *Chemisorption*, Butter Worths, 2nd Edition, USA, 60-260.
- Hassler, J.W., 1974, *Purification With Activated Carbon*, Chemical Publishing Co., USA, 390 p.
- Humphrey, A. G., and Millis, N. F., 1973, *Adsorption, Biochemical Engineering*, 2nd ed. , Academic Press, Tokyo, 434 p.
- Kargı, F., 1993, Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü., Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 234, İzmir.
- Macaskie, L.E. and Dean, A.C.R., 1989, Microbiol metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals, metal uptake by immobilized cell and application to the detoxification of liquid wastes, in *Biological Waste Treatment*, Alan, R.Liss Inc., 159-210.
- Metcalf, L. And Eddy, H.P., 1991, *Waste Water Engineering*, 3 rd Ed., Mc Graw Hill, N.Y, 48-126.

- Norberg, A. and Perrson, H., 1984, Accumulation of heavy metal ions by *Zoogloea ramigera*, Biotech. and Bioeng., 26, 239-245.
- Norton, S. and D'Amore, T., 1994, Physiological effects of yeasts cell immobilization applications for brewing, Enzyme Microb. Technol., 16, 365-375.
- Özbelge, T., 1992, Endüstriyel Atık Su Arıtımı (Atık Su Özellikleri ve Analizleri) (Editörler; A. Tanyolaç, S. Çelebi), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 1-12, 29.
- Özer, D., 1991, Atık Sulardaki Ağır Metallerin Yeşil Alglerden *Cladophora crispata*'ya Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., 51-129.
- Patterson, J.W., 1977, Waste Water Treatment, Science Publishers Inc., U.S.A., 43-55, 59-67, 69-81.
- Pekin, B., 1983, Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji), 2. Kitap, E.Ü. Kim. Fak. Yayınları 4., İzmir, 409.
- Peppler, H.J., Periman, D., 1979, Microbial Technology, 2nd Ed., Academic Press Inc., Vol. II., 434-436.
- Rosevear, A., 1984, Immobilized Biocatalysts, J. Chem. Tech. Biotechnol., 34B, 127-150.
- Ross, S. and Olivier, J.P., 1964, On Physical Adsorption, Interscience Publishers, U.S.A.
- Sağ, Y., 1992, Endüstriyel Atık Su Arıtımı (Metal Endüstrisi) (Editörler: A. Tanyolaç, S. Çelebi), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 308-326.
- Sağ, Y., 1993, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Sağ, Y., 1995, Ağır metal iyonlarının küf mantarı *Rhizopus arrhizus*'a karşılaştırmalı Biyosorpsiyonunun kesikli karıştırmalı ve dolgulu kolon reaktörde incelenmesi, 95.01.010.014 nolu H.Ü. Araştırma Projesi, Ankara.

- Sağ, Y. ve Kutsal, T., 1995, Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics, The Chemical Engineering Journal, 60, 181-188.
- Sağ, Y. ve Kutsal, T., 1995, Copper(II) and nickel(II) adsorption by *Rhizopus arrhizus* in batch stirred reactors in series, The Chemical Engineering Journal, 58, 265-273.
- Sağ, Y ve Kutsal, T., 1996, Krom(VI), Demir(II) ve Bakır(II) İyonlarının İkili Metal Karışımlarından *R. arrhizus*'a Seçimli Biyosorpsiyonu, İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İTÜ, İstanbul, 2. Cilt, 868-873.
- Sandell, E.B., 1961, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd ed., Interscience Publishers, USA., 388-409, 437-469, 522-553.
- Satterfield, C.N., 1980, Heterogenous Catalysis in Practise, Mc Graw Hill, USA, 34-41.
- Shuler, M.L. and Kargi, F., 1992, Bioprocess Engineering, Prentice Hall, USA.
- Shumate, S.E., Standberg, G.W., McWhirter, D.A., Parrott, J.R. and Bagacki, G.M., 1980, Separation of heavy metals from aqueous solutions using biosorbents-Development of contacting devices for uranium removal, Biotech and Bioeng Symp., No:10, 27-34.
- Snell, F.D., and Snell, C.T., 1959, Colorimetric Methods of Analysis, 3rd ed. Vol. 2, D. Van Nostrand Company, Canada, 1-46, 78-139, 279-337.
- Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988, Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı19919.
- Ting, Y.P., Lawson, F., and Prince, J.G., 1989, Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*; Part 1. Individual ion species, Biotech. and Bioeng., 34, 990-999.
- Ting, Y.P., Lawson, F., and Prince, J.G., 1991, Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*; limultion situation, Biotech. and Bioeng., 37, 583-604.
- Treybal, R.E., 1980, Mass transfer operations: McGraw Hill, Kogakusha Ltd, Tokyo.
- Tosa, T., Mori, T. and et. al., 1966, Enzmology, 31, 214.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium., Biotech. and Bioeng, 23, 583-604.

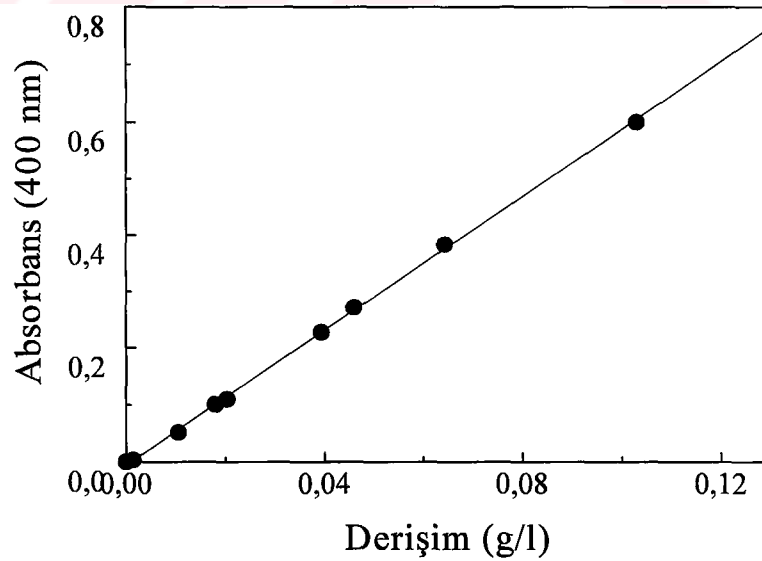
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1982, The Mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, Biotech. and Bioeng, 24, 385.
- Uslu, O., Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları 1, 331-333, 336, Ankara.
- Volesky, B., Zajic, J.E. and Knetting, E., 1970, Properties and products of algae, Proceedings Symposium on the Culture of Algae, 1969, J.E. Zajic (Ed.), Prenum Press, USA, 49-79.
- Warren, C., 1971, Biology and Water Pollution Control, W. B. Saunders Company, USA, 349-352.
- Weber, JR., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, USA, 640 p.
- Zajic, J.E., 1971, Water Pollution, Marcel Dekker Inc, USA, 1-2, 389.

EK-1

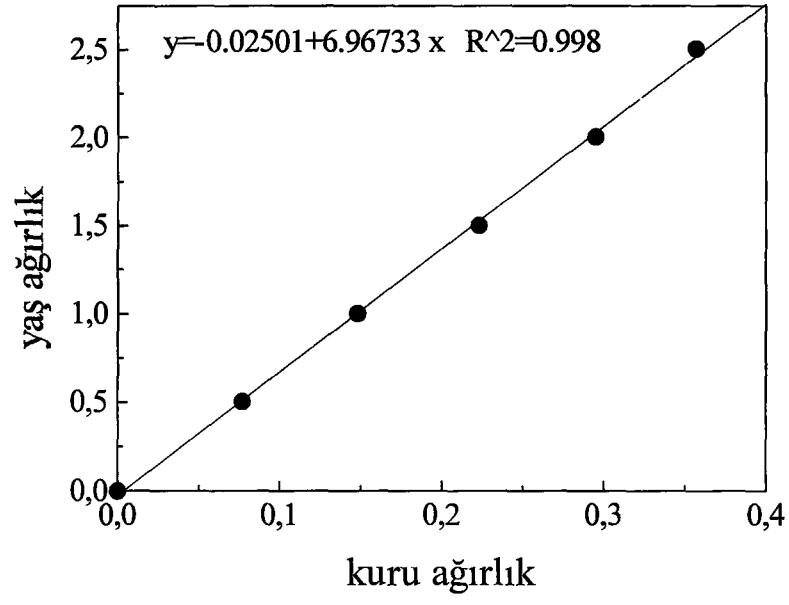
Mikroorganizma Derişiminin Tayini

Mikroorganizma derişimi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bunun için öncelikle 1 g/l'ye kadar farklı derişimlerde mikroorganizma içeren çözeltilerin, uygun dalga boyu olarak seçilen 400 nm'de absorbanlarının okunmasıyla yaş mikroorganizma çalışma doğrusu oluşturulmuştur (Şekil E.1.).

Verilerin değerlendirilmesinde kuru mikroorganizma ağırlığı kullanıldığından, yaş ve kuru ağırlık arasındaki ilişkiyi belirlemek gerekmektedir. Bunun için mikroorganizma, sıvı ortamda üretilip santrifüjlenerek ayrılmış, ayrılan mikroorganizmalar değişik ağırlıklarda tartılarak 50°C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve tekrar tartılarak kuru ağırlıkları saptanmıştır. Kuru ağırlığa karşı yaş mikroorganizma ağırlığı grafiğe geçirilerek *S. cerevisiae* mayası için kuru mikroorganizma çalışma doğrusu elde edilmiştir (Şekil E.2).



Şekil E.1. *S. cerevisiae*'nın çalışma doğrusu

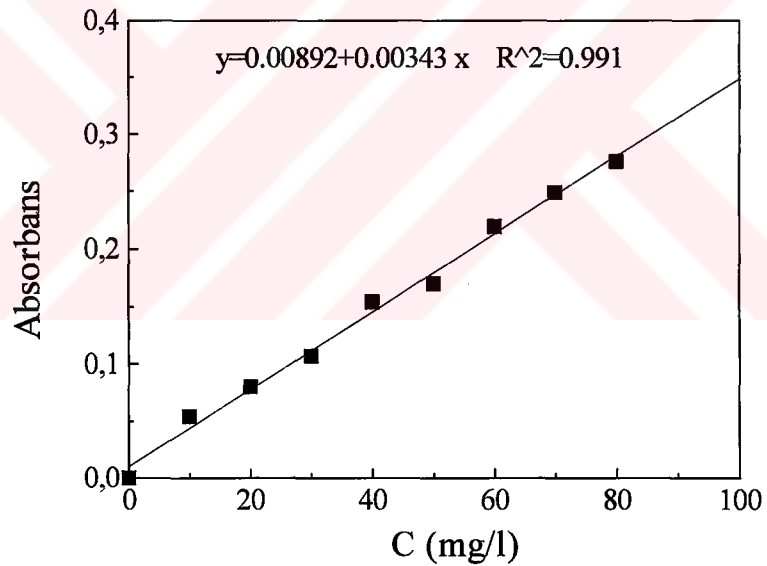


Şekil E.2. *S. cerevisiae* için kuru mikroorganizma çalışma doğrusu

EK-2

Nikel(II) İyon Derişiminin Tayini

Adsorpsiyon ortamındaki serbest Ni(II) derişimi nikelin sodyum dietilditiyokarbamatla yaptığı sarı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak tayin edilir. Hazırlanmış örnekten 1 ml alınır sırasıyla 20 ml 1.5 N NH₃ ve 1 ml %1'lik sodyum dietilditiyokarbamat eklenir, 25 ml'ye seyreltilir. Spektrofotometrede 400 nm'de absorbans okunur ve çalışma doğrusundan metal derişimine geçirilir (Şekil E.3.) (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).

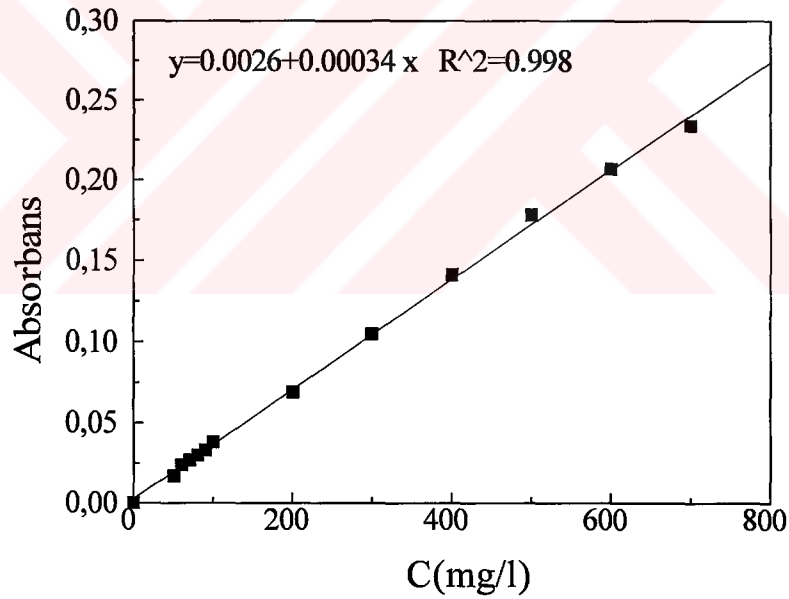


Şekil E.3. Ni(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK-3

Demir(III) İyon Derişiminin Tayini

Bu analiz yöntemi 10-600 mg/l derişim aralığında iyi sonuç vermektedir. Analiz ortamına 1 ml % 10'luk sodyum salisilat eklendiğinde pembe bir renk elde edilir. Daha sonra % 3'lük amonyum asetat çözeltisinden 10 ml eklenir ve renk sarıya dönüşür. 10 ml 1:1'lik asetik asit çözeltisi eklendiğinde ise renk tekrar pembeye döner. Analiz ortamına ulaşıldığında son pH değeri 2.5-2.8 arasında değişir. Daha sonra analiz yapılacak çözeltiler 100 ml'ye seyreltilir ve 530 nm'de absorbans okunarak, çalışma doğrusundan metal derişimine geçilir. Kompleks yaklaşık bir saat kararlılığını korur (Şekil E.4.) (Sağ, 1993).

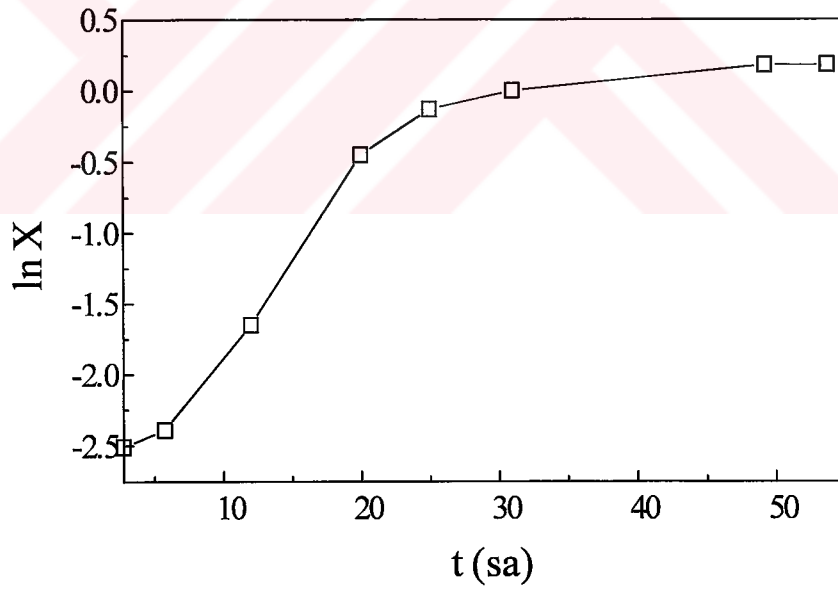


Şekil E.4. Fe(III) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK-4

Kesikli Karıştırılmalı Kapta Mikroorganizmanın Özgül Üreme Hızının Hesaplanması

Kesikli karıştırılmalı kapta, üstel üreme bölgesinde mikroorganizmanın özgül üreme hızı, Eşitlik 3.5’de verilmiştir. Bu eşitlikten yararlanarak, üstel üreme bölgesindeki özgül üreme hızı μ ’nün hesaplanabilmesi için t ’ye karşı $\ln X$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve en uygun noktalardan geçen doğrunun eğimi hesaplanmıştır. Örnek olarak, $T=30^{\circ}\text{C}$ ve 4.5 pH’da üretilen *S. cerevisiae* için elde edilen grafik Şekil E.5.’de verilmiştir. Bu grafikten yararlanılarak, μ değeri 0.117 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır.

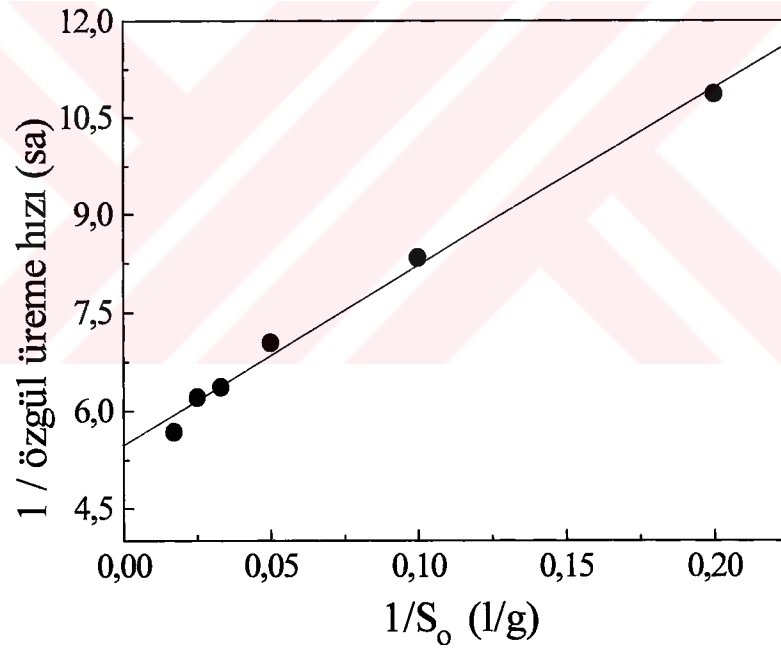


Şekil E.5. Mikroorganizma derişiminin zamanla değışimi.

EK-5

Monod Sabitlerinin Hesaplanması

Maya hücrelerinin üreme kinetiği Monod eşitliği ile tanımlanabilmektedir. Monod eşitliği, Eşitlik 3.7’de verilmiştir. Monod eşitliğinin doğrusallaştırılması ile $1/S_0$ karşı $1/\mu$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile eğimden maksimum özgül üreme hızı, kesim noktasından da substrat doygunluk derişimi bulunmaktadır. Şekil E.6.’dan *S. cerevisiae* için μ_m 0.183 sa^{-1} ve K_S 5.098 g/l olarak hesaplanmıştır.



Şekil E.6. *S. cerevisiae* hücre için $1/\mu$ değerlerinin $1/S_0$ değerleriyle değişimi (pH=4.5 ve T=25°C)

EK-6

Dolgu Kolon Reaktör İçin Örnek Hesaplamalar

1. Adsorpsiyon Hızlarının Hesaplanması

Dolgu kolon reaktörde yapılan çalışmalarda adsorpsiyon hızını hesaplamak için $r = (C_i - C)F/W$ eşitliği kullanılmıştır. Kolonda kullanılan adsorbent maddenin ağırlığı 30 g'dır. Örnek olarak, Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile 3 ml/dak akış hızında ve 75 mg/l derişimindeki Ni(II)'nin adsorpsiyonu için 90.dak'da adsorpsiyon hızının hesaplanması şu şekilde yapılmıştır:

Veriler:

$$C_i = 75 \text{ mg/l}$$

$$C = 34.67 \text{ mg/l}$$

$$F = 3 \text{ ml/dak}$$

$$W = 30 \text{ g yaş hücre}$$

$$r = ((75 - 34.67) \text{ mg Ni(II)/l}) (3 \text{ ml/dak}) (1 \text{ l/1000 ml}) (60 \text{ dak/1 sa}) / (30 \text{ g yaş hücre})$$

$$r = 0.242 \text{ mg Ni(II)/ g yaş hücre-sa}$$

2. Etkin ve Atıl Kolon Kapasitelerinin Hesaplanması

Dolgu kolon reaktörde etkin kolon kapasitesi, adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın işletim zamanına kadar olan kısmının integrasyonunun bu süre içinde kolondan geçirilmiş olan toplam metal miktarına yüzde oranının alınması ile hesaplanmıştır. Atıl kolon kapasitesi ise kolonun istenen arıtım verimliliğinin altında çalıştığı işletim sürelerinde adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın bu sürede kolondan geçirilen toplam metal miktarına yüzde olarak oranlanması ile hesaplanmıştır. Örnek olarak, 75 ppm Ni(II) derişiminde ve 3 ml/dak akış hızında Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* için etkin ve atıl kolon kapasitelerinin hesaplamaları şu şekilde yapılmıştır:

75 ppm Ni(II) derişiminde ve 3 ml/dak akış hızında Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* için arıtım verimliliği, C/C_0 0.6 olarak seçildiğinde kolonun işletim zamanı 270 dak olarak saptanmıştır. Şekil E.7.'den 270. dak'ya kadar olan süre içinde adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan 9193.95 mg-dak/l olarak, 270. dak'dan adsorpsiyon prosesinin sonuna kadar olan sürede adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan ise 11053.45 mg-dak/l olarak hesaplanmıştır. Etkin ve atıl kolon kapasitelerinin hesaplamaları şu şekilde yapılmıştır:

Etkin kolon kapasitesi:

$$q_t = (9193.95 \text{ mg-dak/l}) (3 \text{ ml/dak}) (1 \text{ l}/1000 \text{ ml}) = 27.58 \text{ mg}$$

$$C_t = (66.99 \text{ mg/l}) (3 \text{ ml/dak}) (270 \text{ dak}) (1 \text{ l}/1000 \text{ ml}) = 54.26 \text{ mg}$$

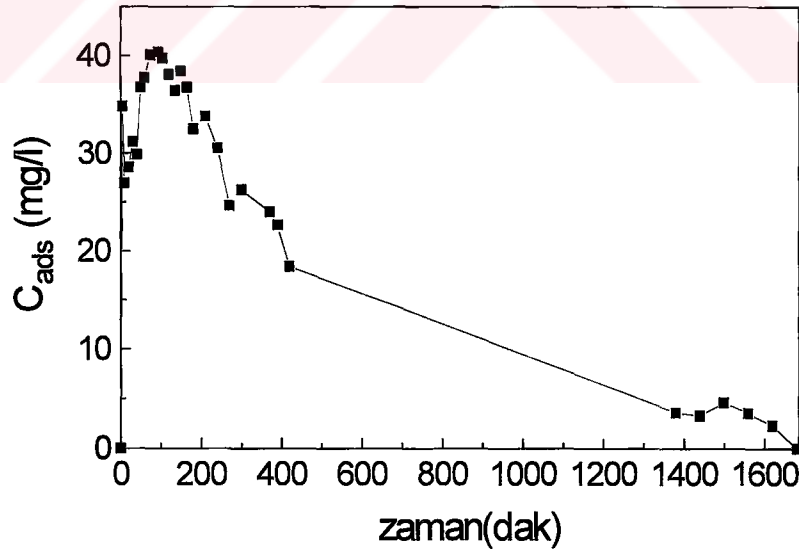
$$\text{etkin kolon kapasitesi} = (27.58 \text{ mg} / 54.26 \text{ mg}) 100 = \% 50.83$$

Atıl kolon kapasitesi:

$$q_t = (11053.45 \text{ mg-dak/l}) (3 \text{ ml/dak}) (1 \text{ l}/1000 \text{ ml}) = 33.16 \text{ mg}$$

$$C_t = (66.99 \text{ mg/l}) (3 \text{ ml/dak}) (1680-270 \text{ dak}) (1 \text{ l}/1000 \text{ ml}) = 283.37 \text{ mg}$$

$$\text{atıl kolon kapasitesi} = 100 - (33.16 \text{ mg} / 283.37 \text{ mg}) (100) = \% 88.30$$



Şekil E.7. Ca-aljinatta tutuklanmış *S. cerevisiae* ile Ni(II) adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon eğrisi (pH=5.0, C=75 mg/l, Q=3 ml/dak ve $W_{\text{biyosorbent}}=30 \text{ g hücre}$)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülten (ÖZÇAYAN) KAHRAMAN

Doğum Yeri : Karabük

Doğum Yılı : 1972

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1986-1989 Karabük Demir-Çelik Lisesi.

Lisans 1989-1994 Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi:

1995- Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.