

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

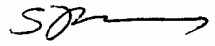
**MODİFİYE EDİLMİŞ KİLLERLE AĞIR METALLERİN
UZAKLAŞTIRILMASI**

Kimyager Mehtap DUMAN PARLAK

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA



Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Filiz İMER

Yrd. Doç. Dr. Yasemin KALPAKLI



İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ağır Metaller ve Etkileri	3
2.1.1 Ağır Metallerin Yayılması	3
2.1.2 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	6
2.1.3 Bakır ve Kadmiyum' un Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri	9
2.1.3.1 Bakır	9
2.1.3.2 Kadmiyum	10
2.1.4 Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	11
2.1.4.1 Geleneksel Yöntemler	11
2.2 Adsorpsiyon	13
2.2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	15
2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon	15
2.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	15
2.2.1.3 Elektrostatik Adsorpsiyon	15
2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	16
2.2.2.1 Çözeltinin pH Değerinin Etkisi	16
2.2.2.2 Karıştırma Süresinin Etkisi	16
2.2.2.3 Çözelti Derişiminin Etkisi	16
2.2.2.4 Adsorban Türü ve Miktarının Etkisi	16
2.2.3 Adsorpsiyon İzotermi	17
2.2.3.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	18
2.2.3.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	19
2.2.4 Ağır Metal İçeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Adsorbanlar	20
2.2.4.1 Kitosan	20
2.2.4.2 Zeolitler	20
2.2.4.3 Kil	20
2.2.4.4 Çürümüş Bitki Turbası	20
2.2.4.5 Kömür	21

2.2.4.6	Endüstriyel Atıklar.....	21
2.2.4.7	Tarımsal Atıklar.....	22
2.2.4.8	Aktif Karbon.....	23
2.3	Killer.....	23
2.3.1	Kil Minerallerinin Kullanım Alanları.....	24
2.3.2	Bentonit (Montmorillonit) Kilinin Yapısı.....	24
2.3.3	Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	25
2.4	Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	25
2.4.1	Birlikte Çöktürme.....	27
2.4.2	Solvent Ekstraksiyonu.....	27
2.4.3	Elektrolitik Zenginleştirme.....	28
2.4.4	Katı Faz Ekstraksiyonu.....	28
2.5	Biyosorpsiyon.....	29
2.5.1	Biyosorpsiyon Mekanizması.....	29
2.5.2	Biyosorpsiyonda İmmobilizasyonun Önemi.....	32
2.5.3	Mikroorganizmaların Biyosorban Olarak Kullanılması.....	34
2.5.4	Beyaz Çürükçül Funguslar.....	35
2.6	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	38
2.6.1	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	39
2.6.1.1	Işık Kaynakları.....	39
2.6.1.1.1	Oyuk Katot Lambaları.....	39
2.6.1.1.2	Elektrotsuz-Boşalım Lambaları.....	40
2.6.1.2	Atomlaştırıcılar.....	41
2.6.1.2.1	Alevli Atomlaştırıcılar.....	41
2.6.1.2.2	Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	43
2.6.1.3	Monokromatör.....	44
2.6.1.4	Dedektör.....	44
2.6.2	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler.....	44
2.6.2.1	Kimyasal Girişimler.....	45
2.6.2.2	Fiziksel Girişimler.....	45
2.6.2.3	İyonlaşma Girişimi.....	45
2.6.2.4	Spektral Girişimler.....	46
2.6.2.5	Zemin Girişimi.....	46
3.	KAYNAK ÖZETLERİ.....	49
4.	DENEYSEL KISIM.....	53
4.1	Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler.....	53
4.1.1	Kullanılan Cihazlar.....	53
4.1.2	Kullanılan Kimyasallar Maddeler.....	53
4.1.3	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	53
4.1.4	Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	55
4.2	Bentonit.....	55
4.3	Mikroorganizmanın Hazırlanması.....	56
4.4	Mikroorganizmanın Bentonit İle İmmobilizasyonu.....	56

4.5	Deneyisel Çalışma Yöntemi	57
4.6	Tayin Yöntemi	57
4.6.1	Bakır ve Kadmiyum için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile Hazırlanan Standart Ölçü Eğrileri	58
4.7	Bentonit Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorplanmasına Etki Eden Faktörler.....	59
4.7.1	pH' ın Etkisi.....	59
4.7.2	Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	62
4.7.3	Adsorban Miktarının Etkisi	65
4.7.4	Karıştırma Süresinin Etkisi.....	68
4.7.5	Kinetik Çalışma	71
4.7.6	Yabancı İyon Etkisi	74
4.8	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> ile İmmobilize Edilmiş Bentonit Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler	76
4.8.1	pH' ın Etkisi.....	76
4.8.2	Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	79
4.8.3	Adsorban Miktarının Etkisi	82
4.8.4	Kinetik Çalışma	85
4.8.5	Akış Hızının Etkisi	90
4.8.6	Geri Kazanım İçin Uygun Elüentin Seçimi	93
4.8.7	Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi	96
4.8.8	Zenginleştirme Faktörü Tayini	98
4.8.9	Kolon Kapasitesi.....	100
4.8.10	Yabancı İyon Etkisi	103
4.8.11	Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği.....	105
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA	110
5.1	pH' ın Etkisi.....	110
5.2	Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	111
5.3	Adsorban Miktarının Etkisi	112
5.4	Karıştırma Süresinin Etkisi.....	112
5.5	Kinetik çalışmalar	112
5.6	İzoterm Analizleri	113
5.7	Akış Hızının Etkisi	114
5.8	Geri Kazanım İçin Uygun Elüentin Seçimi	114
5.9	Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi	115
5.10	Kolon Kapasitesi.....	115
5.11	Yabancı İyon Etkisi	115
5.12	Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği.....	116
	KAYNAKLAR.....	117
	ÖZGEÇMİŞ.....	124

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir sabiti (Adsorpsiyon izotermi)
°C	Santigrat derece
C _e	Çözünmüş maddenin denge konsantrasyonu (Adsorpsiyon izotermi)
C _M	Zenginleştirme sonrası T' nin derişimi (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
cm	Santimetre
C _T	Zenginleştirme sonrası T' nin derişimi (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
E _j	Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı (Boltzmann eşitliği)
g	Gram
J	Joule
k	Boltzmann sabiti (Boltzmann eşitliği)
K	Kelvin
K _f	Adsorplayıcı bağ kuvveti ile ilişkili sabit (Adsorpsiyon izotermi)
K _{T/M}	Zenginleştirme katsayısı (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
M	Çözünmüş maddenin denge konsantrasyonu (Adsorpsiyon izotermi)
M	Molar
M	Matriks (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
N _o	Temel düzeydeki atom sayısı (Boltzmann eşitliği)
N	Birim hacimdeki tanecik sayısı (Işın saçılması)
ng	Nanogram
N _j	Uyarılmış atom sayısı (Boltzmann eşitliği)
nm	Nanometre
P _o	İstatistiksel faktörler (Boltzmann eşitliği)
P _j	İstatistiksel faktörler (Boltzmann eşitliği)
Q _o	Langmuir sabiti (Adsorpsiyon izotermi)
Q _o	Numunede bulunan analiz elementinin miktarı (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
Q	Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)
Q _e	Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (Adsorpsiyon izotermi)
Q _T	Numunedeki T' nin derişimi (Ayrırma ve zenginleştirme yöntemleri)

Q_M	Numunedeki M' nin derişimi (Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri)
R	Geri kazanım
R_L	Langmuir ayırma faktörü (Adsorpsiyon izotermi)
T	Sıcaklık
T	Söz konusu eser elementi gösteren indisler (Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri)
v	Parçacık hacmi (Işın saçılması)
X	Çözeltinin dengedeki konsantrasyonu ile başlangıç konsantrasyonu arasındaki fark (Adsorpsiyon izotermi)
τ	Saçılan ışının şiddeti (Işın saçılması)
μL	Mikrolitre
λ	Işık dalga boyu (Işın saçılması)

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
APDC	Amonyak pirolidinditiyokarbamat
DDTC	Dietilditiyokarbamat
EDTA	Etilendiamin Tetra Asetik Asit
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi	5
Şekil 2.2	Ağır metallerin insan vücudunda etki mekanizması.....	8
Şekil 2.3	Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.....	13
Şekil 2.4	Kohezyon-Adhezyon kuvvetlerinin kesişim yüzeyindeki etkileri.....	14
Şekil 2.5	Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki	18
Şekil 2.6	Atık su arıtımında kullanılan adsorbanların pazar fiyatları	22
Şekil 2.7	Biyosorpsiyon mekanizması (a) Hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Metal alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış	32
Şekil 2.8	İmmobilizasyon teknikleri	34
Şekil 2.9	Atomik absorpsiyon cihazının genel şeması.....	39
Şekil 2.10	Oyuk katot lamba	40
Şekil 2.11	Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler	42
Şekil 2.12	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	43
Şekil 4.1	AAS ile hazırlanan bakır standart ölçü eğrisi	58
Şekil 4.2	AAS ile hazırlanan kadmiyum standart ölçü eğrisi	58
Şekil 4.3	pH değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	60
Şekil 4.4	pH değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	61
Şekil 4.5	Konsantrasyon değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	63
Şekil 4.6	Konsantrasyon değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	64
Şekil 4.7	Adsorban miktarı değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği	66
Şekil 4.8	Adsorban miktarı değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği	67
Şekil 4.9	Karıştırma süresi değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği	69
Şekil 4.10	Karıştırma süresi değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği	70
Şekil 4.11	Cu metaline ait kinetik çalışma grafiği	72
Şekil 4.12	Cd metaline ait kinetik çalışma grafiği	73
Şekil 4.15	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada pH değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	77
Şekil 4.16	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada pH değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	78
Şekil 4.17	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada konsantrasyon değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	80
Şekil 4.18	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada konsantrasyon değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	81

Şekil 4.19	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada adsorban miktarı değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği	83
Şekil 4.20	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada adsorban miktarı değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği	84
Şekil 4.21	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği	86
Şekil 4.22	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği	87
Şekil 4.23	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) ve Cd(II) metalleri için Freundlich izotermi.....	88
Şekil 4.24	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) ve Cd(II) metalleri için Langmuir izotermi	88
Şekil 4.25	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada akış hızı değerlerine karşı Cu metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	91
Şekil 4.26	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada akış hızı değerlerine karşı Cd metalinin % uzaklaştırma grafiği.....	92
Şekil 4.27	Çözeltideki Cu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği	101
Şekil 4.28	Çözeltideki Cd miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği	102
Şekil 4.29	Çevrim sayısına karşı Cu metalinin % geri kazanım grafiği	107
Şekil 4.30	Çevrim sayısına karşı Cd metalinin % geri kazanım grafiği	109

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Temel endüstrilerden atılan metal türleri	5
Çizelge 2.2	Bazı metaller için doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g).....	21
Çizelge 2.3	Endüstriyel atıkların adsorpsiyon kapasiteleri.	22
Çizelge 2.4	Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri.	23
Çizelge 2.5	Beyaz Çürükçül Fungusların Metal Biyosorpsiyonunda Kullanımı.....	36
Çizelge 2.6	Alevlerin özellikleri	42
Çizelge 4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
Çizelge 4.2	Doğal bentonitin kimyasal analizi	56
Çizelge 4.3	Cu metalinin bentonit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi	60
Çizelge 4.4	Cd metalinin bentonit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi	61
Çizelge 4.5	Cu metalinin bentonit üzerine tutunmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	63
Çizelge 4.6	Cd metalinin bentonit üzerine tutunmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	64
Çizelge 4.7	Cu metalinin bentonit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi.....	66
Çizelge 4.8	Cd metalinin bentonit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi.....	67
Çizelge 4.9	Cu metalinin bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi	69
Çizelge 4.10	Cd metalinin bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi	70
Çizelge 4.11	Cu metaline ait kinetik çalışma sonuçları	72
Çizelge 4.12	Cd metaline ait kinetik çalışma sonuçları	73
Çizelge 4.13	Adsorban olarak bentonit kullanılan çalışmada Cu metali için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri	75
Çizelge 4.14	Adsorban olarak bentonit kullanılan çalışmada Cd metali için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri	75
Çizelge 4.15	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu metalinin biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi	77
Çizelge 4.16	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd metalinin biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi	78
Çizelge 4.17	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu metalinin biyosorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	80
Çizelge 4.18	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd metalinin biyosorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	81

Çizelge 4.19	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu metalinin biyosorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	83
Çizelge 4.20	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd metalinin biyosorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	84
Çizelge 4.21	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu metaline ait değerler.....	86
Çizelge 4.22	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cd metaline ait değerler.....	87
Çizelge 4.23	Cu(II) ve Cd(II) metallerin biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorpsiyonundaki Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	89
Çizelge 4.24	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu metalinin biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	91
Çizelge 4.25	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd metalinin biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	92
Çizelge 4.26	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorplanmış Cu metalinin geri kazanımına elüent cinsi ve elüent hacminin etkisi	94
Çizelge 4.27	Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorplanmış Cd metalinin geri kazanımına elüent cinsi ve elüent hacminin etkisi	95
Çizelge 4.28	Cu metali için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri	97
Çizelge 4.29	Cd metali için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri	97
Çizelge 4.30	Cu ve Cd metalleri için zenginleştirme faktörü değerleri.....	99
Çizelge 4.31	Cu metaline ait kapasite çalışması sonuçları	101
Çizelge 4.32	Cd metaline ait kapasite çalışması sonuçları	102
Çizelge 4.33	Cu metali için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri.....	104
Çizelge 4.34	Cd metali için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri.....	104
Çizelge 4.35	Kolonun tekrar kullanılabilirliği çalışmasına ait Cu metalinin geri kazanım değerleri	106
Çizelge 4.36	Kolonun tekrar kullanılabilirliği çalışmasına ait Cd metalinin geri kazanım değerleri	108

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve desteği ile beni yönlendiren sayın danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sevgi Kocaoba'ya,

Mikroorganizma temininde desteğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Münevver Arısoy' a,

Yıldız Teknik Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarları'ndaki çalışmalarım sırasında arkadaşlık ve destekleri ile bana yardımcı olan Nuray Kumbasar'a ve Arş. Gör. Şule Dinç'e,

Tüm hayatım boyunca her türlü desteğinden dolayı sevgili aileme,

ve sevgili eşime,

En içten dileklerimle teşekkür ederim.

ÖZET

Su kirliliğinin kontrolünde en önemli konulardan biri, çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizma üzerinde ciddi toksik etkiye sahip olan ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasıdır. Toksik etkiye sahip ağır metalleri çevreden giderebilmek için yeni ve alternatif teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Mikroorganizmaların biyosorban olarak kullanılması diğer yöntemlere kıyasla yüksek geri kazanım, ekonomik avantajlar, basitlik ve çevresel koruma açısından daha iyi alternatif bir yöntemdir.

Bu çalışma kesikli yöntem ve kolon yöntemi kullanılarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit üzerine biyosorpsiyonunu baz almaktadır. pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri kesikli yöntemle; akış hızı, elüent cinsi, elüent hacmi, girişim iyonları, zenginleştirme faktörü, kapasite miktarı ve kolonun yeniden kullanılabilirliği gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi ise kolon yöntemiyle çalışılarak araştırılmıştır.

Sonuç olarak bentonitin adsorban olarak kullanıldığı çalışmada optimum konsantrasyon değeri 10 mg/L, optimum pH değeri 4,5, optimum karıştırma zamanı 30 dakika, ve optimum adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit adsorban olarak kullanıldığında optimum pH değeri 5, optimum adsorban miktarı 0,2 g, optimum akış hızı 2,5 mL/dak. olarak bulunmuştur. Elüent olarak 1M HCl çözeltisinden 10 mL kullanılarak Cu ve Cd metalleri için % 99-100 geri kazanım elde edilmiştir. Bentonit ile immobilize edilmiş *Phanerochaete chrysosporium* tarafından Cu ve Cd metallerinin uzaklaştırılma yüzdeleri % 93 ve % 92 bulunurken, bentonit tarafından uzaklaştırılma yüzdeleri % 70 - 71 ve % 74 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonitin Cu ve Cd metallerinin uzaklaştırılmasında ve geri kazanımında iyi bir performansa sahip olduğunu gösteriyor.

Anahtar kelimeler: Cu(II), Cd(II), *Phanerochaete chrysosporium*, Önzenginleştirme, Bentonit, Biyosorpsiyon, İmmobilizasyon, AAS.

ABSTRACT

Removal of heavy metal ions that cause serious toxic effects on living organism even at very low concentration, from wastewater is one of the most important subject in water pollution control. There is a need to develop innovative and alternative technologies that can remove toxic heavy metal pollutants from environment. The microorganisms as biosorbent for metals has become a good alternative to the other methods as regards higher recovery, economical advantages, simplicity and environmental protection.

This study is based on the biosorption of copper(II) and cadmium(II) ions on bentonite with immobilized *Phanerochaete chrysosporium* using column and batch-type methods. Effects of factors such as pH, concentration, amount of adsorbent, stirring time on adsorption were investigated using batch-type method and other parameters such as flow rate, elution solution, interfering ions, column reuse, capacity, preconcentration factor were studied in column.

As a result, optimum conditions of the study in which bentonite used as adsorbent were found to be a concentration of 10 mg/L, pH of 4.5, stirring time of 30 minutes and 0.2 g of bentonite. On the other hand, optimum conditions of the study in which immobilized bentonite used as adsorbent were found to be pH of 5, 0.2 g of bentonite with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, flow rate of 2.5 mg/L. Recoveries of Cu and Cd were 99 - 100 %, 1M, 10 mL HCl solution used as eluant. Removal values of Cu and Cd were 93 % and 92 % respectively with immobilized bentonite, whereas, removal of Cu and Cd were 70-71 % and 74 % respectively with bentonite. The results obtained show that bentonite with immobilized bentonite performed well for the removal and recovery of Cu and Cd.

Key words: Cu(II), Cd(II), *Phanerochaete chrysosporium*, Preconcentration, Bentonite, Biosorption, Immobilization, AAS.

1. GİRİŞ

Hızlı artan dünya nüfusu, sağlıksız kentleşme, plansız ve bilinçsiz endüstrileşme, belirli süreçlerde ortaya çıkan savaşlar ve ulusların bunlara hazırlık amacıyla yaptığı askeri tatbikatlar, nükleer denemeler, birim alana düşen verimi arttırmak amacıyla kullanılan tarım ilaçları, yapay gübreler ve deterjan gibi kolay ve rahat yaşamı sağlayan kimyasal maddeler giderek çevreyi kirletmeye başlamakta, bunun sonucu olarak da büyük oranda kirlenen hava, su ve toprak, canlılar için zararlı boyutlara ulaşmakta, yaşamı etkileyen ve çeşitli hastalıklara neden olan belli başlı tehlike kaynakları durumuna gelmektedir. Bu kirlenmenin önemli sebeplerinden birisi de ağır metallerdir. Ağır metaller, sulara doğal kaynaklardan ve insan faaliyetleri sonucunda karışıp, sularda ve canlılarda önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu kapsamda ağır metal içeren sanayi ve kent atıkları su yardımıyla daha uzak noktalardaki büyük su ortamlarına verilmektedir. Denizlere taşınan ağır metaller en fazla dip sedimentinde, suda asılı partiküllerde ve canlılarda yoğunlaşmaktadır. Özellikle, besin zinciri yoluyla artan oranlarda canlılarda birikmekte ve insana kadar ulaşan süreçte zararlı olmaktadır.

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, asidik ve canlılar için oldukça ciddi tehlike potansiyeline sahip inorganik karakterli sulardır. Bu karakterdeki atıksuların arıtımında kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, ve solvent ekstraksiyonu gibi metotlar kullanılmaktadır. Ancak bu metotların yüksek işletim maliyetleri ve zehirli ikincil atıklar gibi dezavantajları ağır metal gideriminde alternatif ve yenilikçi teknikleri gerektirmektedir. Bu amaçla yapılan araştırmalar özellikle alg, bakteri, mantar ve maya gibi biyolojik materyaller üzerine yoğunlaşmıştır.

Mikroorganizmaların geniş ve uygun yüzeyleri çözeltiden ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyetine sahiptir. Bu yüzden biyosorpsiyon konvansiyonel metotlara nazaran dikkate değer avantajlara sahiptir. Bu proses kimyasal çamur üretmediği gibi yüksek seçiciliğe sahiptir ve işletimi daha kolaydır. Bunun yanı sıra büyük debilerde düşük kirletici konsantrasyonu içeren atıksuların arıtımında maliyet açısından önemli üstünlükler sağlar.

Canlı ve cansız mikro organizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmadığı, ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerde çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeple cansız mikroorganizmaların metal adsorpsiyonunda kullanımı

düşünölmüş, cansız biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda metali adsorpladığı görölmüşür.

Hemen hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonları dolayısıyla ağır metalleri adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasındaki etkileşimin sonucudur. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerleri sentezleyerek çözeltideki metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler, iyonları bağlamak için fonksiyonel grupları ve peptid bağlarını da tercih edebilirler.

Bu çalışmada bentonit ve *Phanerochaete chrysosporium* fungusu ile immobilize edilmiş bentonit adsorban olarak kullanılarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi ve eser konsantrasyonda bulundukları analiz örneklerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller ve Etkileri

2.1.1 Ağır Metallerin Yayılması

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunmaktadır [1].

Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır. Ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ilk olarak Japonya’da ortaya çıkmıştır.

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedir. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır.

Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, eksoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler ([1]; Karabulut vd., 2000).

Hava, su ve toprak, doğal kaynaklar ve teknolojik nedenlerde metallerle kirlenebilir. Metaller çevrede jeolojik ve biyolojik devirlerle dağılıma uğrarlar. Dağılım ve taşınma sonucu metallerin emisyonu uğradıkları yerlerden çok uzaklarda da birikmesiyle çevredeki konsantrasyonları artar (Grönland buzullarında kurşun konsantrasyonunun daha önceki yıllara göre 200 defa artması bu yeniden dağılım ve taşınmayı gösterir).

Ağır metallerin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına ulaşması, endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atıklar içerisinde yer alan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri metal kaplamacılık, kömür, metal madenciliği, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atıksularında bulunmaktadır ([1]; Wieder vd., 1990; Al-Asheh vd., 1999). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak bünyesinde bulunan ağır metallerin çözünmesi

gerçekleşmektedir. Böylece çözünen ağır metaller ırmak, göl ve yeraltı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır. Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı derecede seyrelmiş olurlar ve kısmen karbonat, sülfat, sülfürleri halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çökerler, dolayısıyla bu bölgede toplanırlar. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı oluşu bu bölgede ağır metal derişiminin sürekli olarak artışına neden olmaktadır.

Mineral yataklarından geçen sular, buralardaki metalleri çözerek zararlı hale getirmektedir. Örneğin Kütahya Emet'deki yeraltı sularının arsenikle kirlenmesi.

Çevre kirlenmesi sonucu metaller biyolojik birikme ile besin zincirine geçebilir. Denizler, göller, akarsular insan aktiviteleri (endüstriyel atıkları gibi) sonucu metallerle kirlenir. Metaller biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır. Ayrıca bazıları çevrede lipofil özellik kazanarak su, bitki ve hayvanlarda birikirler. Böylece besin zinciri ile insanlara ulaşılır (Japonya'da Minamata bölgesinde cıva birikmesi olan balıkların yenmesi ile görülen zehirlenme olayı).

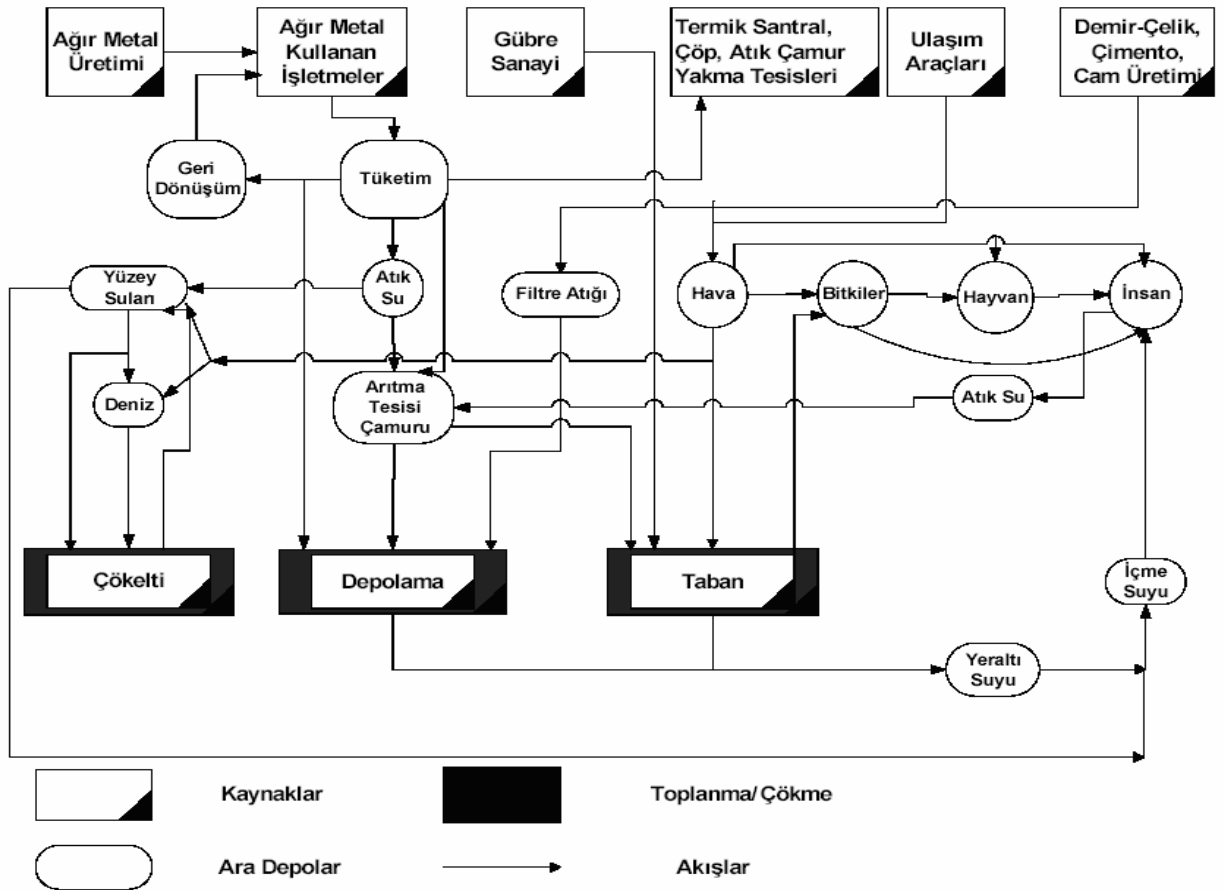
Metalden yapılmış veya metal bileşikleri içeren besin kaplarından metaller besinlere geçebilir. Endüstride metallerin işlenmesi ve teknolojik işlemleri sırasında metallere doğrudan maruz kalma ile pek çok mesleksel zehirlenme olabilir (Kronik kurşun, cıva, kadmiyum zehirlenmesi gibi). Endüstride metal zehirlenmeleri başlıca solunum yolu ile olmaktadır. Ancak talyum, kurşun, nikel, arsenik ve berilyum gibi metallerin deri yolu ile de absorpsiyonları önemlidir.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri yer almaktadır [1]. Genel olarak endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 2.1’de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1 Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi

2.1.2 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Yirminci yüzyılda pek çok bilimsel gelişme yaşanmıştır. Bunlardan en önemli olanı sanayileşme alanında meydana gelen gelişmelerdir. Diğer taraftan özellikle kimya alanındaki gelişmeler ilerleyen yıllarda ciddi çevre problemlerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Endüstri devriminin ardından başlayan çevre kirliliği özellikle II. Dünya Savaşı'nın ardından tüm dünyaya yayılmıştır.

Son 50 yıldaki teknolojik gelişmeler yaşam koşullarını eskisine göre daha çok kolaylaştırmasının yanı sıra, çevre kirliliğinde büyük bir artışa sebep olmuştur. Şehir havası otomobil egsozlarından çıkan ksilen ve toluen tarafından, içme suyu sistemleri uçucu organik maddeler tarafından, kırsal alanlar pestisidler ve herbisidler tarafından, ormanlar ve balıkçılık alanları kükürt ve azot emisyonları tarafından kirletilmektedir. Minamata Körfezi, Çernobil ve Bhopal gibi büyük çevre felaketleri halkın ve hükümetlerin çevre konusuna eğilmelerini hızlandırmıştır. Sadece ABD'de sanayi kuruluşları her yıl 300 milyon tondan fazla tehlikeli atık üretmektedirler ki bu da kişi başına 1 ton atık demektir. Yine ABD'de 500.000'den fazla doğal alan tehlikeli atıklar nedeniyle kullanılamaz duruma gelmiştir.

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Civa-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, musluk suyu, yiyecek prosesleri, kimyasal tortu ve kişisel bakım ürünleri (kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu, sabun, vb.) her gün kullandıklarımızdan sadece birkaçıdır.

Son yıllarda artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Piller, motorlarda, elektronik cihazlarda, saatlerde, kameralarda, hesap makinelerinde, işitme aletlerinde, kablosuz telefonlarda, oyuncaklarda vb. yerlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Diğer önemli bir tehdit unsuru da akülerdir.

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre;

1) Yaşamsal olan

2) Yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar.

1) Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metallerin biyolojik reaksiyonlara katılmalarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin; bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez

parçasıdır.

2) Yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır.

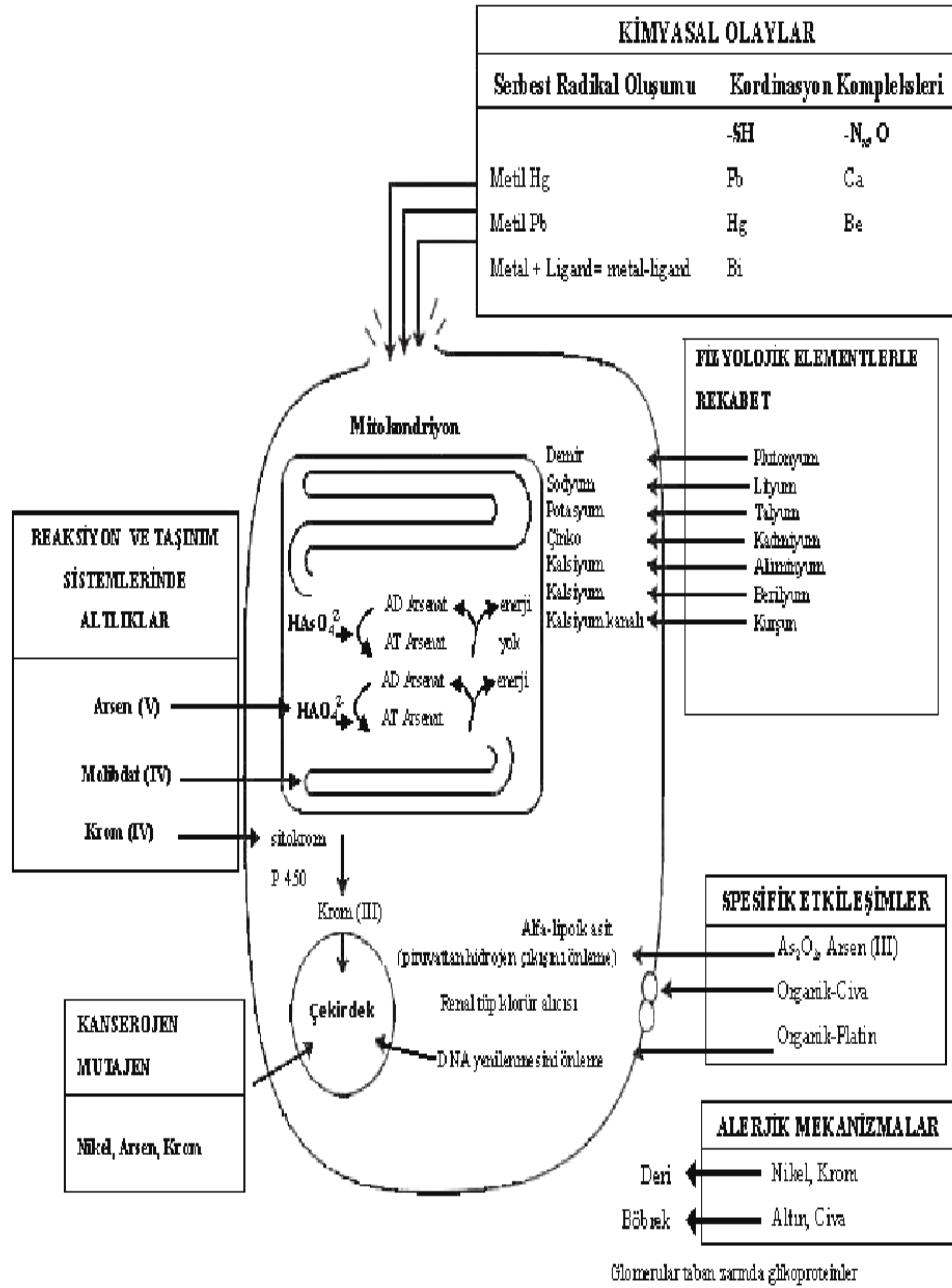
Ağır metaller biyolojik olarak birikirler ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp, ağır metallerin fazlası toksik etkiye neden olmaktadır. Solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar.

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları;

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Alerjen olarak etki edenler,
- Spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür.

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter (sinirsel iletimi sağlayan maddeler) üretimi ve kullanımını ile muhtelif hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışlarını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Toksik metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri, boşaltım sistemidir. Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır.

Ağır metaller kanın asitlik oranını arttıırırlar. Vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çeker. Bu da zaman içinde osteoporozu arttırır.



Şekil 2.2 Ağır metallerin insan vücudunda etki mekanizması

2.1.3 Bakır ve Kadmiyum’ un Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri

2.1.3.1 Bakır

Atom Numarası	:	29
Atom Ağırlığı	:	63,546 g/mol
Yoğunluğu	:	8,920 g/mL
Erime Noktası	:	1084,62 °C (1357,77 K)
Kaynama Noktası	:	2927 °C (3200 K)
Molar Hacmi	:	7,11 mL/mol
Özgül Isı	:	0,38 Jg ⁻¹ K ⁻¹

Bakırın, endüstride önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği sayesinde elektrik santralleri ve elektrik devrelerinin üretilmesinde, çekilebilme ve dövülebilme özelliğinin bulunmasından dolayı süs eşyası ve sanat eserlerinin yapımında, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle borular, vanalar ve basınçlı sistemlerde bakır kullanımı oldukça yaygın bir hale gelmiştir (Özaşık-Üçer, 2002; Çay, 2003). Bakır; bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik iletkenlerinde, oto radyotörlerinde, elektrolitik kaplamada, mühimmatlarda ve bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca el sanatlarının yapımında da bakır yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bakırın canlılar üzerindeki etkisi kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için organizmada temel yapı bileşeni görevi üstlenebilmektedir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır (Özaşık-Üçer, 2002; [1]; Spanos vd., 1995). Örneğin % 1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve bağcılıkta fungusit olarak kullanılır.

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksik etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açar. 10 g bakır sülfat ya da 15 g bakır hidrokarbonat öldürücü olabilir. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler endüstriyel atıkların ya da bakır sülfatın ağızdan alınımıyla ağır tablolar gözlenmekte ve bazen ölümle sonuçlanmaktadır. Oral akut zehirlenmelerde bakırın toksik etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vücut ısısının oldukça azalmasının görülmesiyle şekillenir.

Hastanelerde kapı kolları ve insan elinin sıkça temas ettiği bölgelerde bakır alaşımlardan imal edilen malzemeler kullanılmakta ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenmektedir. Bununla birlikte bakırın vücutta aşırı derecede birikmesi mide ve bağırsak ağrılarına, karaciğer rahatsızlıklarına ve anemiye neden olmaktadır (Brown vd., 2000). Yine aşırı miktardaki bakır, gözlerde bozukluklara, deride tahrişe, iltihaplanma ve kaşıntılara neden olur. Ayrıca, yapılan bir araştırmada bakır içeren sprey kokusuna maruz kalan kişilerde akciğer kanseri görülme riskinin fazla olduğu ortaya çıkmıştır (Karabulut vd., 2000).

2.1.3.2 Kadmiyum

<i>Atom Numarası</i>	:	48
<i>Atom Ağırlığı</i>	:	112,41 g/mol
<i>Yoğunluğu</i>	:	8,65 g/mL
<i>Erime Noktası</i>	:	321,07 °C (594,22 K)
<i>Kaynama Noktası</i>	:	767 °C (1040 K)
<i>Molar Hacmi</i>	:	13,00 mL/mol
<i>Özgül Isı</i>	:	0,23 Jg ⁻¹ K ⁻¹

Kadmiyum elde etmek için başlı başına işlenen bir mineral mevcut değildir, çinko cevherlerinde bulunur. Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Kadmiyum, çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklerle ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır (Gonzalez vd., 1990).

En yaygın kullanımı elektro kaplama alanındadır. Nikel kaplamada deoksit olarak kullanılmaktadır. Hafif lehim ve alüminyum lehimlerinde, kolay eriyebilen alaşım yapımında, oyma proseslerinde, kadmiyum buhar lambalarında, boya, mürekkep ve plastiklerde, fotoelektrik hücrelerde, ultraviyole güneş ışınları fotometresinde ve Ni-Cd pillerinde yaygın olarak kullanılır. Dişçilikte ise toz halinde amalgam olarak (1 Cd : 4 Hg) kullanılır (Budavari vd., 1989). Toplam endüstriyel kadmiyum kullanımının % 90'ını, elektro kaplama, pil, akümülatör ve batarya üretimi, boyar maddeler, plastik stabilizatörler ve maden endüstrisi oluşturur. Geri kalanın % 10'unu ise televizyon tüplerinin üretimi, nükleer reaktörlerin kalkan ve çubuklarının yapımı ve plastik sertleştirici üretiminde kullanılır.

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum

aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır.

Kadmiyum ve tuzlarının ağızdan alınması sonucu tükürük salgısı artışı, tıkanma, kusma, karın ağrısı, anemi, böbrek bozuklukları, ishal ve kabızlık gibi belirtiler ortaya çıkar. Toz ve buharların solunması öksürük, boğaz kuruluğu, nefes darlığı, baş dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, alt solunum yolu enfeksiyonu, bazen akciğer ve hiç idrar yapamama şeklinde belirtilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Kadmiyum etkisiyle, böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku bozulması ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir.

2.1.4 Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

2.1.4.1 Geleneksel Yöntemler

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, işleme, arıtma tesisine kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır ve başlıca dört kısımda incelenebilir [2].

i. İndirgeme-çöktürme yöntemi : Bu yöntemde yüksek değerlikli metal, çökebilen formuna indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle krom içeren atık suların arıtımında kullanılır.

ii. Yükseltgeme-çöktürme yöntemi : Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen formlarına dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma işleminde, havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu işleme kimyasal yükseltgeme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksuların arıtımında kullanılır.

iii. Nötralizasyon-çökeltme yöntemi : Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötralize edilir, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksulardan uzaklaştırılır.

iv. İyon değişimi : Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır.

Yukarıda anlatılan temel ilkelere göre ağır metal gideriminde kullanılan geleneksel yöntemler şöyle sıralanabilir;

- iyon değişimi,
- kimyasal çöktürme (hidroksitler veya sülfidler olarak çöktürme),
- ters osmoz,
- elektrodializ,
- çözücü ekstraksiyonu,
- oksidasyon/redüksiyon,
- sıvı/katı ayrımı (çöktürme veya yüzdürme),
- membran teknolojisi,
- adsorpsiyon (Celeya vd., 2000; Say vd., 2001)

Metalle kirlenen bir atığın arıtım işleminin seçiminde atıkta bulunan metaller ve bu metallerin kimyasal özellikleri önemli rol oynar. Ağır metallerin çevreden giderimi için kullanılan geleneksel metotlar, gerek tesis, gerek ekipman, ve gerekse malzeme açısından genelde pahalı olduklarından ve yan ürün olarak zararlı maddeler oluşturma ihtimalinden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktırlar ayrıca potansiyel olarak risklidirler.

Bu yöntemler içerisinde *iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu* özellikle düşük metal konsantrasyonuna sahip atıksular için pahalı ve yetersiz olmaktadır (Yetis vd., 2000).

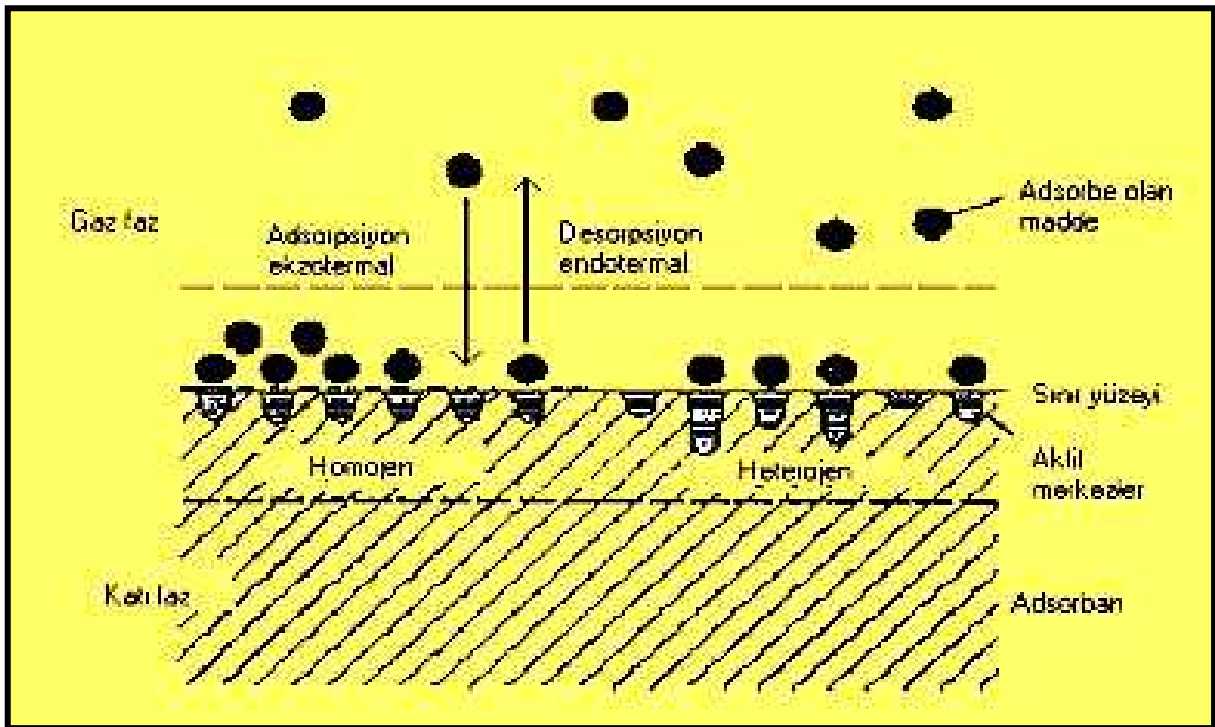
Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir (Zhou vd., 1999).

Çöktürme, oksidasyon/redüksiyon ve sıvı/katı ayrımı prosesleri geleneksel olarak yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu prosesler çamur karışımına, gereği kadar kimyasal eklenmesinin kontrolüne, pH ve redoks kontrol elektrotlarının kullanımına dayanır (Malik, 2004).

Adsorpsiyon yöntemi ile metal giderimi ise, uygun ve etkili bir yöntem olmakla beraber adsorban olarak kullanılan aktif karbonun pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılmamaktadır. Son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyallerin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

2.2 Adsorpsiyon

Gaz, sıvı veya buhar fazındaki moleküllerin katı bir yüzey üzerinde toplanması olayına **adsorpsiyon** denir. Diğer bir deyişle katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara ayrılırsa yüzey alanı o kadar genişler ve dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği o kadar artar. Adsorpsiyon olayında adsorbe eden katı maddeye **adsorban (adsorplayıcı)**, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorplanan (adsorbat)** adı verilir.



Şekil 2.3 Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.

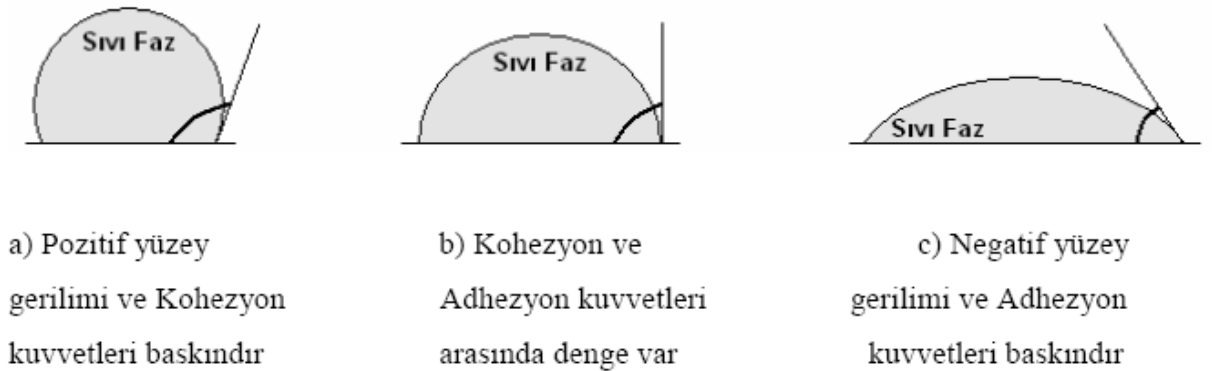
Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir (Özaşık-Üçer, 2002);

- 1) Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin taşınması,
- 2) İyon ya da moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,

3) Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonudur.

Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklı iki olaydır. Adsorpsiyon bir maddenin (gaz, sıvı veya katı) bir katı yüzeyinde tutulması işlemi olurken, absorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, bir maddenin bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının her ikisinin birlikte gerçekleştiği veya birbirinden ayrımının kesin olarak yapılamadığı durumlarda genel bir terim olan sorpsiyon terimi kullanılmaktadır (Sarıkaya, 1993; Kılıç vd., 1996).

Adsorpsiyonda çözelti içindeki madde konsantrasyonu ile adsorplanan madde konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki yoktur. Adsorpsiyon ara yüzeyde veya faz ayrımında etkin olan kuvvetler tarafından yaratılır. Katı-sıvı ara yüzeyinde veya sıvı gaz ara yüzeyinde sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri sıvı yüzeyini küçültmeye çalışırken, iki faz molekülleri arasındaki adhezyon kuvvetleri ise sıvı molekül yüzeyini katı yüzeyi üzerine yaymaya çalışır. Sıvının yüzeyini adhezyon kuvvetine karşı küçültmeye çalışması yüzey gerilimini oluşturur. Katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı her zaman yüzey enerjisini küçültmeye çalışır. Bu da sayısal olarak serbest yüzey enerjisinin azalmasını karşılamaya yetecek kadar işe eşittir, yani yüzey genişlerken sıvı molekülleri arasındaki bağlar kopar ve yeniden iki faz molekülleri arasında oluşur. Böylece yüzey gerilimine karşı bir iş yapılmış olur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Kohezyon-Adhezyon kuvvetlerinin kesişim yüzeyindeki etkileri

Sıvı molekülünün (çözünmüş maddenin) yüzeye yada katı faza geçişi yüzey alanını genişletmek için gereken işin azalmasının sonucudur. Bu azalma ara yüzeydeki çözünmüş madde (adsorbat) konsantrasyon ile orantılıdır. Katı adsorban molekülleri; birbirlerini çekme kuvvetlerinden daha çok çözünmüş madde moleküllerini çekme kuvvetine sahip olduklarından, yüzey gerilimini düşüren çözünmüş madde ara yüzeyde birikir. Bu olay yani çözünmüş maddenin ara yüzeyde birikmesi adsorpsiyondur. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvı

içinde çözünmüş madde iki faz arasındaki yüzeyde adsorplanmaktadır (Weber, 1972).

2.2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon sırasında belli bir ısı açığa çıkmaktadır. Bu ısıya, **adsorpsiyon ısı** adı verilir. Adsorpsiyon olayı ekzotermik bir olay olup, açığa çıkan ısı faz değişim ısısına yakınsa fiziksel adsorpsiyon, reaksiyon ısı büyüklüğünde ise kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılır.

2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Atom, molekül ya da iyon şeklinde adsorplanabilen tanecikler ile bir katı yüzeyi arasında zayıf Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşen bir adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyon denge konumunda gerçekleşmektedir (tersinir). Adsorpsiyon ısı düşük olup, en fazla 10 kkal mol^{-1} seviyesindedir. Adsorpsiyon derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) ya da multimoleküler olabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

2.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin sahip oldukları değerlik kuvvetleri nedeniyle, yüzey üzerinde adsorplanan molekül tabakasıyla bir kimyasal etkileşim oluşturmaktan kaynaklanır. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşumu söz konusudur (Sarıkaya, 1993). Adsorpsiyon ısı $> 10 \text{ kkal mol}^{-1}$ olduğundan yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Ayrıca adsorpsiyon, katının bütün yüzeyinde değil, sadece aktif merkezlerde tutulan tek tabaka şeklinde kendini gösterir. Sıcaklığın fazlaca yükseltildiği durumlarda fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmez olarak gerçekleşmektedir.

2.2.1.3 Elektrostatik Adsorpsiyon

İyon ya da moleküllerin, bir adsorban üzerine elektriksel kuvvetlerin yardımıyla tutunmasına elektrostatik adsorpsiyon denir. İyon değişimi bu sınıfa dahil değildir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Negatif yüklü katı parçacıklar ile pozitif yüklü iyon ya da moleküller arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltıp adsorpsiyon verimliliğini artırır (Sawyer vd., 1978).

2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon çalışmalarında mümkün olan en üst düzeyde verim elde etmek ve elde edilen sonuçların tekrar edilebilir olmasını sağlamak için çözeltinin pH değeri, karıştırma süresi, çözelti derişimi, adsorban türü ve miktarı gibi faktörlerin göz önünde bulundurularak kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir (Özaşık-Üçer, 2002; Çay, 2003).

2.2.2.1 Çözeltinin pH Değerinin Etkisi

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

2.2.2.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gereken zaman dilimi olup, adsorbanla çözeltide bulunan ağır metal iyonlarının temas halinde olduğu zaman dilimini de kapsamaktadır. Deneysel olarak belirlenen bu zaman dilimi 30 dak. ile 24 saat arasında olabilmektedir (Çay, 2003).

2.2.2.3 Çözelti Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimiyle orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı da hızla artar ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Adsorpsiyonun adsorpsiyon kapasitesine ve temas süresine bağlı olarak çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir (Brown vd., 2000).

2.2.2.4 Adsorban Türü ve Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun adsorban seçiminde katı adsorbanın birtakım özellikleri bünyesinde bulundurması gerekmektedir. Bu özellikler adsorban maddenin, ekonomik olarak maliyetinin düşük olması, yüksek yüzey alanına sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, adsorbanın ve adsorplanan maddenin geri kazanımının yüksek olması, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, ağır metal iyonlarını adsorplama yeteneği bilinen karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarca zengin olması, saflık

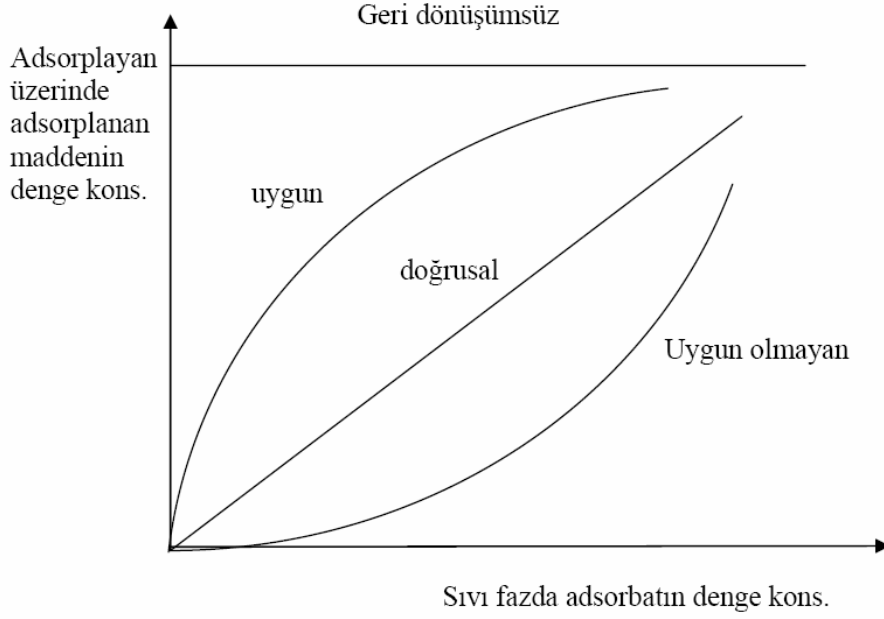
derecesinin yüksek olması şeklinde sıralanabilmektedir (Qadeer vd., 1993).

Kullanılan adsorbanın miktarına paralel olarak metal iyonlarının tutunacağı yüzey alanının büyümesi ve fonksiyonel grupların sayısında artış olması nedeniyle, adsorplanan metal miktarında da artış olması beklenmektedir (Çay, 2003).

2.2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplayan maddenin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorplayan ile adsorplanan maddenin konsantrasyonunu dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen izoterm üç tipte olabilir (Şekil 2.5). Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermidir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir. İzoterm dışbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman adsorpsiyon uygun değıldir ve bu izoterm üçüncü izoterm olarak adlandırılır. Eğer adsorblanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu sıvı fazdaki bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır. Buna ikinci tip izoterm de denir.

Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için bir çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) modelleri proses mühendisliğinde de en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).



Şekil 2.5 Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki

2.2.3.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel sonuçlardan türetilmiş ampirik bir bağıntıdır ve şu şekilde gösterilir (Freundlich, H.M.F., 1906).

$$Q_e = K_f \times C_e^n \quad (\text{lineer olmayan form}) \quad (2.1)$$

Q_e adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (meq/g), C_e ise çözülmüş maddenin denge konsantrasyonudur (meq/L).

Freundlich eşitliği maksimum uzaklaştırılan madde miktarını vermez. K_f ve n sabitleri adsorplayıcı bağ kuvveti ve bağ kuvvetlerinin dağılımıyla ilişkilidir. $n < 1$ olduğunda bağlanma enerjisi artan yüzey konsantrasyonu ile azalır. Bu olay her biri farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey sitelerinin varlığı nedeniyle. Bu farklı yüzey siteleri yüzeyde adsorplanan madde konsantrasyonu arttıkça, en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonra daha zayıf bağlayıcı yerlerde olur. Bundan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalır. $n < 1$ olması, adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu gösterir.

(1) eşitliği, k ve n sabitlerinin kolayca tayin edilebilmesi için lineerize edildiğinde,

$$\log Q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{lineer form}) \quad (2.2)$$

haline gelir. $\log Q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n , kesmesinden K_f parametreleri bulunur.

2.2.3.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

-Yüzey sınırlı sayıda siteler içerir.

-Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.

-Model, yüzeyde çözünmüş madde-adsorban etkileşimi olmadığını kabul eder (Langmuir, 1918; Volesky, 2004).

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{lineer olmayan form}) \quad (2.3)$$

X çözeltinin dengedeki konsantrasyonundan başlangıç konsantrasyonunun çıkartılması ile elde edilir (meq/L), m ise çözünmüş maddenin denge konsantrasyonudur (meq/L).

Bu eşitliğin lineer formu;

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{lineer form}) \quad (2.4)$$

C_e çözelti içerisindeki metalin denge konsantrasyonu, Q_e adsorban üzerinde sorplanan metal miktarı, b ve Q_0 Langmuir sabitleridir.

Lineer Langmuir grafikleri C_e/Q_e ile C_e arasında çizilir. Buradan adsorpsiyon katsayıları elde edilir. Langmuir eşitliği aynı zamanda R_L , ayırma faktörünün bulunmasında da kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad (2.5)$$

C_0 başlangıç konsantrasyonudur. Tercih edilebilir bir adsorpsiyon için R_L , $0 < R_L < 1$ olmalıdır. $R_L > 1$ ise tercih edilmez, $R_L = 1$ lineer ve $R_L = 0$ ise tersinir adsorpsiyonu gösterir.

2.2.4 Ağır Metal İçeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur; fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır (Alyüz vd., 2005).

2.2.4.1 Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

2.2.4.2 Zeolitler

Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış, tetrahedral moleküllerden oluşmuş, doğal kristal aminosilikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bu özellik zeolitleri atık su arıtımında tercih edilir duruma getirmektedir. Ayrıca zeolitlerin piyasa değeri oldukça düşüktür.

2.2.4.3 Kil

Doğal bir adsorban olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olduğu bilinmektedir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur. Bu nedenle özellikle montmorillonit ağırlıklı killerin, sulu çözeltilerdeki metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için pek çok çalışma yapılmıştır.

2.2.4.4 Çürümüş Bitki Turbası

Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri fazladır. Bu nedenle ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Ayrıca maliyeti de oldukça düşüktür.

Ötrofik ve oligotrofik türleri olan bataklık turbasının, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrofik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik maddeler açısından zengindir.

2.2.4.5 Kömür

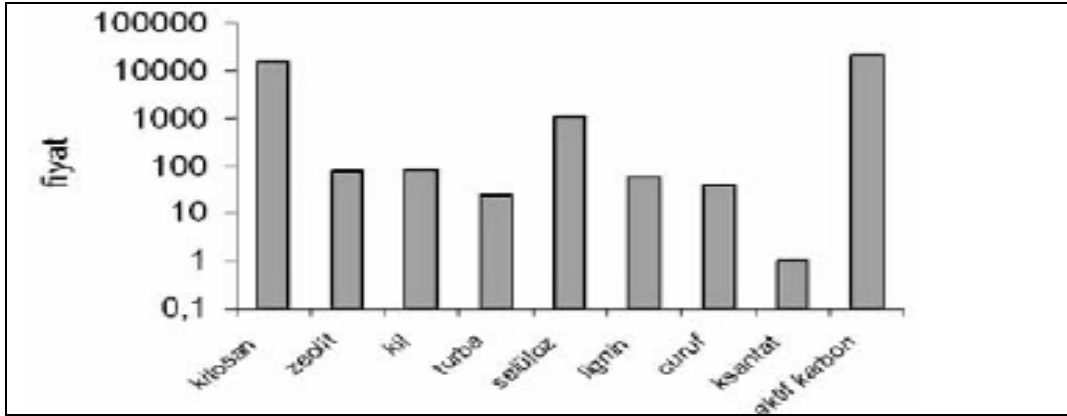
Kömürde doğal bir adsorban olarak birçok araştırmacı tarafından ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Bazı metaller için doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Malzeme	Cd(II)	Pb(II)	Cr(VI)	Hg(II)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cr(III)	Sr(II)
Kitosan	250		273	815	222	164	75		
Klinoptilolit		1,6						0	
Montmorillonit	0,72	0,68							
Kaolin	0,32	0,12					1,25		
Çin kili		0,41							
Wallostonit		1,68							
Toy kaolini		1,41							
İllit		4,29							
Bentonit		20					52,91		32,94
Ötrofik turba					19,56				
Stagnum turbası				132					
Gridih kömürü	0,91								
Kül-kömürü			0,76						
Alüminyum oksit	31	33	11,7						
Demir oksit	72	230							

2.2.4.6 Endüstriyel Atıklar

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorban olarak kullanılabilme özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Şekil 2.6'dan da görüldüğü gibi diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır.



Şekil 2.6 Atık su arıtımında kullanılan adsorbanların pazar fiyatları (Alyüz vd., 2005).

Çizelge 2.3 Endüstriyel atıkların adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) (Alyüz vd., 2005).

Malzeme	Ni(II)	Cu(II)	Pb(II)	Hg(II)	Cr(VI)	Zn(II)	Cd(II)
Kül		1,39		2,82			
Kül-wallostanit					2,92		
Atık çamur		20,97					15,73
Demir(III) hidroksit					0,47		
Lignin			1865			95	
Talaş		13,8					
Aktif kırmızı çamur					1,6		
Uçucu kül					260		

2.2.4.7 Tarımsal Atıklar

Endüstriyel atıkların atıksu arıtımında kullanımı pek çok avantajı beraberinde getirir. Bunlardan en önemlisi atık uzaklaştırılması sorununa getirdiği alternatif çözümdür. “Atığın atıkla giderilmesi” çevreci bir yaklaşım olmakla birlikte endüstriyel atıklardan elde edilen adsorbanların ucuzluğu göz önüne alındığında ekonomik açıdan da kazançlar sağlamaktadır. Çeşitli endüstri dallarının oluşturduğu pek çok atık, atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.4 Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) (Alyüz vd., 2005).

Malzeme	Cr(VI)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
Prinç kabuğu	45,6					
Buğday kavuğu		49,97	39,99	33,81	25,73	19,56
Kakao kabuğu		6,2				
Narenciye kabuğu						158

2.2.4.8 Aktif Karbon

Şekline ve boyutuna göre aktif karbon; toz, granüler, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre farklı kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler kazanır. Atıksu arıtımında her aktif karbon grubunun özel bir uygulama sahası olduğu gibi her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Çeşitli malzemelerden oluşmuş, düşük maliyetli pek çok adsorban olmasına rağmen bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Civa, bakır, kurşun, krom, kadmiyum, nikel ve çinko gibi ağır metallerin gideriminde aktif karbon kullanımıyla ilgili halen pek çok çalışma yapılmaktadır (Alyüz vd., 2005).

2.3 Killer

Toprak sedimentlerinin ve kayaçların koloidal kesrini meydana getiren mineraller killer olarak tanımlanmaktadır. Killer, volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucunda oluşurlar. Killer çeşitli kil minerallerinin bir veya birkaçının karışımı halinde bulunurlar. Kil mineralleri esas itibarıyla alüminyum ve magnezyum hidroksitlerinin silikatlarıdır. Kil mineralleri; tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlar ve lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlar olmak üzere iki halde bulunabilmektedirler. Birinci yapıya örnek olarak kaolinit, montmorillonit, illit, talk, propilit ve vermikülit verilebilirken ikinci yapıya örnek olarak ise sepiolit ve paligorskit örnek olarak verilebilmektedir (Çağlar, 2003). Tabakalı kil mineralleri “T” ve “O” olarak simgelenen tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki tip tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, atom düzlemlerinin birinin, diğerinin üzerine yerleşmesi ile oluşur. Oksijen düzleminin üzerine bir silika düzlemi veya bir alüminyum düzlemi ve bunların üzerine de diğer oksijen düzleminin yerleşmesi ile devam eder.

2.3.1 Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Killerin, ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle endüstride ve eczacılıkta pek çok kullanım alanı mevcuttur. Özellikle kaolinler, smektitler, paligorskit ve sepiolit endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılan başlıca minerallerdir. Döküm sanayinde döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırmaları, petrol arama çalışmalarında sondaj çamurunun yapımında kullanılmaları, gıda endüstrisinde meyve suları ve sıvı yağların ağartılmasında kullanılmaları pek çok kullanım alanından birkaçıdır. Bunlara ilaveten çimentoların dayanım özelliklerini arttırırlar, seramik sanayinde seramik hamurunun plastik özelliklerini geliştirirler, kağıt endüstrisinde kağıt hamurundaki yağ ve reçine gibi maddelerin topaklanmasını engellerler, boyalarda ve mürekkeplerde yayılma yeteneğini geliştirirler. İlaç ve kozmetik sanayinde etki ve dolgu maddesi olarak, tarımda gübre yapımında ve zirai mücadelede taşıyıcı adsorban olarak kullanılırlar. Ayrıca petrol, yağ ve mumlardan (parafinlerden) renklendirici maddelerin uzaklaştırılmasında, benzinden yapışkanların uzaklaştırılmasında ve benzinin renksizleştirilmesinde kullanılmaktadır (Çağlar, 2003; Kuşçu, 2001).

2.3.2 Bentonit (Montmorillonit) Kilinin Yapısı

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup % 80'den fazla montmorillonit içerir. Üç tabakalı (Tetrahedral silika-Oktahedral alümina-Tetrahedral silika) bir kristal yapıya sahip olup şişme özelliği gösterir. Volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozunması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük oranda koloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir.

Feldspatların asidik ortamda bozunmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozunmasından ise bentonitin minerali olan montmorillonit oluşmaktadır. Bentonitler, içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; yüksek şişme özelliğine sahip sodyum Bentonit, Karışık Bentonit (sodyum ve kalsiyumlu) ve düşük şişme kapasiteli kalsiyum Bentonit olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Sahip oldukları doğal özelliklerine bağlı olarak yukarıdaki gibi sınıflandırılan bentonitler, niteliklerini arttırmak için asit, soda, organik ve inorganik bileşikler gibi katkı maddeleri ile iyon değiştirme reaksiyonlarına sokularak "Katkılı Bentonit" veya "Aktif Bentonit" olarak adlandırılır.

2.3.3 Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Spesifik özgül ağırlığı kuru bazda 1,7-2,8 g/mL arasında değişen bentonitlerin öğütülmüş bulk sıkıştırılmış yığın yoğunlukları 0,8-1,1 g/mL' e kadar inmekte, hafif sarı, bej, yeşilimsi veya beyaz renkte olabilmektedirler. Bentonitin su içerisine konduğunda şişmesi ve jelleşme göstermesi suyu absorbe etmesinden kaynaklanmaktadır.

Tetrahedral katmandaki silisyum alüminyum tarafından yer değiştirebilir. Yer değiştirme artı yük eksikliğine neden olur ki bu eksiklik birimler arasına girmiş değişebilir iyonlarla giderilmektedir (Genellikle Na^+ ve Ca^{2+}). Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile tabaka aralarına değişik iyonlar, organik moleküller ve su girerek bentonitlere adsorpsiyon özelliği kazandırır (Güngör, 1981).

2.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Genel olarak eser analiz çalışmalarında üç ayrı ayırma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlar :

- **Makro-Mikro Ayırma** : Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
- **Mikro- Makro Ayırma** : Eser bileşenler katı veya çözölmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır.
- **Mikro- Mikro Ayırma** : Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilmektedir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser analizde daha yaygın kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerine girişimleri (Spektral girişimler gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur.

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin tayin yöntemine sağladığı avantajlar şöyledir;

- i.** Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- ii.** Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılır.

iii. Küçük numune miktarları ile çalışılabildiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

iv. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.

v. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

vi. Seçimlilik artar.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanım verimi, R'dir. Geri kazanım verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır (Bağ, 1998a).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal olan, R değerinin % 100 olmasıdır, fakat pratikte % 99'dan büyük geri kazanım verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise, zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$). Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad (2.7)$$

Burada;

M : Matriks,

T : Söz konusu eser elementi gösteren indisler,

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M' nin derişimi,

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası T ve M' nin derişimi

Eser elementlerin zenginleştirilmesi sırasında kullanılan en yaygın yöntemler aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

2.4.1 Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde metal iyonları bir çöktürücü yardımıyla birlikte çöktürülmekte, çökelti uygun bir çözücüde küçük hacimde çözöldükten sonra, son çözeltideki metal konsantrasyonları AAS, ICP-MS gibi bir enstrümantal yöntemle tayin edilmektedir (Özcan vd., 2001). Birlikte çöktürme vasıtası olarak; hafniyum, alüminyum, demir(III), magnezyum ve indiyum (III) hidroksitleri, kobalt, bakır ve demir (III)'ün pirolidinditiyokarbamatları (APDC), nikel ve çinko-DDTC (diethylthiocarbamate), mangan dioksit, kalsiyum florür gibi birçok toplayıcı veya taşıyıcı bu amaçla kullanılmış ve halen kullanılmaktadır (Tokaloğlu vd., 2001). Birlikte çöktürme yaygın olarak doğal suların analizlerinde kullanılmaktadır (Saracoglu vd., 2002).

2.4.2 Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu basit, hızlı, kolay, matriks etkilerini bertaraf etmesi, örnek ve standartlar için matriks normalizasyonu sağlaması nedeniyle eser metal zenginleştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemde metaller organik bir ligant ile kompleks oluşturarak belirli pH'da uygun bir çözücü ile alınırlar. Bu amaçla kullanılan ligantlar, β -Diketonlar, 8-hidroksi kinolin ve türevleri, oksimler, nitrozo fenoller, ksantatlar, ditiyoller ve ditiyokarbamatlardır.

Solvent ekstraksiyonu tekniği ile eser metallerin zenginleştirilmesi yaygın olarak kullanılmasına rağmen bazı eksik yönleri bulunmaktadır. Bunlar birkaç madde halinde sıralanabilir :

1. Fazların ayrılması tam olarak sağlanmaz.
2. Yüksek hacimlerde çalışmak zordur.
3. Sürekli ekstraksiyon imkânı yoktur (kolon kullanılması gibi).
4. Bazı metal şelatların organik çözücülerdeki dayanıklılığı düşüktür.

2.4.3 Elektrolitik Zenginleştirme

Çeşitli çözeltilerden ağır metallerin elektroliz yöntemleri ile ayrılması eser miktarlar için oldukça uygundur. Elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer bazı deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesine etki eder.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle potansiyel kontrollü elektroliz ve sıyırma yöntemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Bağ, 1998a).

2.4.4 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde adsorban üzerine analit iyonları adsorbe edilir ve daha sonra uygun bir elüat yardımı ile desorbe edilir. Metal belirlemesi bu çözeltide yapılır. Yöntem, adsorbanın çözelti ortamına ilavesi ile (Batch yöntemi) veya adsorbanın bir kolona doldurulması (kolon yöntemi) ile gerçekleştirilir. Katı faz ekstraksiyonunda aktif karbon, Amberlit XAD reçineleri, HP-20 reçinesi, fullorenler, naftalin gibi adsorbanlar çeşitli matrikslerden ağır metal iyonlarının eser miktarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, solvent ekstraksiyonuna kıyasla basit ve hızlı ekstraksiyon sistemi, kolay adapte edilebilen zenginleştirme ve akış enjeksiyon (flow injection) analiz tekniği ile eser metal iyonlarının belirlenebilmesi gibi pek çok avantajlara sahiptir. Yüksek konsantrasyon faktörüne ve büyük hacimlerde çalışılmasına olanak sağlar (Saracoglu vd., 2002).

Ayrıca son yıllarda katı faz ekstraksiyonunda, sepiolit veya silika üzerine immobilize edilmiş mikroorganizmalarda, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5 Biyosorpsiyon

Atıksulardan toksik metallerin arıtımını içeren yeni teknolojiler için araştırmalar dikkati biyosorpsiyona doğru çekmektedir. Biyosorpsiyon, çeşitli biyolojik materyallerin metal bağlama kapasitelerinin belirlenmesini içermektedir. Biyosorpsiyon atıksulardan metabolik olarak veya fizikokimyasal yollarla biyolojik materyallerin ağır metalleri biriktirebilme yeteneği şeklinde tanımlanabilir. Alg, bakteri mantar ve mayalar potansiyel metal biyosorbanlarıdır (Volesky vd., 1986).

Biyosorpsiyonun konvansiyonel yöntemlere göre avantajları :

- Düşük maliyet,
- Yüksek verim,
- Kimyasal ve biyolojik çamur minimizasyonu,
- Ek nütrient ihtiyacının olmayışı,
- Biyosorban rejenerasyonu,
- Metalin geri kazanılabilirliği,

şeklinde sıralanabilmektedir.

Biyosorpsiyon prosesi bir katı faz (adsorban veya biyosorban, biyolojik materyal) ve birçok çözünmüş tür içeren sulu bir faz (çözücü, genellikle su) içermektedir. Adsorbat (adsorbe olan madde) türleri, adsorbanın yüksek seçiciliğine bağlı olarak farklı mekanizmalar yoluyla adsorbanın yüzeyine çekilir ve yüzeye bağlanırlar. Proses adsorbat türlerinin katıya bağlanmış miktarı ile çözeltide kalan kısmı arasında denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorbat için adsorbanın çekicilik derecesi katı ve sıvı fazlar arasındaki dağılımını belirler.

2.5.1 Biyosorpsiyon Mekanizması

Biyosorpsiyon prosesinin mekanizmaları iyon değişimi, koordinasyon, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve mikro çöktürmedir. Bu mekanizmalar, biyokütle metabolik olarak inaktif iken bile meydana gelir. Prosesin gerçekleşmesi için gerek aktif membran taşıyım mekanizmasına ve gerekse metabolik bir enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Proseste fizikokimyasal süreçler baskındır (Guibal vd., 1992).

Bazı biyoküteller ile ağır metal giderimi çalışmalarında, cansız (ısıtılarak, asit/baz veya kimyasal işlemlerle öldürülmüş) veya canlı hücrelerin metal alma kapasiteleri araştırılmış, çoğu kez cansız durumdaki mikroorganizmaların daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin de kirleticilerin hücreye taşınması sırasında engelleyici herhangi bir metabolik olayın gerçekleşmemesi, ölü hücre membranının geçirgenliğinin artması ve mikroorganizmanın ölümünü takiben hücre yüzey özelliklerinin değişmesi olduğu açıklanmıştır.

Isıl işlem ile öldürme, formaldehit, deterjan gibi organik kimyasalların kullanımı, inorganik kimyasalların (NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂) kullanımı gibi mikroorganizma hücrelerini öldüren bazı ön işlemler yapılmaktadır. Bu ön işlemlerin, kurutma ve granül hale getirme işlemlerinin biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür (Tzeos vd., 1981).

Ağır metal giderimi için kullanılacak biyosorbanın özellikle selülozik yapıda olması önerilmektedir. Biyokütlenin metalleri bağlayan bölümü, kimyasal bileşikler içeren biyokütle hücreleridir. Bazı mikrobiyal biyokütellerin metalik iyonlara karşı gösterdiği güçlü biyosorban davranışı, mikroorganizma hücrelerinin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur. Birçok mikroorganizmanın hücre duvarları negatif yüklüdür ve hücre duvarındaki kimyasal fonksiyonel gruplar çözeltideki metal iyonları ile birleşme eğilimi gösterirler. Metali biyokütleyle bağlayan kimyasal gruplar arasında; kitinin asetamido grubu; mantarın polisakkarit yapısı; nükleik asitlerdeki amino ve fosfat grupları; proteinlerdeki amido, amino, karboksil gruplar; polisakkaritlerdeki hidroksiller; alglerdeki polisakkaritler içinde bulunan karboksil ve sülfatlar yer alır.

Mikroorganizmalarla metal adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur : (Şekil 2.7)

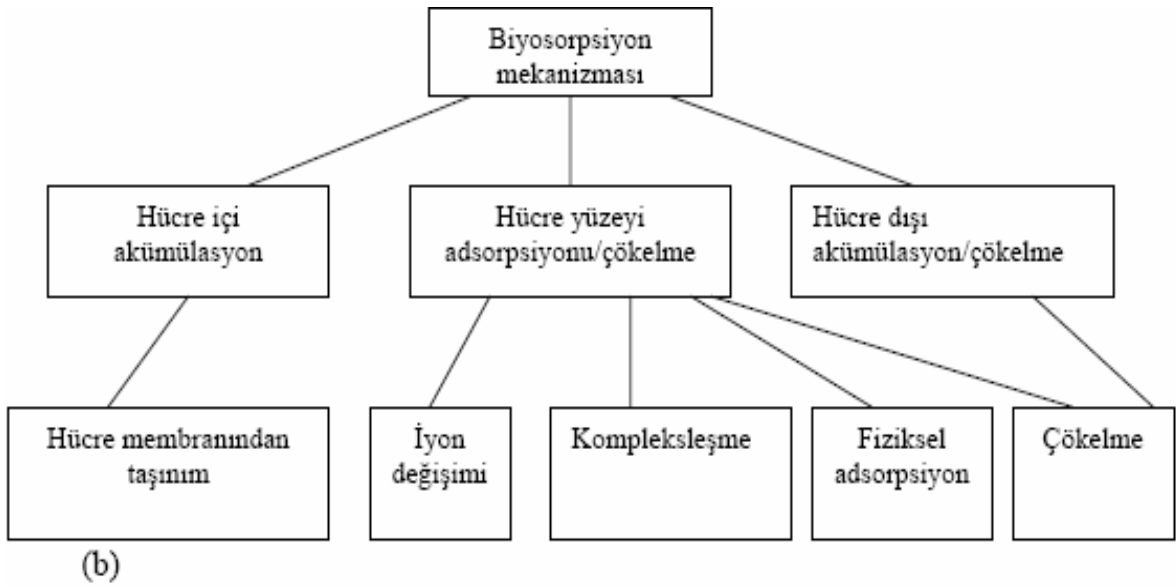
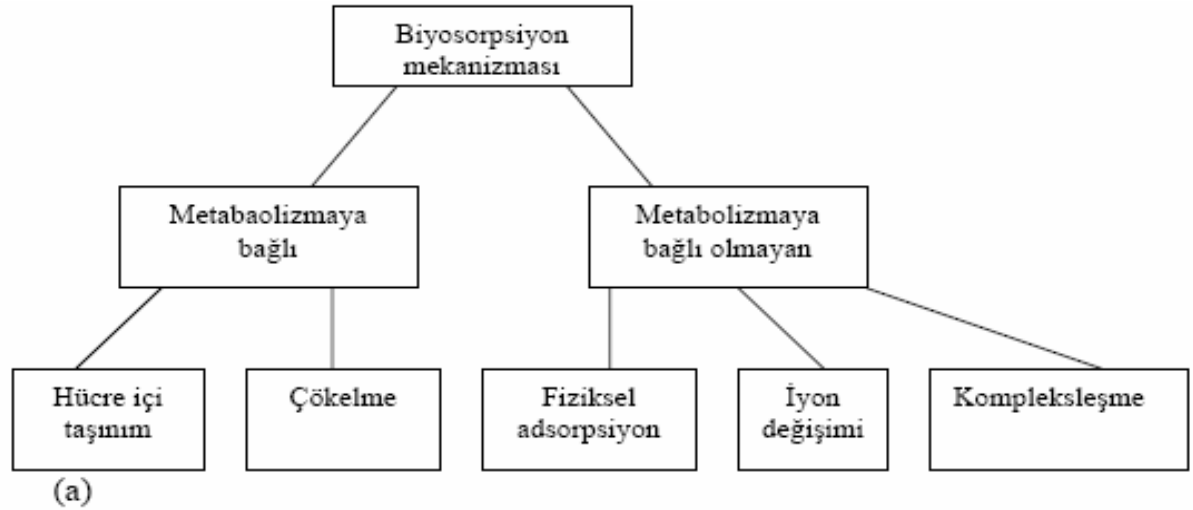
1.Basamak; organizma yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle *pasif giderim* denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten sonra dengeye ulaşır. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur. Mikroorganizmanın, sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorplamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir :

- Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı da verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler; sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerir. Alg polisakkaritlerinin çoğu, örneğin kahverengi

ve kırmızı alglerinin yapısal bilşeni sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir.

- Bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözültiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahiptirler.
- Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni; hidroksil, amino, fosfat gibi iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur. Amfolit karakterde olan proteinlerde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH'sı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri ve izoelektrik noktanın üstündeki pH' larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir. Dolayısıyla ortam pH' sının ağır metal adsorpsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir.
- Bazı mikroorganizmaların yüzeylerine yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar (Tzezos vd., 1981).

2.Basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır (Veglio vd., 1997).



Şekil 2.7 Biyosorpsiyon mekanizması (a) Hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Metal alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış (Veglio vd., 1997)

2.5.2 Biyosorpsiyonda İmmobilizasyonun Önemi

İmmobilizasyon; mikrobial hücrelerin bir destek materyalinin belirli bir bölgesine yerleşimi ya da fiziksel olarak tutulması olarak tanımlanabilir (Bag vd., 1998b).

Endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içinde sabitlenmesini denemişlerdir. Mikrobiyal biyokütle düşük yoğunluklu, zayıf mekanik dayanıklılığa sahip ve sert olmayan küçük partiküllerden oluşur. Bu yüzden mikroorganizmalar serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılabilirler.

İmmobilizasyon sistemi biyokütle; doğru boyut, mekanik dayanıklılık, sertlik ve gözenekli yapı sağlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize edilmiş mikro organizmaların serbest mikroorganizmalara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır. Tabi ki bu yöntemin de önemli dezavantajları vardır. Biyokütleye uygulanan bu ön işlem, maliyeti artırıcı gibi kütle transfer kinetiklerini de ters yönde etkilemektedir. Bunun yanında biyokütlenin bir kısmı immobilize edildiği yatağın içinde kalacağından molekül bağlama verimliliği düşmektedir (Aksu, 2005).

Brierley, vd. (1990), biyokütleyi immobilize ederek küresel tanecikler elde etmek için *polisülfon* kullanmışlardır. Huang vd. (1990), *S. Cerevisiae*'yi immobilize etmek için kum kullanmışlardır. Spinti, vd. (1995), bir polimer *polisülfon* ile turbayı immobilize etmişlerdir. Aynı tekniği kullanarak Kapoor ve Viraraghavan (1998b), *A. Nigeri* immobilize ettiklerini ve elde ettikleri küçük boncuk tanesi şeklindeki materyali kolon çalışmasında kullandıklarını belirtmişlerdir. Benzer çalışmaları Kiff ve Little (1986) *A. Oryzae* için; Lewis ve Kiff (1988)'de *Rhizopus arrhizus* için yarı sert *polyester köpüğü* kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Ticari *polyester köpük* kullanılarak canlı *Trichoderma harzianum* immobilize edilmiş ve elde edilen materyalle kolon çalışması yapılarak, sentetik olarak hazırlanmış olan atıksudan uranyum uzaklaştırılmıştır (Khalid vd., 1993).

Scott ve Karajkar (1992) *Enterobacter aerogenes*'i *aktif karbona* immobilize ederek biofilm oluşturmuş ve Cotoras vd (1993) *Basillus* türlerini *cam tozlarında* immobilize etmişlerdir.

Doğru, vd. (2007) *Basillus subtilis*'i Amberlite XAD-4 reçinesi üzerine immobilize etmişler ve eser düzeyde ağır metal tayini için kolon çalışmasında kullanmışlardır.

Bağ, vd. (1998b) *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesini sepiolite üzerine immobilize ederek ağır metal giderimi için kolon çalışmasında kullanmışlardır.

Biyokütleyi immobilize etmek için kullanılan yöntemler Şekil 2.8' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8 İmmobilizasyon teknikleri

2.5.3 Mikroorganizmaların Biyosorban Olarak Kullanılması

Metal biyosorpsiyonunda etkin olarak kullanılacak biyolojik moleküler oldukça geniş bir spektruma sahiptir. Özellikle mikroorganizma grubu içerisinde algler de dahil olmak üzere çeşitli bakteri, maya, mantar türlerini saymak mümkündür. Örnek olarak bakterilerden *Arthrobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*; mayalardan *Saccharomyces*, *Kluyveromyces* ve *Candida*; mantarlardan *Neurospora*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Pleurotus* ve *Phanerochaete chrysosporium*; alglerden *Chlorella*, *Microcystis*, *Scenedesmus*, *Anabeana*, *Ascophyllum* türleri başlıcalarıdır.

Ağır metallerin uzaklaştırımı ve metal biriktirme yetenekleri yönünden, bu sözü edilen organizma grupları arasında maya ve özellikle mantarlarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları daha verimli bulunmuştur. Ayrıca fungal kitlelerin fermentasyon endüstrilerinden büyük miktarlarda hazır elde edilmesi, genetik ve morfolojik manipulasyon çalışmalarında kolaylıklar içermesi, özellikle toksik metallerin yüksek derişimlerine karşı farklı dirençlilik yetenekleri tercih nedenleridir. Bunun yanında son çalışmalar tarımsal ve endüstriyel atıkların biyoçeçvriminde oldukça geniş kullanım alanına sahip odun parçalayıcı *Basidiomycetes* sınıfı mantar türlerinin metal giderimi için oldukça etkili olduğunu göstermektedir (Sağlam vd., 1995).

Ağır metal gideriminde canlı veya cansız mikroorganizmalar kullanılabilir. Ancak cansız mikroorganizma kullanımının canlı mikroorganizma kullanımına karşı birtakım

üstünlükleri mevcuttur (Volesky vd., 1987; Kuyucak vd., 1988) :

- 1. Biyokütle gelişim koşulları gerektirmez :** Cansız biyokütle maddenin toksik etkisinden etkilenmediği gibi üreme problemi olmadığından ek kaynaklara da ihtiyaç duyulmaz. Cansız biyokütle kullanımında çamur problemi de oluşmayacaktır.
- 2. Kısa muamele zamanı :** Cansız biyoküteller metal iyonlarını hızlıca adsorbe ederler. İşlem birkaç dakikadan birkaç saate kadar süre gerektirebilir.
- 3. Geniş (esnek) operasyon koşulları :** Biyokütellerin hücrelerinin cansız olmasından dolayı, uygulama şartları hücrelerin üremesi/büyümesinin sürekliliği için gerekli olan şartlar ile kısıtlanmaz. Diğer bir deyişle pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonları gibi uygulama parametrelerinin geniş bir çeşitliliği mümkündür.
- 4. Metal iyonlarının geri kazanımı:** Adsorpsiyonun geri dönüşümlü bir işlem olmasından dolayı biyokütle üzerine adsorbe olan metal iyonları desorbe edilebilir ve tekrar kazanılabilir.
- 5. Daha fazla muameleyi gerektirmez :** Geri kazanılan metal iyonlarının değeri ve miktarı şayet önemsizse ve biyokütle bolsa metal yüklü biyokütle doğrudan yıkanabilir.

2.5.4 Beyaz Çürükçül Funguslar

Beyaz Çürükçül Funguslar, *Basidiomycetes* sınıfına dahil olup odunun bileşenlerini parçalarlar ve odunda beyaz renkli bir kalıntı oluşumuna neden olurlar (Eaton vd., 1993).

Beyaz Çürükçül Funguslara, *Phanerochaete chrysosporium*, *Coriolus versicolor*, *Funalia trogii*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus sajor-caju*, *Pleurotus eryngii* örnek olarak verilebilir.

Beyaz çürükçül funguslar yüksek oksidatif potansiyeli olan ligninaz, lakkaz ve Mn-peroksidaz gibi enzimlere sahip olduklarından pek çok çalışmalarda kullanılmaktadırlar (Yesilada vd., 1998).

Bu çalışmalardan bazıları;

- Boyar maddelerin ve tekstil fabrikası atık sularının renginin gideriminde kullanılmaktadır (Wesenberg vd., 2002).
- Zeytin yağı fabrikası atık sularının arıtımında kullanılmaktadır (Yesilada vd., 1999; Kahraman vd., 2001).
- Polisiklik aromatik hidrokarbonların arıtımında kullanılmaktadır (Field vd., 1992).

- Pestisitlerin yıkımında kullanılmaktadır (Bumpus vd., 1987).
- Ağır metallerin biyolojik adsorbsiyonunda kullanılmaktadır (Yetis vd., 1998).
- Hormon üretiminde kullanılmaktadır (Yurekli vd., 1999).
- Tekstil boyalarının detoksifikasyonunda kullanılmaktadır (Apohan vd., 2005).

Phanerochaete chrysosporium' un da dahil olduğu *Basidiomycetes* sınıfı fungusların hücre duvarları, diğer funguslarda olduğu gibi yüksek metal bağlama kapasitesine sahip pigmentler, polisakkaritler ve peptidler içerirler. Bundan dolayı da atık sulardan ağır metal giderimi üzerine bir çok çalışmada kullanılmışlardır (Baldrian, 2002).

Metal biyosorpsiyonunda kullanılan beyaz çürükçül fungusların bazıları Çizelge 2.5' de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Beyaz Çürükçül Fungusların Metal Biyosorpsiyonunda Kullanımı

Fungus

<i>Ganoderma lucidum</i>	Cu	(Muraleedharan vd., 1990-1994a)
<i>Ganoderma lucidum</i>	Cu	(Muraleedharan vd., 1994b)
<i>Ganoderma lucidum</i>	Rare earth elements	(Matheickal vd., 1991)
<i>Innonotus mikadoi</i>	U, Th	(Nakajima vd., 1993)
<i>Lepista nuda</i>	Cu	(Gabriel vd., 2001)
<i>Oudemansiella mucida</i>	Cu	(Gabriel vd., 2001)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cd, Cr, Ni, Pb	(Dey vd., 1995)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cd	(Gabriel vd., 1996a)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cd	(Gabriel vd., 1996b)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cu	(Lee vd., 1998)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cu	(Sing vd., 1998)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	(Yetis vd., 1998)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Hg, alkyl-Hg	(Saglam vd., 1999)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Pb	(Yetis vd., 2000)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Ni + Pb	(Ceribasi vd., 2001)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cd, Cu, Pb	(Say vd., 2001)

<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Pb	(Wu vd., 2002)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Cu	(Gabriel vd., 2001)
<i>Pleurotus sajor-caju</i>	Cd, Cr, Ni, Pb	(Dey vd., 1995)
<i>Pleurotus sajor-caju</i>	Cd	(Cihangir vd., 1999)
<i>Pleurotus ostreiformis</i>	Cd, Cr, Ni, Pb	(Dey vd., 1995)
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i>	Cu	(Gabriel vd., 2001)
<i>Pycnoporus sanguineus</i>	Pb, Cu, Cd	(Mashitah vd., 1999)
<i>Trametes versicolor</i>	Cd, Cr, Cu, Ni	(Yetis vd., 1998)
<i>Trametes versicolor</i>	Ni	(Dilek vd., 2002)
<i>Trametes versicolor</i>	Cd	(Zhou vd., 1991)
<i>Trametes versicolor</i>	Cd	(Gabriel vd., 1996a)
<i>Tricholoma conglobatum</i>	U, Th	(Nakajima vd., 1993)
<i>Volvariella volvacea</i>	Cd, Cr, Ni, Pb	(Dey vd., 1995)

İmmobilize Edilmiş Fungus

<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Hg	(Saglam vd., 2002)
<i>Pleurotus sajor-caju</i>	Cd	(Bayramoglu vd., 2002)
<i>Trametes versicolor</i>	Cd	(Arica vd., 2001)
<i>Trametes versicolor</i>	Cd	(Yalcinkaya vd., 2002)

2.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı,

Boltzmann;

$$N_j/N_o = (P_j/P_o) e^{-(E_j/kT)} \quad (2.8)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada :

k : Boltzmann sabiti

$$k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ J s}$$

T = Sıcaklık (K)

E_j : Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı

N_j : Uyarılmış atom sayısı

N_o : Temel düzeydeki atom sayısı

P_j, P_o : İstatistiksel faktörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , çalışılan elementin derişimiyle doğru orantılıdır (Yıldız vd., 1993).

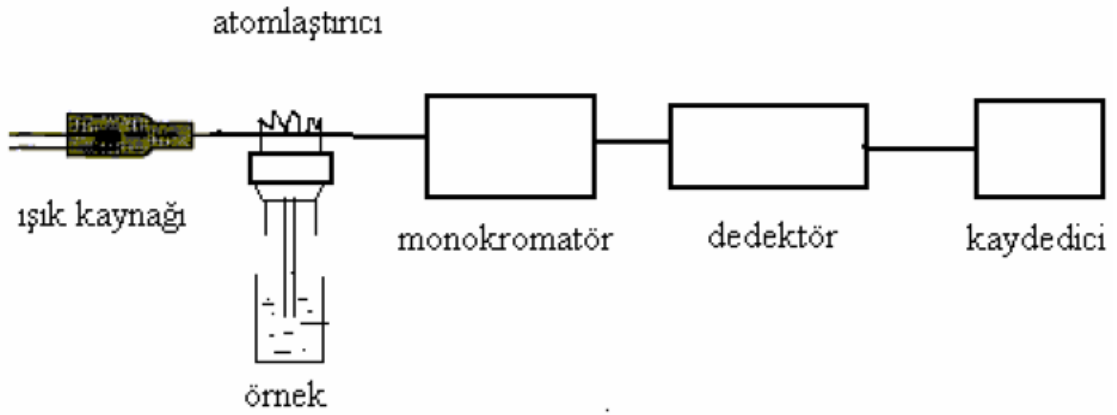
Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bazen su ve

biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir.

2.6.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Ebden, 1982; Gündüz, 1990; Kılıç vd., 1997; Kunç, 1994; Merrit vd., 1981; Yıldız vd., 1993).



Şekil 2.9 Atomik absorpsiyon cihazının genel şeması

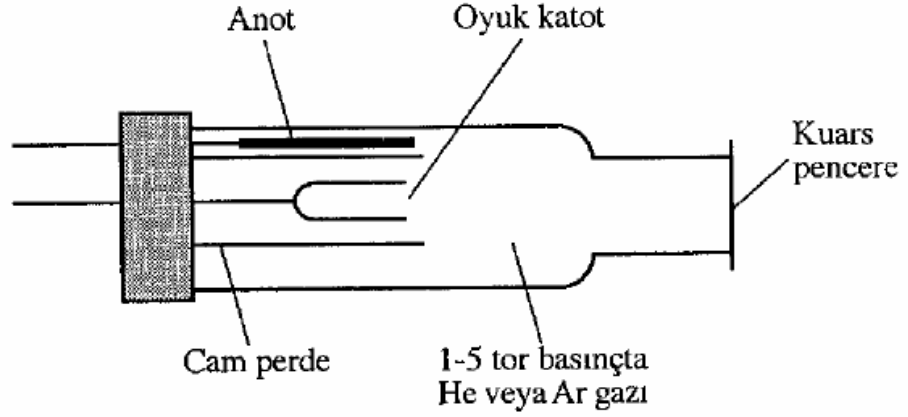
2.6.1.1 Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon cihazlarında iki tür lamba kullanılır: oyuk katot lambaları ve elektrotsuz-boşalım lambaları.

2.6.1.1.1 Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk-katot lambası, şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindirik şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır. Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5–10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları

katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme *sıçratma* adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler.



Şekil 2.10 Oyuk katot lamba

Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar. Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk-katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir; böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk-katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle *atomik absorpsiyon* spektroskopisinin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilir.

2.6.1.1.2 Elektrotsuz-Boşalım Lambaları

Elektrotsuz-boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup aynı element için yapılmış oyuk- katot lambalarından 10 ile 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez; bunun yerine şiddetli bir radyo-frekans veya mikrodalga ışınlama alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaraacak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak elektrotsuz-boşalım lambası birkaç element için bulunabilir. Performansları,

oyuk-katot lambası kadar güvenilir değildir.

2.6.1.2 Atomlaştırmacılar

Atomlaştırmacıların görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmacının etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırmacıdır. Kullanılan atomlaştırmacıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırmacılar ve elektrotermal atomlaştırmacılar olarak adlandırılırlar.

2.6.1.2.1 Alevli Atomlaştırmacılar

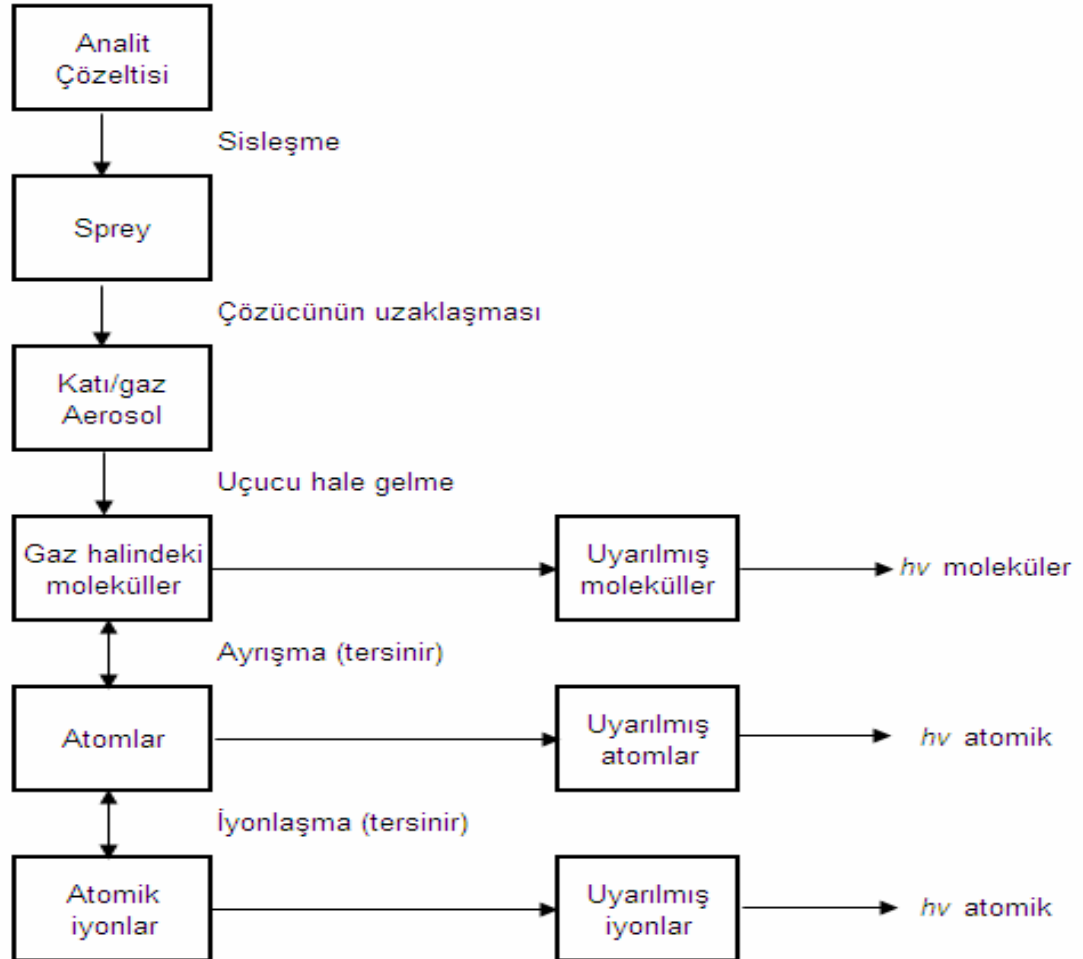
Alevli atomlaştırmacılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisletirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar.

Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı 1700-3150 °C arasında değişir. Çizelge 2.6'da çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

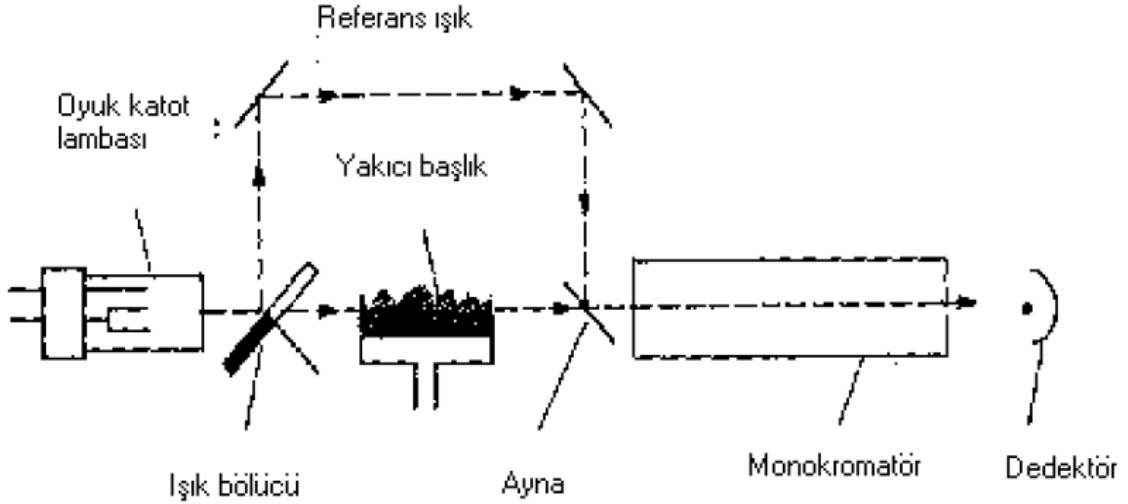
Alevli atomik absorpsiyon spektrometrenin parçaları ve ışığın izlediği yol Şekil 2.12'de verilmiştir. Alet çift ışın yollu, alternatif akımlı sistemdir. Burada kullanılan ışın bölücü, ışın kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırmacının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışın dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör art arda gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer. Atomlaştırmacı olarak alev kullanıldığında ise sisteme çözelti halinde verilen örneğin atomik buhar haline geçinceye kadar geçirdiği değişimler Şekil 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.6 Alevlerin özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal Gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285



Şekil 2.11 Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler



Şekil 2.12 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

2.6.1.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

AAS’de atomlaştırıcı olarak alev dışındaki sistemlerden en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler.

Bu tür atomlaştırıcılar :

- a- Çok küçük örnek hacimleri (5–50 μL) ile çalışabilme imkanı sağlar.
- b- Aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.
- c- Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır.
- d- Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole ($< 200 \text{ nm}$) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.
- e- Elektrotermal atomlaştırıcılarda, bir küçük kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2–3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L’vov tarafından önerilen ve bu nedenle L’vov grafit fırını adı verilen bu

düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak asal gaz veya azot geçirilir. Alevli atomlaştırıcılar, elektrotermal atomlaştırıcılarla karşılaştırıldığında zaman daha iyi bir duyarlılık sağlar. Girişim problemleri elektrotermal atomlaştırıcılarda oldukça karmaşıktır.

Örneğin elektrotermal atomlaştırıcıya enjeksiyonundan sonra, ısıtma işlemi, kurutma, kül etme, atomlaşma ve temizleme olmak üzere dört basamakta gerçekleşir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

2.6.1.3 Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz bölgesini ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon bölgelerinden ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

2.6.1.4 Dedektör

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.6.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

AAS’de, nicel tayinlerde, örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını etkiler. Zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

2.6.2.1 Kimyasal Girişimler

Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak; CaCl_2 çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortamdan daha kolay ayrışır. Çünkü kalsiyum fosfat kalsiyum klorürden daha karardır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı ayrı olacaktır.

Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişimi önlemek için;

- Örnek ve standart matriksleri benzetilir.
- Girişim yapan anyon, ilave edilecek başka bir katyon ile bağlanır.
- Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerine ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem daha düşük alev sıcaklığına sahip olan hava-asetilen alevinde daha fazla görülür. Bu girişimi önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir.

2.6.2.2 Fiziksel Girişimler

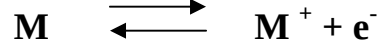
Fiziksel girişim çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken, örnek hazırlama işlemlerinde genellikle yüksek asidik çözeltiler kullanılmaktadır. Bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Bu nedenle örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden düşüktür. Bu girişimi önlemek için ya örnek çözeltisi üç kez distile veya saf su ile seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlamasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece aradaki viskozite farkı azaltılarak girişim önlenmiş olur.

2.6.2.3 İyonlaşma Girişimi

Yüksek sıcaklıkta kolaylıkla iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısının azalmasına neden olur. Bu girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür, ya da ortama (örnek ve standart çözeltilere) kolay

iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500–5000 mg/L sodyum, potasyum, lityum, rubidyum veya sezyum ilave edilir.

Alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir (M - Metali sembolize eder).



2.6.2.4 Spektral Girişimler

Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının (çizgisinin) örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu bu tür girişim açığa çıkar. Ancak oyuk katot lambalarının ve elektrot boşalım lambalarının karakteristik ışın hatları çok dar olduğu için atomik spektral girişimler çoğu kez ihmal edilebilir düzeydedir.

2.6.2.5 Zemin Girişimi

Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır. Bunlar ;

a.Moleküler Absorpsiyon: Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar. Bu moleküllerin yaptığı absorpsiyonun pik yarı genliği özellikle oyuk katot lambanın emisyon hattının ve monokromatörün pik yarı genliğinden daha büyüktür. Bu nedenle analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açar. Bunun en tipik örneği alevli atomlaştırıcılarda görülür. Baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ radikal bandı maksimum absorbans yapar. Yani baryum tayinlerinde numunede kalsiyum bileşikleri varsa bu radikaller moleküler absorpsiyon yaparlar. Her hangi bir düzeltme işlemi uygulanmazsa analiz sonucunun doğruluğu bozulur. NaCl , NaNO_3 , KCl , KIO_4 da benzer etkiler göstermektedir. Özellikle bu tuzların etkisi grafit fırında kendini göstermektedir.

Kararlı karbür bileşikleri oluşturan bazı elementlerin grafit fırınla tayinlerinde de moleküler absorpsiyon görülür. Sonuçta analiz ortamında (atomlaştırıcıda) oluşan kararlı moleküller analiz edilen elementin absorpsiyon hattında absorpsiyon yapıyorsa; analizin sonucu olumsuz yönde etkilenecek ve bulunan değer gerçek değerden daha yüksek olacaktır.

b. Işın Saçılması: Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu tanecikler (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçarlar. Grafit fırın yüzeyinden kopan tanecikler de aynı etkiyi gösterirler. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımanın tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti

$$\tau = 24 \pi^3 (N v^2 / \lambda^4) \quad (2.9)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada, τ saçılan ışının şiddeti, N birim hacimdeki tanecik sayısı, v parçacık hacmi, λ ışının dalga boyudur. Yani ışın saçılması problemi analizi yapılacak elementin analiz hattına ait dalga boyuyla yakından ilgilidir.

Rayleigh saçılması yapan taneciklerin boyutu oyuk katot lambasından gelen ışığın dalga boyundan küçüktür. Yani Rayleigh saçılması olabilmesi için çalışılan dalga boyundan küçük boyutlu taneciklerin oluşması gereklidir. Zemin absorpsiyonlarının 3 temel özelliği vardır.

a. Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır. Bu sebeple grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme hemen her zaman gereklidir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden dolayı düzeltme işlemine her zaman gerek duyulmayabilir.

b. Zemin problemleri, UV bölgede daha büyüktür. Alevli çalışmalarda bile, vakum UV'ye yakın bölgelerde zemin düzeltmesi gereklidir. İstisnai olarak bazı çalışmalarda görünür bölgede de zemin düzeltme gerekli olabilir. Zemin şiddeti zamana bağlı olarak değişir.

c. Oyuk katot lambadan gelen ışın, atomik olmayan türler tarafından absorplanarak veya saçılarak, absorpsiyon sinyalinde beklenmeyen artışlara sebep olur. Bu da bulunan derişimin beklenenden daha büyük olmasına sebep olur. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar çift-hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalgaboyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerinin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz ya da başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorpsiyondur. İki ölçüm

arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ölçümün ardarda yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir.

Ancak son yıllarda geliştirilen çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışın kaynağının kullanımı yönteminde, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaptığı ışınlar bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından adsorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle sürekli ışın kaynağının yaydığı ışığın sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir.

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Sag vd. (1995a) tarafından yapılan bir çalışmada immobilize *Zooglea ramigera* ile Ca-alijinatın Cu (II) giderimi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. İmmobilize *Z. Ramigera* ile % 94,3 Cu giderimine ulaşılırken, Ca-alijinatın Cu(II) giderim kapasitesi % 63,8 olarak belirlenmiştir.

Sag vd. (1995b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, *Zooglea ramigera* ve *Rhizopus arrhizus*'un Pb(II) giderim kapasiteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Her iki organizma için en iyi giderim pH 4,5-5,0 aralığında ve 25-45 °C sıcaklığında elde edilmiştir.

Bag vd. (1998b), sepiolite immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* içeren bir kolonda Ni(II) ve Fe(III) metallerinin önzenginleştirme sonrası alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Her iki metal için optimum pH, elüent tipi, akış hızı, adsorban miktarı parametrelerini ve bunların girişim iyonları eşliğinde geri kazanım üzerine etkilerini araştırmışlardır. Fe(III) için geri kazanımı % 95, Ni(II) için % 99,5 bulmuşlardır. Bu metodu Fe ve Ni miktarını tayin etmek üzere standart referans materyal NBS SRM 37e pirinç alaşımı üzerinde uygulamışlardır.

Sing ve Yu (1998) tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözeltilerdeki Cu(II) katyonlarının canlı *Phanerochaete chrysosporium* biyokütlesine adsorpsiyonunda metal konsantrasyonunun, pH' ın, organik solventlerin ve yaygın bazı katyonların etkisi araştırılmıştır. *P. chrysosporium* tarafından en iyi Cu gideriminin pH 6,0' da olduğu ve pH' ın metal adsorpsiyonunda ve desorpsiyonunda önemli bir rolü olduğu vurgulanmıştır.

Sağ vd. (1998), *Rhizopus arrhizus* ve *Chlorella vulgaris* ile ikili metal karışımlarından Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II)' ın eş zamanlı adsorpsiyonu araştırılmış ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırılmıştır. Cr(VI) ve Fe(III) biyosorpsiyonu için optimum pH 2,0 olarak saptanmış, buna karşın Cu(II) için pH 4,0' de en iyi giderim elde edilmiştir. Her iki organizma üzerinde Cr(VI)-Fe(III) ve Cr(VI)-Cu(II)' ın karşılıklı etkileşimlerinin zıtlık gösterdiği tespit edilmiştir.

Bag vd. (1999), adsorban olarak sepiolite immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* kullanarak Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) metallerinin önzenginleştirme sonrası alevli atomik absorpsiyon spektrofotometesinde tayini üzerine bir çalışma yapmışlardır. Optimum şartlar altında kolonda gerçekleştirilen bu çalışmada Cu, Cd ve Ni metalleri için geri kazanım değerleri sırasıyla % 98,3; % 99,04 ve % 94,2 bulunmuştur. Bu metodu eser düzeyde ağır metal içeren deniz ve nehir suyu örnekleri üzerinde uygulamışlardır.

Bag vd. (2000), adsorban olarak sepiolite immobilize edilmiş *Escherichia coli* bakterisini kullanarak Cu(II), Cd(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) metallerinin önzenginleştirme sonrası alevli atomik absorpsiyon spektrofotometesinde tayini üzerine çalışmışlardır. Kolonda gerçekleştirilen çalışmada Cu, Cd, Zn, Fe ve Ni metalleri için optimum pH, elüent tipi, akış hızı, adsorban miktarı değerlerini belirlenmiş ve girişim iyonlarının geri kazanım üzerine etkisi araştırılmıştır. Sepiolite immobilize edilmiş *Escherichia coli* bakterisine adsorplanmış Cu, Cd, Zn, Fe ve Ni metallerinin geri kazanım değerleri sırasıyla % 99,1; % 98,2; % 98,2; % 98,1 ve % 97,2 ve adsorban kapasitesi de 0,148 mmol/g, 0,088 mmol/g, 0,064 mmol/g, 0,098 mmol/g ve 0,134 mmol/g bulunmuştur. Metodu eser düzeyde metal tayini amacıyla standart referans materyal NBS SRM 85b alaşımı üzerinde incelemişlerdir.

Yetis vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada lignolitik bir beyaz-çürükçül fungus olan *Phanerochaete chrysosporium*' un canlı ve cansız hücreleri ile Pb(II)' un giderimi üzerine çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar, ilk bir saat içerisinde çok hızlı bir yüzey adsorpsiyonunun olduğu ve ikinci saatte metalin yavaş hücre içi difüzyonunun meydana geldiği iki basamaklı bir işlemi göstermektedir. Farklı üreme fazlarından alınan biyokütlelerin Pb(II) için farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmış ve genç hücrelerin Pb(II) için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Say vd. (2001), *Phanerochaete chrysosporium* kuru fungal biyokütlesine 5-500 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda ağır metallerin [Cd(II), Pb(II) ve Cu(II)] biyosorpsiyonunu araştırmış ve fungal ağır metal biyosorpsiyonunun deneysel koşullara özellikle de ortamın pH' ına ve ağır metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir.

Yan ve Viraraghavan (2003), NaOH ile işlem görmüş canlı ve cansız *Mucor rouxii* biyokütlesinin Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)' nun biyosorpsiyonunda kullanılabilirliğini farklı pH aralıklarında araştırmışlardır. Çalışmada düşük pH'ın cansız biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini düşürdüğü bulunmuştur. pH 3,0' den düşük pH değerlerinde metal iyonlarının biyosorpsiyonunun inhibe olduğu ve pH 4,0 ve üzerinde biyosorpsiyonda kesin olarak bir artış olduğu tespit edilmiştir. Canlı biyokütlenin ise pH 5,0' te en iyi biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Metal iyonlarının cansız biyokütle tarafından biyosorpsiyon sırası Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II)' dir. Sonuç olarak NaOH ile işlem görmüş *Mucor rouxii* çalışılan ağır metalleri gidermede yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği ve pH' ın biyosorpsiyonda önemli bir parametre olduğu bulunmuştur.

Iqbal ve Edyvean (2004), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin sulu ortamdan gideriminde yeni bir biyosorban sistemi olarak kabak lifi içinde immobilize edilmiş *Phanerochaete chrysosporium* biyokütlesinin performansını test etmiştir. Kabak lifi içinde immobilize edilmiş *P. chrysosporium* biyokütlesinin seçimli olarak bu ağır metalleri etkili bir şekilde giderdiği saptanmıştır. Ağır metal iyonlarının giderim sırası Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) olarak bulunmuştur. Kabak lifi içinde immobilize edilmiş *P. chrysosporium* biyokütlesinin rejenerasyon çalışması 50 mM HCl ile yapılmış ve desorpsiyon veriminin %98' e kadar yükseldiği görülmüştür. Adsorbanın adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için önemli bir kayıp olmadan verimli olduğu bulunmuştur.

Sheng vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* ve *Gracillaria sp.*' nin Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) için biyosorpsiyon performansları araştırılmıştır. pH' ın biyosorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği ve verimli bir ağır metal giderimi için yüksek pH' ın avantaj olduğu bulunmuştur. Deneylerde 60 dakika içerisinde % 90 ve üstünde giderim olduğu saptanmıştır. Her bir alg'in çalışılan ağır metaller için farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Baytak vd. (2005), adsorban olarak Amberlite XAD-4 reçinesine immobilize edilmiş *Saccharomyces carlsbergensis* kullanarak Fe(III), Co(II) ve Cr(III) metallerinin önzenginleştirme sonrası alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayini üzerine çalışmışlardır. Kolonda gerçekleştirilen çalışmada Fe, Co ve Cr metalleri için optimum pH, elüent tipi, akış hızı, adsorban miktarı değerleri belirlenmiş ve girişim iyonlarının geri kazanım üzerine etkisi araştırılmıştır. Geri kazanım değerleri Fe için % 99, Co için % 99, Cr için % 98, tayin limiti de sırasıyla 2,8; 3,9; 7,4 ngmL⁻¹ bulunmuştur. Çalışılan metod farklı su örneklerine uygulanmış ve % 5 den daha az bir bağıl hata ile Fe(III), Co(II) ve Cr(III) metallerinin miktar tayini yapılmıştır.

Dogru vd. (2007), eser miktardaki ağır metallerin tayini için yeni bir biyosorban olarak Amberlite XAD-4 reçinesi üzerine immobilize edilmiş *Bacillus subtilis* kullanmışlardır. Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının Amberlite XAD-4 reçinesi üzerine immobilize edilmiş *Bacillus subtilis*'e biyosorpsiyonunu baz alan ve kolonda gerçekleştirilen bu çalışmada pH, adsorban miktarı, elüent tipi ve hacmi, akış hızı ve matriks iyonlarının girişimi gibi parametrelerin geri kazanım üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum pH değeri Cu ve Cd için sırasıyla 7,0 ve 7,5 olarak tespit edilmiştir. 1M HCl (suda) çözeltisi ile % 96-100 arasında geri kazanım elde edilmiştir. Sorpsiyon kapasitesi de Cu için 0,0297 mmolg⁻¹, Cd için 0,035 mmolg⁻¹ bulunmuştur.

Tuzen vd. (2008), ağır metallerin ayrılmasında ve önzenginleştirilmesinde Dowex optipore V-493 (divinilbenzen kopolimer) üzerine immobilize edilmiş *Bacillus thuringiensis israelensis* bakterisini yeni bir adsorban olarak tavsiye etmişlerdir. Cu(II), Fe(III), Zn(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH, adsorban miktarı, örnek hacmi gibi koşulların etkilerini ayrıca alkali ve toprak alkali metallerinin geri kazanım üzerine etkilerini araştırmışlardır. Geri kazanım değerlerini % 95' in üzerinde bulunmuşlardır ayrıca önzenginleştirme faktörünü de 37 olarak hesaplamışlardır.

Cojocarü vd. (2009), kesikli yöntem kullanarak Cu(II) iyonunun sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kuru maya *Saccharomyces* biyokütlesinin etkinliğini araştırmışlardır. Kuru mayanın Cu(II) iyonunu adsorpsiyonu üzerine Cu(II) iyonunun başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH' ı ve sıcak gibi parametrelerin etkisini çalışmışlardır. Elde ettikleri deneysel verileri Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Sips izotermlerine uyarlanmışlardır. Langmuir izotermine göre incelenen ölü biyokütlenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 2,59 mg/g bulmuşlar. Serbest enerji ve entalpi gibi termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Kuru *Saccharomyces* biyokütlesine Cu(II) iyonunun adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu ve artan sıcaklıkla birlikte pH 3-4 aralığında en iyi adsorpsiyonunun gerçekleştiğini bulmuşlardır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

4.1.1 Kullanılan Cihazlar

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi; Analitik Jena-Nova 300

Peristaltik Pompa; Heidolph Pumpdrive 500I

pH-metre; WTW Series İmolab pH 720 pH

Çalkalayıcı; GFL 3015

Santrifüj Cihazı; Hettich Eba 20

Manyetik Karıştırıcı; VELP Scientifica AREX

Analitik Terazî; GEC Avery

Milipore-Q Gradient Ultra Saf Su Cihazı

4.1.2 Kullanılan Kimyasallar Maddeler

Çizelge 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

CdCl ₂ .H ₂ O (Merck)	EDTA (Merck)
CuSO ₄ .5H ₂ O (Merck)	HCl (Riedel-de Haön)
CoCl ₂ .2H ₂ O (Merck)	NH ₃ (Merck)
FeCl ₃ .6H ₂ O (Merck)	HNO ₃ (Merck)
MnCl ₂ .H ₂ O (Merck)	CH ₃ COCH ₃ (Riedel-de Haön)
ZnCl ₂ (Merck)	

4.1.3 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

1. Cu²⁺ çözeltisi (1000 mg/L) : 3,929 g CuSO₄.5H₂O hassas olarak tartılarak bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

2. Cu²⁺ çözeltisi (100 mg/L) : 1000 mg/L lik Cu²⁺ çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.

3. Cu^{2+} standart çözeltileri (2-4-6-8-10 mg/L) : 100 mg/L lik Cu^{2+} çözeltisinden sırasıyla 2-4-6-8-10 mL alınarak 100 mL lik balonjojelerde 100 mL hacmine tamamlanmıştır.
4. Cd^{2+} çözeltisi (1000 mg/L) : 1,7917 g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL' ye tamamlandı.
5. Cd^{2+} çözeltisi (100 mg/L) : 1000 mg/L lik Cd^{2+} çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
6. Cd^{2+} standart çözeltileri (2-4-6-8-10 mg/L) : 100 mg/L lik Cd^{2+} çözeltisinden sırasıyla 2-4-6-8-10 mL alınarak 100 mL lik balonjojelerde 100 mL hacmine tamamlanmıştır.
7. Co^{2+} çözeltisi (100 mg/L) : 0,4037 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL hacmine tamamlandı.
8. Co^{2+} çözeltisi (10 mg/L) : 100 mg/L lik Cd^{2+} çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
9. Fe^{3+} çözeltisi (100 mg/L) : 0,4840 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL hacmine tamamlandı.
10. Fe^{3+} çözeltisi (10 mg/L) : 100 mg/L lik Fe^{3+} çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
11. Mn^{2+} çözeltisi (100 mg/L) : 0,2946 g $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL' ye tamamlandı.
12. Mn^{2+} çözeltisi (10 mg/L) : 100 mg/L lik Mn^{2+} çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
13. Zn^{2+} çözeltisi (100 mg/L) : 0,2084 g ZnCl_2 hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 1000 mL' ye tamamlandı.
14. Zn^{2+} çözeltisi (10 mg/L) : 100 mg/L lik Zn^{2+} çözeltisinden 10 mL, 100 mL' lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.

4.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması

1. 1M HCl (suda) çözeltisi : Yoğunluğu 1,19 g olan % 37 lik hidroklorik asit çözeltisinin 8,2 mL si 100 ml lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
2. 1M HCl (asetonda) çözeltisi : Yoğunluğu 1,19 g olan % 37 lik hidroklorik asit çözeltisinin 8,2 mL si 100 ml lik bir balonjojeye alınarak aseton ile 100 mL hacmine tamamlandı.
3. 1M HNO₃ (su) çözeltisi : Yoğunluğu 1,39 g olan % 65 lik nitrik asit çözeltisinin 6,9 mL si 100 ml lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
4. 1M HNO₃ (asetonda) çözeltisi : Yoğunluğu 1,39 g olan % 65 lik nitrik asit çözeltisinin 6,9 mL si 100 ml lik bir balonjojeye alınarak su ile 100 mL hacmine tamamlandı.
5. 0,1 M EDTA çözeltisi : 3,7224 g EDTA hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL' ye tamamlandı.

4.2 Bentonit

Bentonit, Türkiye’de bulunması kolay ve ucuz, ayrıca doğal olduğundan dolayı hem immobilize edilmeden hem de mikroorganizma ile immobilize edilerek Cu ve Cd metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan Kütahya yöresine ait doğal Bentonit’ in içerdiği bileşenler Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Doğal bentonitin kimyasal analizi

Bileşen	%
SiO ₂	53,72
Al ₂ O ₃	19,12
CaO	5,28
Fe ₂ O ₃	4,93
Na ₂ O	3,64
MgO	3,29
TiO ₂	0,85
K ₂ O	0,44
K.K.*	8,75

K.K.* Kızdırma Kaybı

4.3 Mikroorganizmanın Hazırlanması

Çalışmamızda biyosorban olarak kullanılan mikroorganizma Beyaz Çürükçül Fungus olan Basidiomycetes sınıfına ait *Phanerochaete chrysosporium* fungusu kullanılmıştır. Mikroorganizma malt agar besiyerinde 30°C' de 150 rpm hızda 15 günlük inkübasyon sonucu hazırlanmıştır. Ortamın pH değeri 4,5 tur. Kültür ortamı 27,7 mM glukoz, 2,24 mM NH₄Cl, 14,9 mM K₂HPO₄, 2,03 mM MgSO₄, 0,9 mM CaCl₂, 0,003 mM tiyamin içermektedir.

4.4 Mikroorganizmanın Bentonit İle İmmobilizasyonu

2 g bentonit ile 150 mg cansız ve kuru mikroorganizma karıştırılmıştır. Karışım 2 mL ultra saf su ile ıslatılıp 70 °C de bir gün süreyle bekletilmiştir. Suyu tamamen giderilerek sabit tartıma getirilmiştir. Elde edilen mikroorganizma ile immobilize edilmiş bentonit, kesikli yöntemde ve kolon çalışmalarında eser elementlerin zenginleştirilmesindeki optimum şartların araştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır.

4.5 Deneysel Çalışma Yöntemi

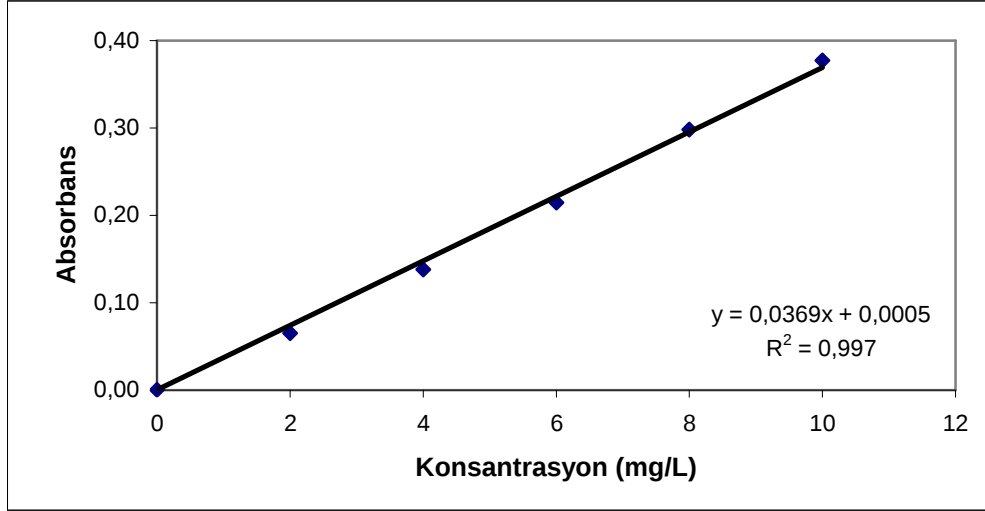
Kesikli ve kolon yöntemiyle yürütülen çalışmalarda adsorban olarak sadece bentonit ve fungus immobilize bentonit kullanılarak ağır metallerin uzaklaştırılmasındaki etken faktörler araştırılmış ve adsorpsiyon miktarları karşılaştırılmıştır. Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının bentonit ile sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılarak uygun pH, karıştırma zamanı, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler tespit edilmiştir. Fungus-immobilize bentonit kullanılan çalışmalar ise ağırlıklı olarak kolonda yürütülmüş olup akış hızı, elüent tipi, elüent hacmi, pH, zenginleştirme faktörü, kapasite tayini, yabancı iyonların girişim etkisi ve kolonun yeniden kullanılabilirliği gibi parametreler belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar 3 kez tekrarlanıp bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır.

Giderilen katyon derişimleri, çözeltide kalan katyon derişimlerinin AAS'deki tayin değerleri ile arasındaki farktan hesaplanmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerin ışığında izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

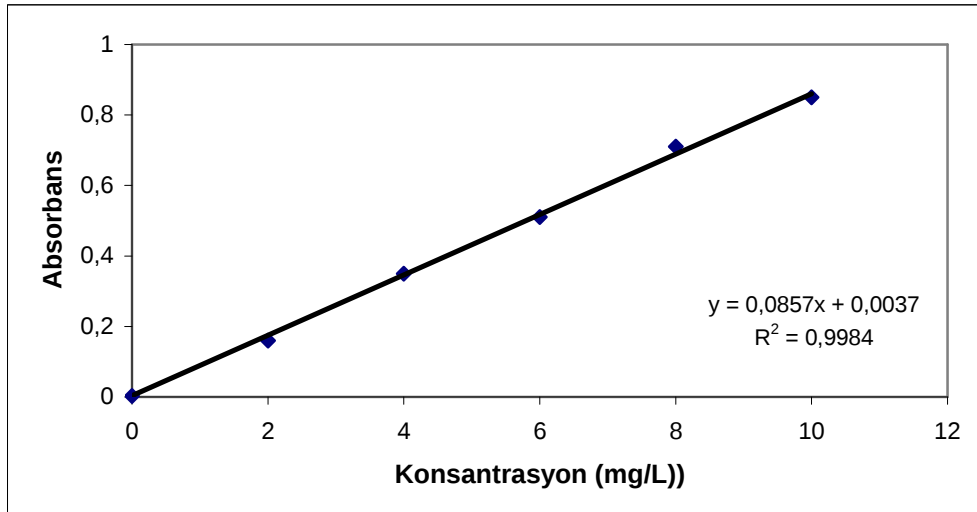
4.6 Tayin Yöntemi

Adsorpsiyon olayının izlenmesi sırasında, metal iyonlarının derişimleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmalar hava-asetilen alevi kullanılarak cihaz için önerilen optimum çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Her metal iyonu için cihazın kataloğunda belirtilen en uygun dalga boylarında, Cu(II) için 328,4 nm, Cd(II) için 228,8 nm de çalışılmıştır. Kullanılan Oyuk Katot Lambaları Cu(II) için 3 mA, Cd(II) için 3 mA, akım değerlerine ayarlanmıştır. AAS cihazının Cu(II), Cd(II) metal iyonları için 0-10 mg/L derişim aralığında doğrusal cevap verdiği gözlenmiştir.

4.6.1 Bakır ve Kadmiyum için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile Hazırlanan Standart Ölçü Eğrileri



Şekil 4.1 AAS ile hazırlanan bakır standart ölçü eğrisi



Şekil 4.2 AAS ile hazırlanan kadmiyum standart ölçü eğrisi

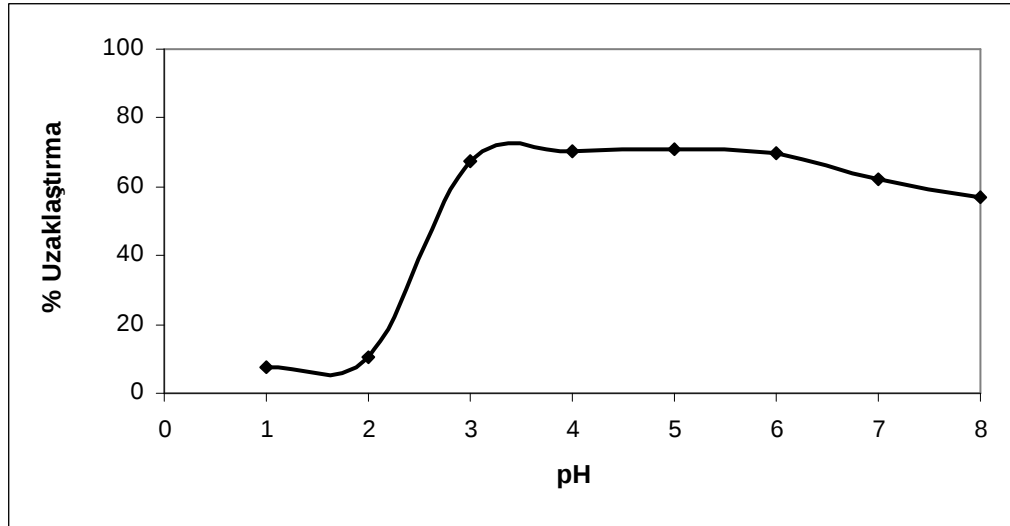
4.7 Bentonit Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorplanmasına Etki Eden Faktörler

4.7.1 pH' ın Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir. Bentonit üzerine Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarının tutulmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1-8 aralığında kesikli yöntemle yapılan deneylerle belirlenmiştir. Şekil 4.3'de ve Şekil 4.4' de metal iyonlarının tutulması üzerine pH'ın etkisi gösterilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1 M HCl ve 1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 10 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip Cu(II) ve Cd(II), metal iyonları çözeltileri pH 1-8 aralığındaki değerlere ayarlanarak içerisine 0,2 g bentonit ilave edilmiş 250 rpm hızda oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan Cu(II) ve Cd(II) metal iyonu derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki Cu(II), Cd(II) metal iyonları derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II) metal iyonları miktarları hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.3' de ve Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Cu(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

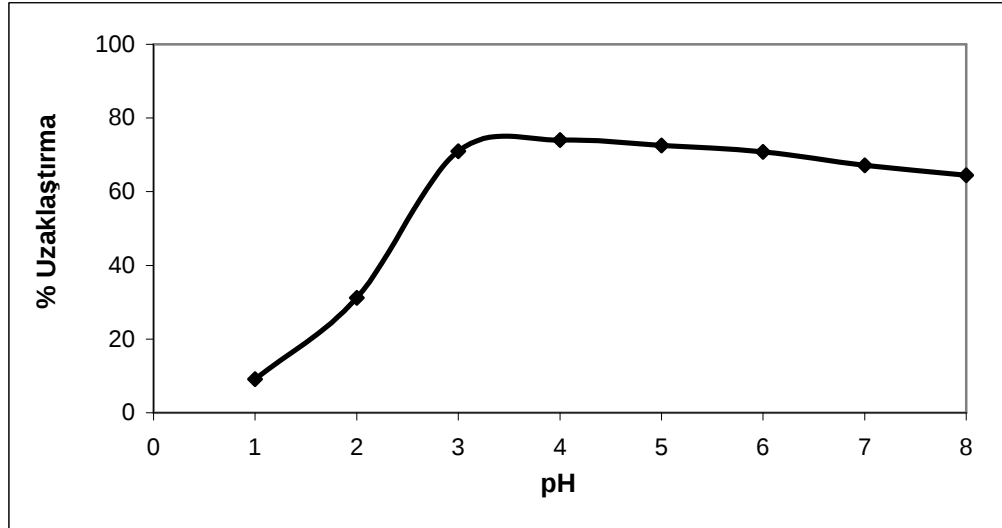
pH	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	10,110	9,320	39,500	7,81
2	10,110	9,074	51,800	10,25
3	10,110	3,278	341,600	67,58
4	10,110	2,986	356,200	70,46
5	10,110	2,958	357,600	70,74
6	10,110	3,078	351,600	69,55
7	10,110	3,824	314,300	62,18
8	10,110	4,360	287,500	56,87



Şekil 4.3 pH değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.4 Cd(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

pH	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Bentonitte Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	8,646	9,516	43,500	9,14
2	6,550	9,516	148,300	31,17
3	2,762	9,516	337,700	70,98
4	2,475	9,516	352,050	73,99
5	2,616	9,516	345,000	72,51
6	2,775	9,516	337,050	70,84
7	3,122	9,516	319,700	67,19
8	3,379	9,516	306,850	64,49



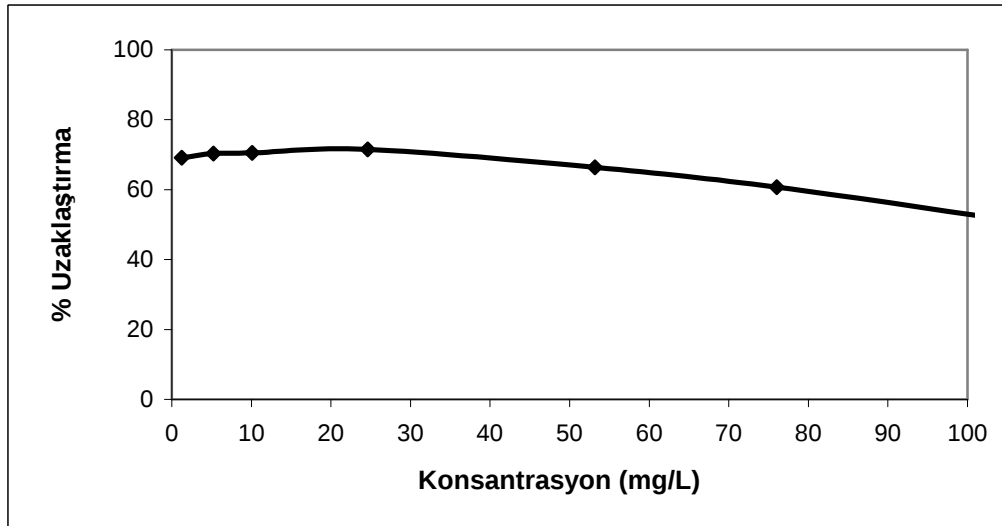
Şekil 4.4 pH değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.7.2 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Cu(II), Cd(II) metal iyonlarının bentonit üzerine tutunmasına bu metallerin derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.5' de ve Şekil 4.6' da metal iyonlarının tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi gösterilmiştir. Bu amaçla, 1, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L derişimde ve 50 mL hacminde bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti içersine 0,2 g bentonit ilave edilerek 25 °C sıcaklık ve pH 4,5'da 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilmiş ve sulu fazda kalan metal derişimleri Cu(II), Cd(II) metal iyonları derişimleri arasındaki fark AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan metal miktarları hesaplanmıştır. Tayin sonuçları Çizelge 4.5' de ve Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Cu(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

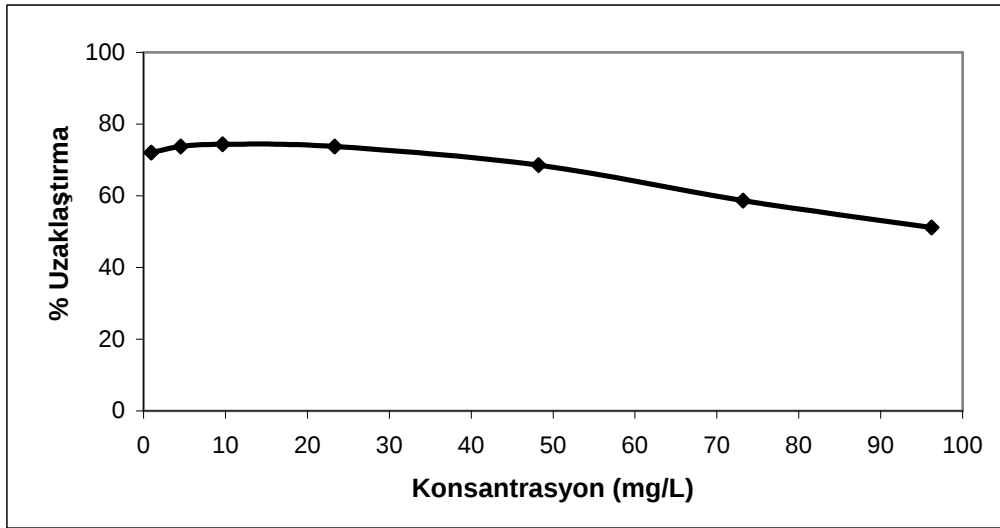
Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	1,235	0,381	42,700	69,15
5	5,233	1,551	184,100	70,36
10	10,110	2,980	356,520	70,53
25	24,630	7,006	881,200	71,56
50	53,190	17,860	1766,500	66,42
75	76,020	29,860	2308,000	60,72
100	102,000	49,569	2621,550	51,40



Şekil 4.5 Konsantrasyon değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.6 Cd(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	0,920	0,257	33,115	72,03
5	4,552	1,195	167,850	73,75
10	9,867	2,528	366,930	74,38
25	23,320	6,123	859,850	73,74
50	48,240	15,150	1654,500	68,59
75	73,180	30,240	2147,000	58,68
100	96,220	47,030	2459,500	51,12



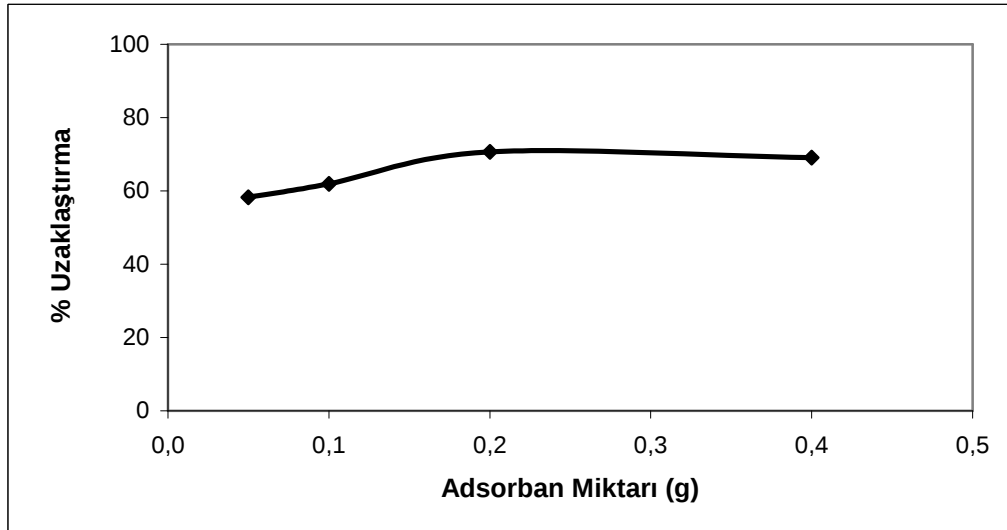
Şekil 4.6 Konsantrasyon değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.7.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle bentonit üzerine Cu(II) ve Cd(II), metal iyonlarının tutulması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 10 mg/L derişime sahip standart Cu(II) ve Cd(II), metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, 0,4 g miktarlarında bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında pH 4,5' da ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan Cu(II) ve Cd(II), metal iyonları derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan Cu(II) ve Cd(II), metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.7' de ve 4.8' de verilmiştir. Adsorban miktarı ile Cu(II) ve Cd(II), metal iyonlarının uzaklaştırılma yüzdeleri arasında çizilen grafik Şekil 4.7' de ve Şekil 4.8' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 Cu(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

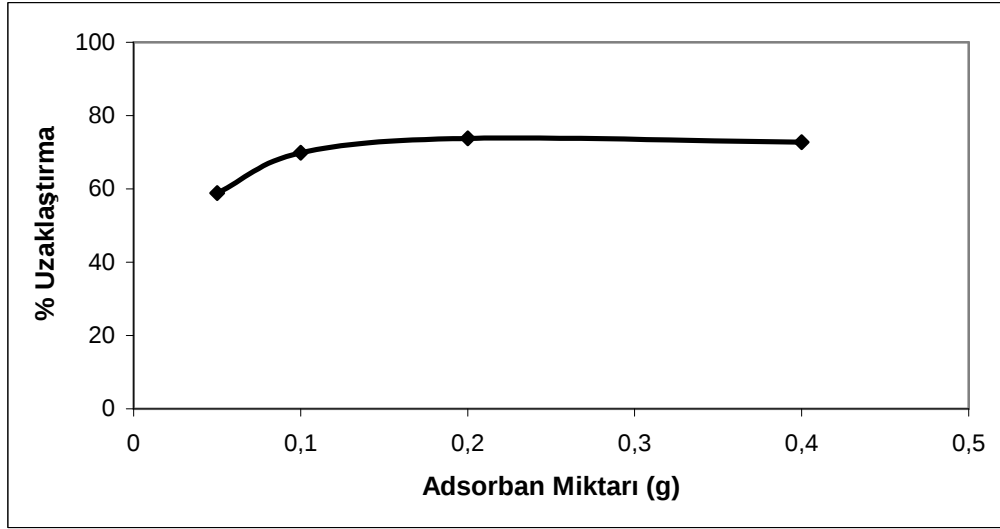
Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cu Miktarı (µg/0,05-0,1-0,2-0,4g)	% Uzaklaştırma
0,05	9,255	3,868	269,370	58,21
0,1	9,255	3,528	286,350	61,88
0,2	9,255	2,717	326,900	70,64
0,4	9,255	2,863	319,600	69,07



Şekil 4.7 Adsorban miktarı değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.8 Cd(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cd Miktarı ($\mu\text{g}/0,05-0,1-0,2-0,4\text{g}$)	% Uzaklaştırma
0,05	9,592	3,948	282,200	58,84
0,1	9,592	2,893	334,950	69,84
0,2	9,592	2,512	354,000	73,81
0,4	9,592	2,611	349,050	72,78



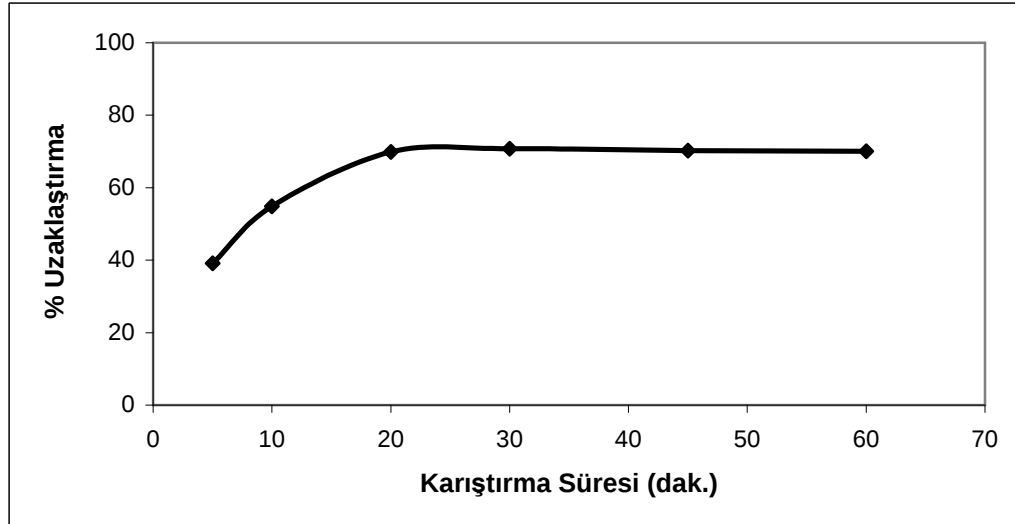
Şekil 4.8 Adsorban miktarı değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.7.4 Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorban olarak kullanılan bentonitten 0,2' şer gramlık tartım alınarak, başlangıç pH'sı 4,5'a ayarlanmış olan 50 mL, 10 mg/L'lik Cu(II), Cd(II) çözeltileriyle 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika sürelerle karıştırma yapılmıştır. Çözeltilerden 10'ar mL alınarak 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ve sulu fazda kalan Cu(II), Cd(II) iyon derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II), metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.9' da ve Çizelge 4.10' da verilmiştir. Şekil 4.9' da ve Şekil 4.10'da metal iyonlarının tutulması üzerine karıştırma miktarının etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 Cu(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

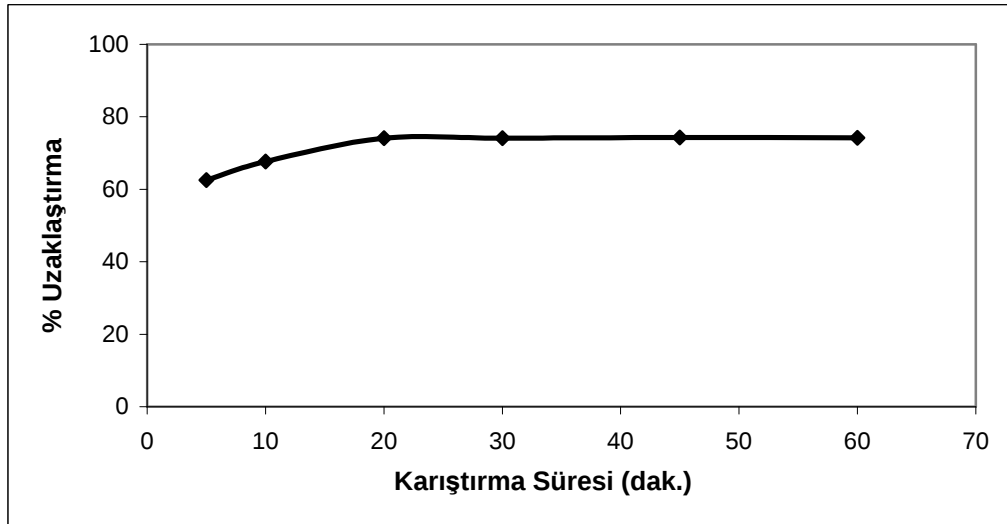
Karıştırma Süresi	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cu Miktarı ($\mu\text{g}/0,2\text{g}$)	% Uzaklaştırma
5'	9,964	6,066	194,900	39,12
10'	9,964	4,501	273,150	54,83
20'	9,964	2,998	348,300	69,91
30'	9,964	2,916	352,400	70,73
45'	9,964	2,965	349,950	70,24
60'	9,964	2,980	349,200	70,09



Şekil 4.9 Karıştırma süresi değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.10 Cd(II) iyonunun bentonit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma Süresi	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
5'	9,773	3,659	305,700	62,56
10'	9,773	3,164	330,450	67,63
20'	9,773	2,532	362,065	74,09
30'	9,773	2,529	362,200	74,12
45'	9,773	2,512	363,042	74,29
60'	9,773	2,519	362,715	74,23



Şekil 4.10 Karıştırma süresi değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.7.5 Kinetik Çalışma

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin çözünmüş madde-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu amaçla, bentonitten 0,5' er gramlık tartım alınarak, başlangıç pH'sı 4,5'e ayarlanmış olan 300 mL, 100 mg/L'lik Cu(II) ve Cd(II) çözeltileriyle 3 saat süreyle karıştırma yapılmıştır. 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda çözeltilerden örnek alınmıştır. Bu örnekler, 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ve sulu fazda kalan Cu(II), Cd(II) iyon derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II) metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.11' de ve Çizelge 4.12' de verilmiştir. Şekil 4.11' de ve Şekil 4.12' de kinetik çalışma grafikleri gösterilmiştir.

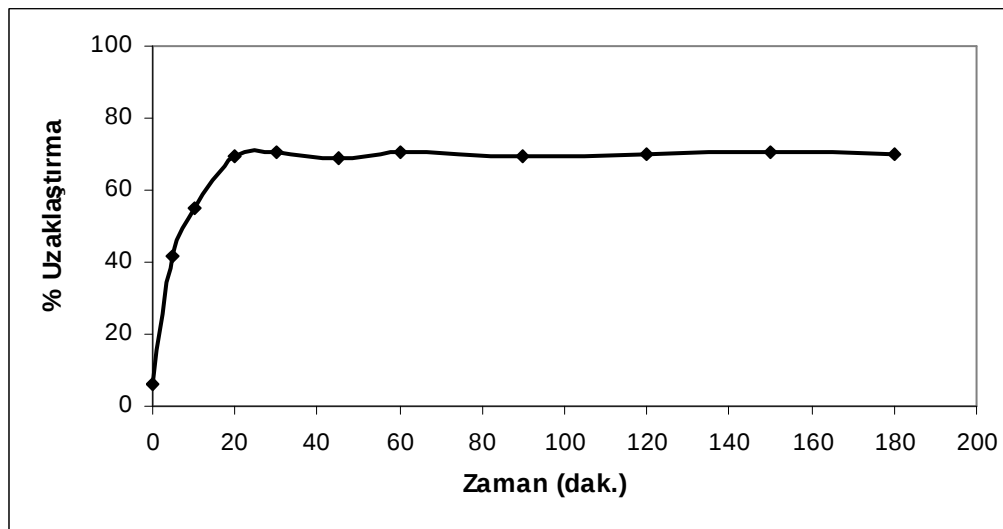
Çizelge 4.11 Cu(II) iyonuna ait kinetik çalışma sonuçları

Karıştırma Süresi	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan Cu miktarı (mg/L)	Dengeye Fraksiyonel Yaklaşım $[U=(Co-Ct)/Co]$	% Uzaklaştırma
0'	10,280	9,625	0,064	6,37
5'	10,280	5,977	0,419	41,86
10'	10,280	4,637	0,549	54,89
20'	10,280	3,121	0,696	69,64
30'	10,280	3,037	0,705	70,46
45'	10,280	3,171	0,692	69,15
60'	10,280	3,008	0,707	70,74
90'	10,280	3,138	0,695	69,47
120'	10,280	3,094	0,699	69,90
150'	10,280	3,002	0,708	70,80
180'	10,280	3,108	0,698	69,77

U = Dengeye fraksiyonel yaklaşım

Co = Başlangıçtaki Cu konsantrasyonu (mg/L)

Ct = t zamanındaki Cu konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 4.11 Cu(II) iyonuna ait kinetik çalışma grafiği

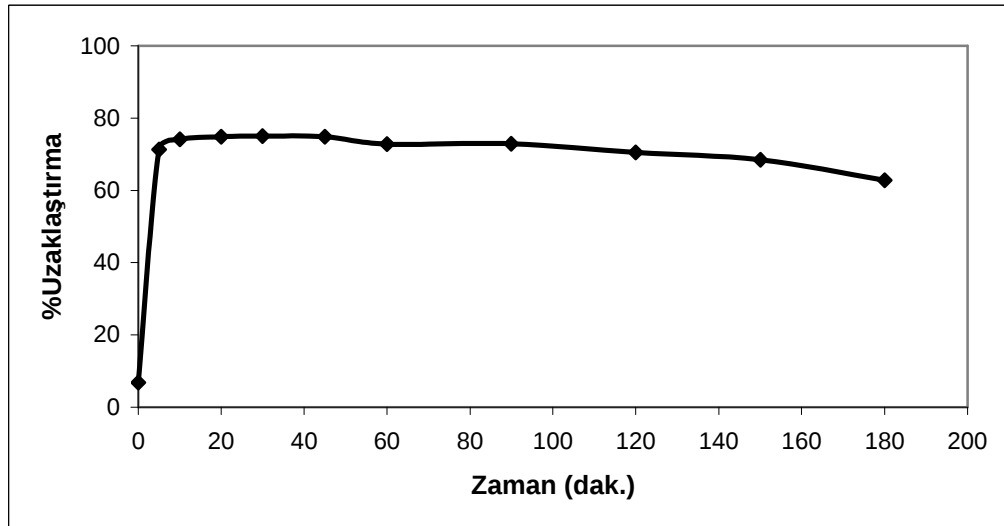
Çizelge 4.12 Cd(II) iyonuna ait kinetik çalışma sonuçları

Karıştırma Süresi	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Dengeye Fraksiyonel Yaklaşım $[U=(Co-Ct)/Co]$	% Uzaklaştırma
0'	9,918	9,244	0,068	6,80
5'	9,918	2,848	0,713	71,28
10'	9,918	2,565	0,741	74,14
20'	9,918	2,495	0,748	74,84
30'	9,918	2,481	0,750	74,98
45'	9,918	2,499	0,748	74,80
60'	9,918	2,696	0,728	72,82
90'	9,918	2,692	0,729	72,86
120'	9,918	2,924	0,705	70,52
150'	9,918	3,125	0,685	68,49
180'	9,918	3,692	0,628	62,77

U = Dengeye fraksiyonel yaklaşım

Co = Başlangıçtaki Cd konsantrasyonu (mg/L)

Ct = t zamanındaki Cd konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 4.12 Cd(II) iyonuna ait kinetik çalışma grafiği

4.7.6 Yabancı İyon Etkisi

Bentonit ile ağır metallerin gideriminde yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada kesikli yöntem kullanılmıştır. Yabancı iyon olarak kullanılmak üzere Co(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II) çözeltilerinden 10 mg/L konsantrasyonunda 50' şer mL hazırlanarak 250 mL lik bir balona konulmuştur. Cu(II) ve Cd(II) çözeltilerinden de 10 mg/L konsantrasyonunda 50' şer mL hazırlanıp aynı balona konulmuştur ve çözeltinin pH'sı 4,5 olarak ayarlanmıştır. Bentonit' den 0.2 g tartım alınıp balona ilave edilmiştir. Çalkalayıcıda 30 dakika çalkalandıktan sonra çözeltiden Cu(II) ve Cd(II) için iki ayrı tüpe 10' ar mL numune alınıp santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası numuneler AAS' de okutularak yabancı iyon varlığında Cu(II)' nin ve Cd(II)' nin % uzaklaştırılma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.13' de ve Çizelge 4.14' de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Adsorban olarak bentonit kullanılan çalışmada Cu(II) iyonu için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

Girişim İyonları	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
Fe, Mn, Zn, Co, Cd	9,680	2,813	343,35	70,94

Çizelge 4.14 Adsorban olarak bentonit kullanılan çalışmada Cd(II) iyonu için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

Girişim İyonları	Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
Fe, Mn, Zn, Co, Cu	10,070	2,784	364,300	72,35

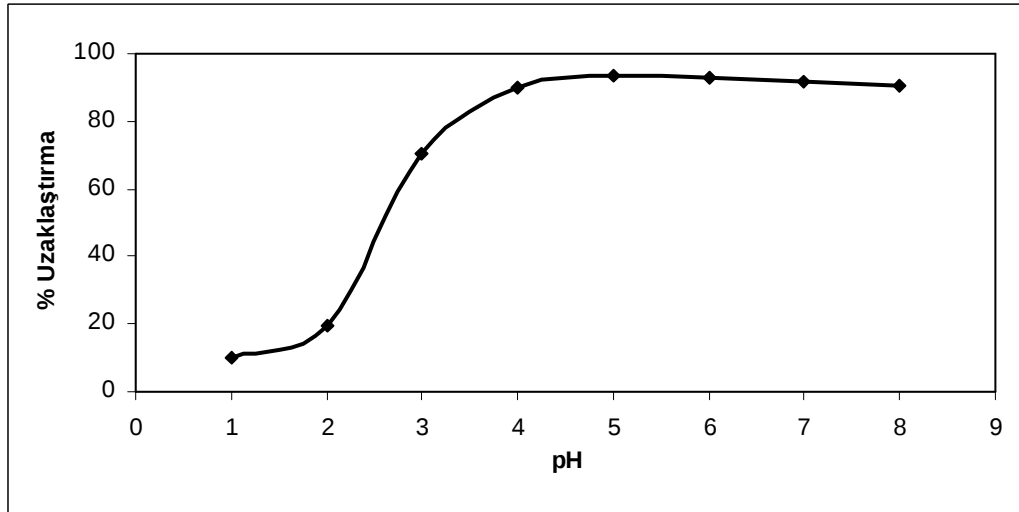
4.8 *Phanerochaete chrysosporium* ile İmmobilize Edilmiş Bentonit Üzerine Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

4.8.1 pH' ın Etkisi

Phanerochaete chrysosporium ile immobilize edilmiş bentonit ile maksimum biyosorpsiyonun sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla kesikli yöntem uygulanarak her bir element için pH' ları 1-8 aralığında olan 10 mg/L derişimde 50 mL hacminde Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH ayarlaması 1M HCl ve 1M NH₃ çözeltileri kullanılarak pH metre yardımıyla yapılmıştır. pH ayarlamasından sonra her çözeltinin içine 0,2 g immobilize edilmiş bentonit ilave edilerek 250 rpm hızda oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan Cu(II), Cd(II) metal iyonu derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.15' de ve Çizelge 4.16' da verilmiştir, Şekil 4.15' de ve Şekil 4.16' da grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.15 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi

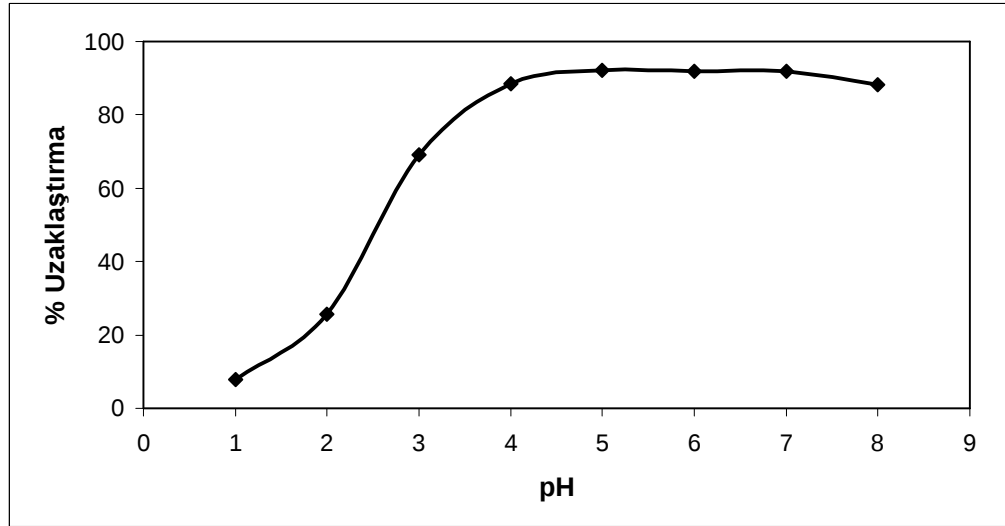
pH	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaşma
1	9,450	8,498	47,580	10,07
2	9,450	7,621	91,450	19,35
3	9,450	2,799	332,535	70,38
4	9,450	0,927	426,160	90,19
5	9,450	0,625	441,275	93,39
6	9,450	0,651	439,940	93,11
7	9,450	0,808	432,100	91,45
8	9,450	0,919	426,533	90,27



Şekil 4.15 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada pH değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.16 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd(II) iyonunun biyosorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	10,230	9,428	40,110	7,84
2	10,230	7,592	131,880	25,78
3	10,230	3,157	353,675	69,14
4	10,230	1,176	452,685	88,50
5	10,230	0,812	470,915	92,07
6	10,230	0,821	470,440	91,97
7	10,230	0,838	469,600	91,81
8	10,230	1,193	451,830	88,33



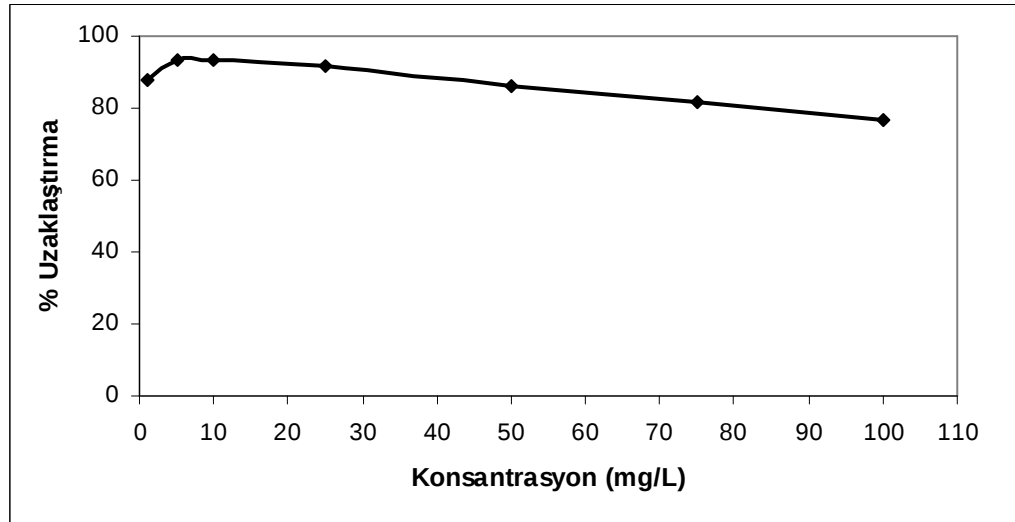
Şekil 4.16 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada pH değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.8.2 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Cu(II), Cd(II) metal iyonlarının biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine tutunmasına bu metallerin derişimlerinin etkisi kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.17' de ve Şekil 4.18'de metal iyonlarının tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi gösterilmiştir. Bu amaçla, 1, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L derişimde ve 50 mL hacminde bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti içerisine 0,2 g immobilize edilmiş bentonit ilave edilerek 25 °C sıcaklık ve pH 5'de 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilmiş ve sulu fazda kalan metal derişimleri Cu(II), Cd(II) metal iyonları derişimleri arasındaki fark AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan metal miktarları hesaplanmıştır. Tayin sonuçları Çizelge 4.17' de ve Çizelge 4.18' de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

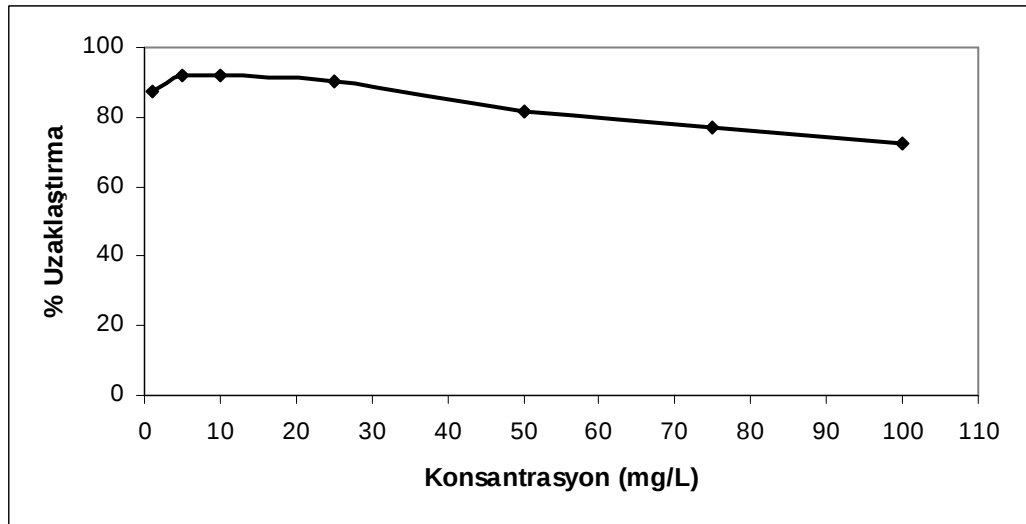
Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	1,012	0,121	44,550	88,04
5	5,141	0,339	240,100	93,41
10	9,910	0,680	461,520	93,14
25	2,485	0,184	1150,350	92,58
50	5,139	0,724	2207,500	85,91
75	7,570	1,386	3092,100	81,69
100	10,163	2,357	3903,050	76,81



Şekil 4.17 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada konsantrasyon değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.18 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd(II) iyonunun biyosorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Bentonitte Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	0,908	0,117	39,550	87,10
5	4,859	0,398	223,050	91,81
10	9,937	0,778	457,930	92,17
25	2,542	0,252	1144,850	90,07
50	4,935	0,915	2010,000	81,46
75	7,488	1,724	2882,000	76,98
100	9,822	2,703	3559,500	72,48



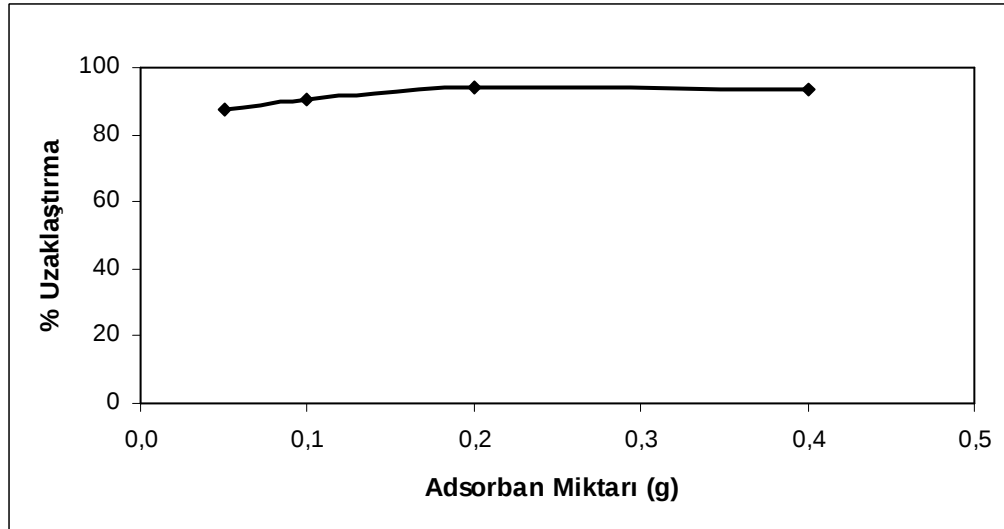
Şekil 4.18 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada konsantrasyon değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.8.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla kesikli yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 10 mg/L derişime sahip standart Cu(II), Cd(II), metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, 0,4 g miktarlarında immobilize edilmiş bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında pH 5’de ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan Cu(II), Cd(II), metal iyonları derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II), metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.19’ da ve Çizelge 4.20’ de verilmiştir. Adsorban miktarı ile Cu(II), Cd(II) metal iyonlarının uzaklaştırılma yüzdeleri arasında çizilen grafik Şekil 4.19’ da ve Şekil 4.20’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

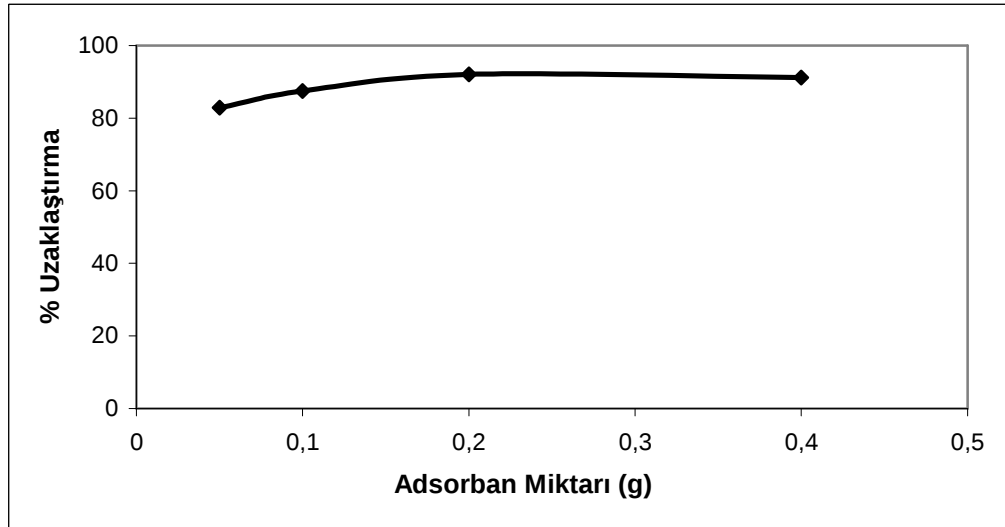
Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,05-0,1-0,2-0,4g)	% Uzaklaştırma
0,05	9,824	1,210	430,700	87,68
0,1	9,824	0,956	443,400	90,27
0,2	9,824	0,592	461,615	93,98
0,4	9,824	0,645	458,975	93,44



Şekil 4.19 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada adsorban miktarı değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.20 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd(II) iyonunun biyosorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,05-0,1-0,2-0,4g)	% Uzaklaştırma
0,05	10,100	1,727	418,650	82,90
0,1	10,100	1,263	441,845	87,49
0,2	10,100	0,804	464,805	92,04
0,4	10,100	0,889	460,565	91,20



Şekil 4.20 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada adsorban miktarı değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.8.4 Kinetik Çalışma

Kinetik çalışma için kesikli yöntem kullanılmıştır ve bu amaçla biyokütle ile immobilize edilmiş bentonitden 0,5' er gramlık tartım alınarak, başlangıç pH'sı 5'e ayarlanmış olan 300 mL, 100 mg/L'lik Cu(II) ve Cd(II) çözeltileriyle 3 saat süreyle karıştırma yapılmıştır. 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda çözeltilerden örnek alınmıştır. Bu örnekler, 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ve sulu fazda kalan Cu(II), Cd(II) iyon derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II) metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.21' de ve Çizelge 4.22' de verilmiştir. Şekil 4.21' de ve Şekil 4.22' de de kinetik çalışma grafikleri gösterilmiştir.

Adsorpsiyon sürecinin doğası, belli bir miktar adsorbanın sabit sıcaklıkta adsorpladığı madde miktarı ile denge derişimi arasındaki bağıntının çeşitli izoterm modellerine uygulanmasıyla belirlenebilir. Adsorpsiyon olayının doğasını tanımlamak üzere kinetik çalışma sonucu elde edilen deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış, Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarına ait izotermle ilgili grafikler Şekil 4.23'de ve Şekil 4.24' de verilmiştir. Grafiklerden elde edilen değerler Çizelge 4.23' de verilmiştir.

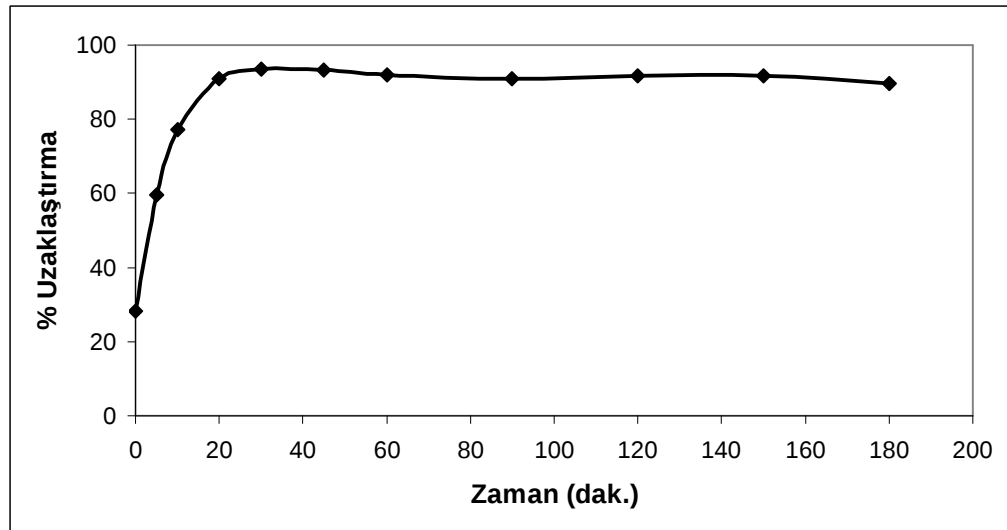
Çizelge 4.21 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) iyonuna ait değerler

Zaman (dak.)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Dengeye Fraksiyonel Yaklaşım $[U=(C_0-C_t)/C_0]$	% Uzaklaştırma
0'	9,538	6,841	0,283	28,28
5'	9,538	3,858	0,595	59,55
10'	9,538	2,165	0,773	77,30
20'	9,538	0,865	0,909	90,93
30'	9,538	0,625	0,934	93,45
45'	9,538	0,643	0,933	93,26
60'	9,538	0,758	0,921	92,06
90'	9,538	0,863	0,910	90,95
120'	9,538	0,788	0,917	91,74
150'	9,538	0,786	0,918	91,76
180'	9,538	0,981	0,897	89,72

U = Dengeye fraksiyonel yaklaşım

C₀ = Başlangıçtaki Cu konsantrasyonu (mg/L)

C_t = t zamanındaki Cu konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 4.21 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

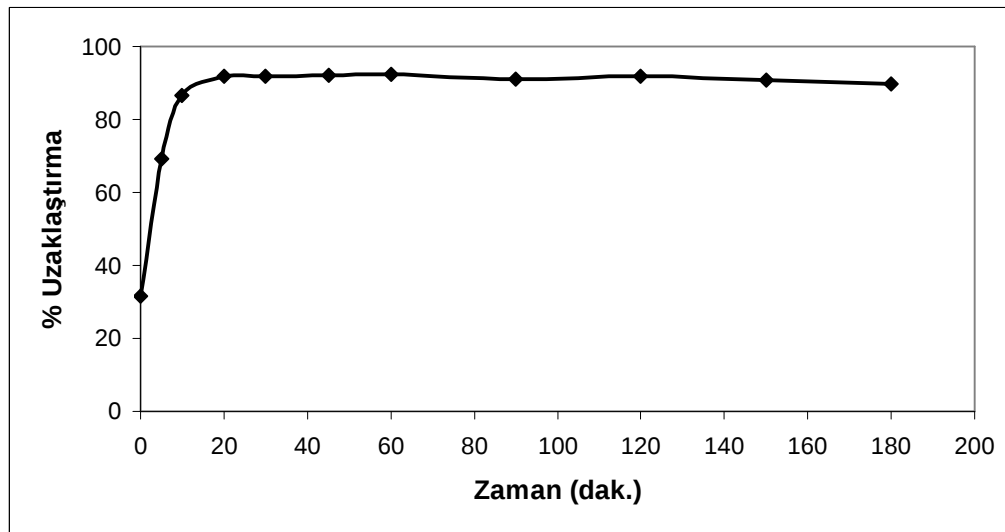
Çizelge 4.22 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cd(II) iyonuna ait değerler

Zaman (dakika)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Dengeye Fraksiyonel Yaklaşım $[U=(C_0-C_t)/C_0]$	% Uzaklaştırma
0'	9,637	6,581	0,317	31,71
5'	9,637	2,976	0,691	69,12
10'	9,637	1,286	0,867	86,65
20'	9,637	0,796	0,917	91,74
30'	9,637	0,778	0,919	91,92
45'	9,637	0,751	0,922	92,21
60'	9,637	0,731	0,924	92,42
90'	9,637	0,852	0,912	91,16
120'	9,637	0,795	0,917	91,75
150'	9,637	0,878	0,909	90,89
180'	9,637	0,992	0,897	89,71

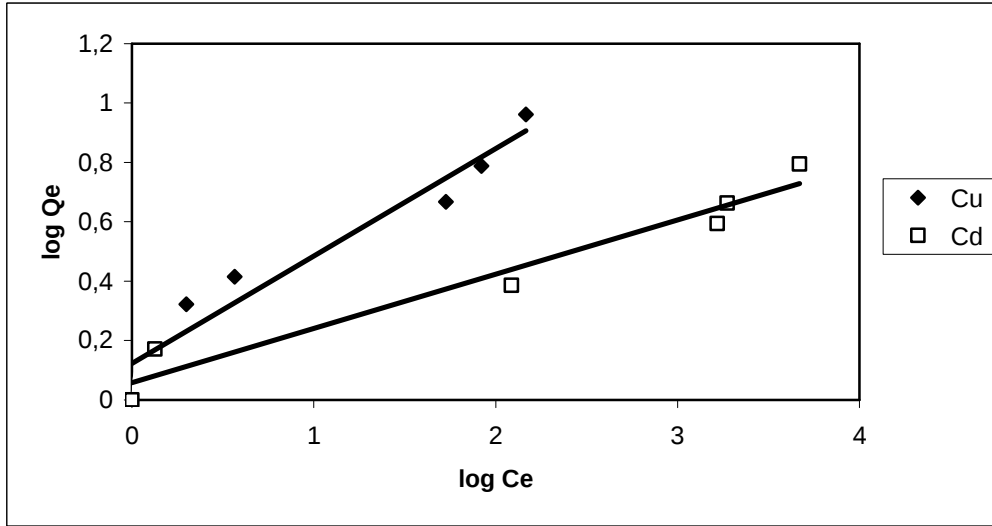
U = Dengeye fraksiyonel yaklaşım

C₀ = Başlangıçtaki Cd konsantrasyonu (mg/L)

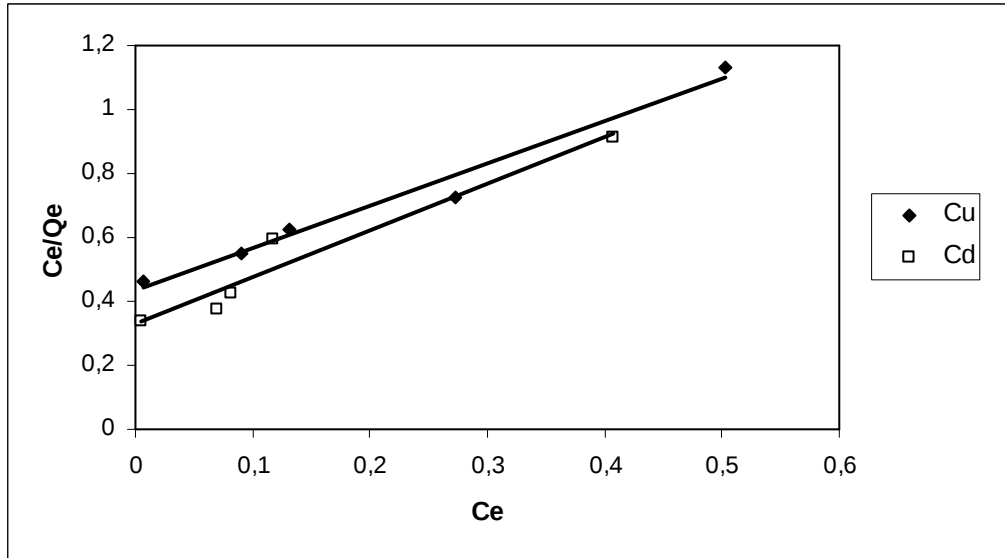
C_t = t zamanındaki Cd konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 4.22 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği



Şekil 4.23 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) ve Cd(II) metal iyonları için Freundlich izotermi



Şekil 4.24 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan kinetik çalışmada Cu(II) ve Cd(II) metal iyonları için Langmuir izotermi

Çizelge 4.23 Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarının biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorpsiyonundaki Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

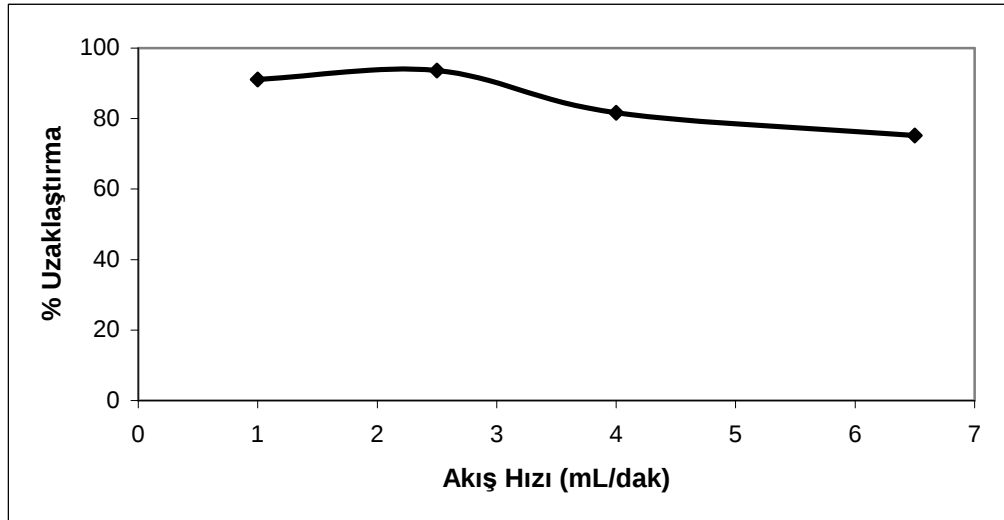
Metal İyonu	Langmuir İzoterm Metodu				Freundlich İzoterm Metodu		
	b	Q_0	R^2	R_L	K_f	n	R^2
Cu(II)	1,321	0,433	0,977	0,806	0,362	0,123	0,932
Cd(II)	1,450	0,331	0,943	0,745	0,188	0,058	0,954

4.8.5 Akış Hızının Etkisi

Akış hızının, ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine etkisini araştırmak amacıyla, 10 mg/L'lik Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri daha önce belirlenen optimum şartlarda (pH : 5; adsorban miktarı : 0,2 g) *P. chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit içeren kolonlardan peristaltik pompa yardımıyla 1 mL/dak.; 2,5 mL/dak.; 4 mL/dak.; 6,5 mL/dak. akış hızlarında geçirilmiştir. Elde edilen süzüntü örnekleri AAS 'de okutularak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının derişimleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki metal iyonu derişimleri arasındaki fark yardımıyla uzaklaştırılan Cu(II), Cd(II) metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.24' de ve Çizelge 4.25' de verilmiştir. Şekil 4.25' de ve Şekil 4.26' da da akış hızı çalışma grafikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.24 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

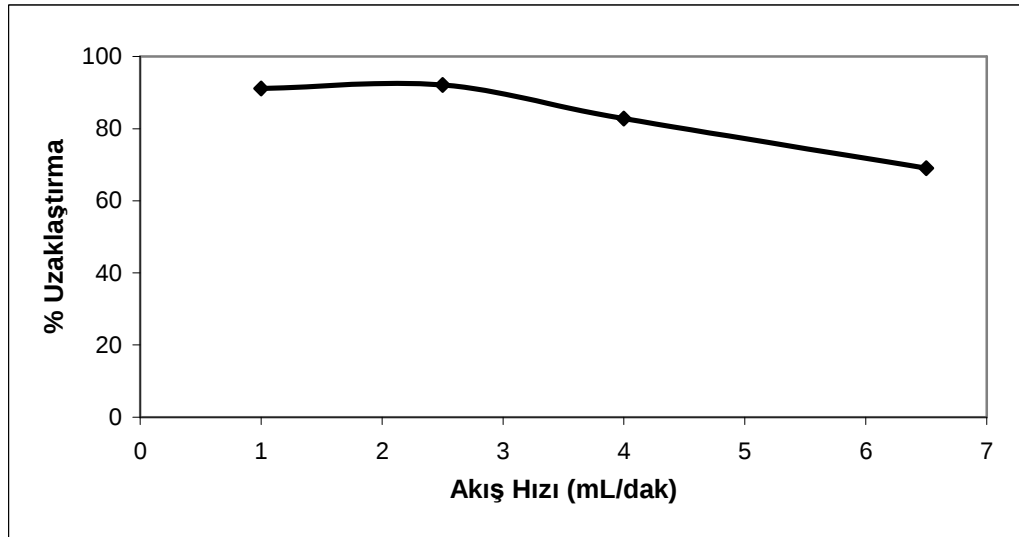
Akış Hızı (ml/dak.)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cu miktarı (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	9,824	0,8775	447,3250	91,07
2,5	9,824	0,5803	459,8850	93,62
4	9,824	1,7983	401,2850	81,69
6,5	9,824	2,4320	369,6000	75,24



Şekil 4.25 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada akış hızı değerlerine karşı Cu(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.25 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine Cd(II) iyonunun biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi

Akış Hızı (ml/dak.)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Cd miktarı (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
1	10,100	0,893	460,340	91,16
2,5	10,100	0,795	465,245	92,13
4	10,100	1,734	418,300	82,83
6,5	10,100	3,128	348,590	69,03



Şekil 4.26 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit kullanılan çalışmada akış hızı değerlerine karşı Cd(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

4.8.6 Geri Kazanım İçin Uygun Elüentin Seçimi

Geri kazanım için uygun elüent cinsinin ve uygun elüent hacminin belirlenmesi amacıyla *P. chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit içeren beş ayrı kolondan optimum şartlarda (pH : 5; adsorban miktarı : 0,2 g ; akış hızı ; 2,5 mL/dak.) 10 mg/L'lik Cu(II) ve Cd(II) metal çözeltileri geçirilmiştir. Elüent olarak HCl/su (1M), HCl/aseton (1M), HNO₃/su (1M), HNO₃/aseton (1M), EDTA/su (0,1M) çözeltilerinden 5mL, 10mL ve 15 mL kullanılarak 2 mL/dak. akış hızında Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanılan metal çözeltilerinin AAS' de ölçümü alınarak geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar Çizelge 4.26' da ve Çizelge 4.27' de verilmiştir.

Çizelge 4.26 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorplanmış Cu(II) iyonunun geri kazanımına elüent cinsi ve elüent hacminin etkisi

Elüent Tipi	Konsantrasyon (M)	Elüent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
HCl / su	1	5	96,16
		10	99,97
		15	99,90
HNO ₃ / su	1	5	96,02
		10	99,96
		15	99,74
HCl / aseton	1	5	96,43
		10	99,65
		15	99,91
HNO ₃ / aseton	1	5	96,60
		10	99,67
		15	99,96
EDTA	0,1	5	96,52
		10	99,40
		15	99,88

Çizelge 4.27 Biyokütle ile immobilize edilmiş bentonit üzerine adsorplanmış Cd(II) iyonunun geri kazanımına elüent cinsi ve elüent hacminin etkisi

Elüent Tipi	Konsantrasyon (M)	Elüent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
HCl / su	1	5	95,04
		10	99,94
		15	99,99
HNO ₃ / su	1	5	94,75
		10	99,82
		15	99,96
HCl / aseton	1	5	94,81
		10	99,25
		15	99,99
HNO ₃ / aseton	1	5	94,67
		10	99,42
		15	99,87
EDTA	0,1	5	94,88
		10	99,78
		15	94,88

4.8.7 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Önzenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi amacıyla 20 µg bakır içeren 50, 100, 150, 250, 500, ve 750 mL’lik Cu(II) çözeltileri ve 20 µg kadmiyum içeren 50, 100, 150, 250, 500, ve 750 mL’lik Cd(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler *P. chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit içeren kolonlardan optimum şartlarda (pH : 5; adsorban miktarı : 0,2 g ; akış hızı ; 2,5 mL/dak.) geçirilmiş ve 10 mL HCl/su (1M) elüenti kullanılarak geri kazanımları yapılmıştır. Geri kazanılan metal çözeltilerinin AAS’ de ölçümü alınarak geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Her iki metal çözeltisi için de geri kazanım değerleri 250 mL lik çözelti hacmine kadar yaklaşık % 100 dür ancak 500 mL lik örnek çözeltisinde % 97’ lere, 750 mL lik örnek çözeltisinde % 94-96’ lara düşmektedir. Buna göre önzenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacmi 250 mL olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.28’ de ve Çizelge 4.29’ da Cu(II) ve Cd(II) metal çözeltileri için örnek hacimleri ve geri kazanım değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.28 Cu(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
50	99,73
100	99,86
150	99,94
250	99,57
500	97,42
750	94,89

Çizelge 4.29 Cd(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
50	99,91
100	99,87
150	99,60
250	99,90
500	97,89
750	96,69

4.8.8 Zenginleştirme Faktörü Tayini

Zenginleştirme faktörünü tayini “örnek hacmi” çalışması ile gerçekleştirilmiştir. 20 µg Cu(II) içeren 250 mL lik örnek çözeltisinden 10 mL HCl/su elüenti kullanılarak % 99,57 lik geri kazanım elde edilmiştir. Cu(II) iyonu için 250 mL lik örnek hacmi önzenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek hacim olduğuna göre önzenginleştirme faktörü 25 dir. 20 µg Cd(II) içeren 250 mL lik örnek çözeltisinden 10 mL HCl/su elüenti kullanılarak % 99,9 luk geri kazanım elde edilmiştir. Cd(II) iyonu için 250 mL lik örnek hacmi önzenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek hacim olduğuna göre önzenginleştirme faktörü 25 dir.

Çizelge 4.30’ da Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarının zenginleştirme faktörü değerleri diğer çözelti bilgileriyle birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.30 Cu(II) ve Cd(II) metal iyonları için zenginleştirme faktörü değerleri

Metal İyonu	Çözelti Hacmi (mL)	Metal Miktarı (µg)	Elüent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım	Zenginleştirme Faktörü
Cu(II)	250	20	10	99,57	25
Cd(II)	250	20	10	99,90	25

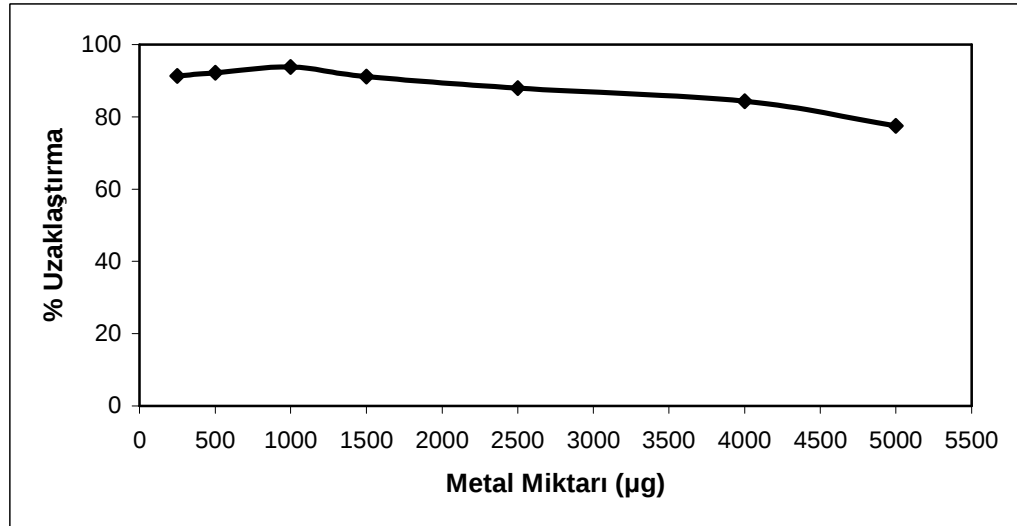
4.8.9 Kolon Kapasitesi

Ağır metal gideriminin ve ön zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek metal konsantrasyonunun saptanması amacıyla konsantrasyonları 5, 10, 20, 30, 50, 80, 100 mg/L olacak şekilde 50 mL lik balon jojelerde Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler optimum şartlar (pH : 5; adsorban miktarı : 0,2 g; akış hızı : 2,5 mL/dak.) altında kolondan geçirilerek adsorpsiyonu sağlanmıştır. Kolondan geçirilmiş Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri AAS' de okutulmuş, adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası metal konsantrasyonu farkından % uzaklaştırma değerleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar Çizelge 4.31' de ve Çizelge 4.32' de grafikler de Şekil 4.27' de ve Şekil 4.28' de verilmiştir. Cu(II) ve Cd(II) için % uzaklaştırma değerlerinin en yüksek olduğu konsantrasyon 20 mg/L dir. Bu nedenle bu konsantrasyondaki adsorpsiyon miktarı baz alınarak her iki metal için de 1g biyosorbentin adsorpsiyon miktarı mg cinsinden hesaplanmış ve adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 4,573 mg/g, Cd(II) için 4,542 mg/g bulunmuştur.

Çizelge 4.31 Cu(II) iyonuna ait kapasite çalışması sonuçları

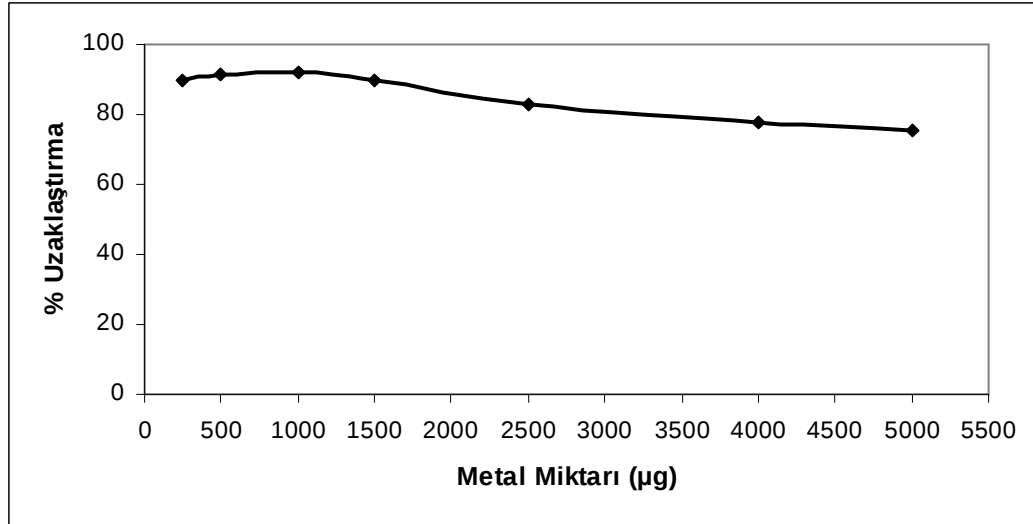
Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma	Seyreltme Oranı
5	4,972	0,4313	227	91,33	-
10	10,120	0,7928	466	92,17	-
20	9,775	0,6056	917	93,80	1/2
30	9,864	0,8764	1348	91,12	1/3
50	9,928	1,1948	2183	87,97	1/5
80	7,810	1,2235	2635	84,33	1/10
100	10,315	2,3215	3997	77,49	1/10



Şekil 4.27 Çözeltideki Cu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 4.32 Cd(II) iyonuna ait kapasite çalışması sonuçları

Teorik Konsantrasyon	Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma	Seyreltme Oranı
5	5,170	0,536	232	89,62	-
10	10,023	0,874	457	91,28	-
20	9,870	0,786	908	92,04	1/2
30	9,930	0,998	1340	89,95	1/3
50	9,821	1,672	2037	82,98	1/5
80	7,892	1,770	3061	77,57	1/10
100	10,415	2,541	3937	75,60	1/10



Şekil 4.28 Çözeltideki Cd miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği

4.8.10 Yabancı İyon Etkisi

Ağır metallerin gideriminde yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada kesikli yöntem kullanılmıştır. Yabancı iyon olarak kullanılmak üzere Co(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II) çözeltilerinden 10 mg/L konsantrasyonunda 50' şer mL hazırlanarak 250 mL lik bir balona konulmuştur. Cu(II) ve Cd(II) çözeltilerinden de 10 mg/L konsantrasyonunda 50' şer mL hazırlanıp aynı balona konulmuştur ve çözeltinin pH'ı 5 olarak ayarlanmıştır. *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit' den 0,2 g tartım alınıp balona ilave edilmiştir. Çalkalayıcıda 30 dakika çalkalandıktan sonra çözeltiden Cu(II) ve Cd(II) için iki ayrı tüpe 10' ar mL numune alınıp santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası numuneler AAS' de okutularak yabancı iyon varlığında Cu(II)' nin ve Cd(II)' nin % uzaklaştırılma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.33' de ve Çizelge 4.34' de verilmiştir.

Çizelge 4.33 Cu(II) iyonu için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

Girişim İyonları	Başlangıç Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cu Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cu Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
Fe, Mn, Zn, Co, Cd	9,680	0,669	450,55	93,09

Çizelge 4.34 Cd(II) iyonu için yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

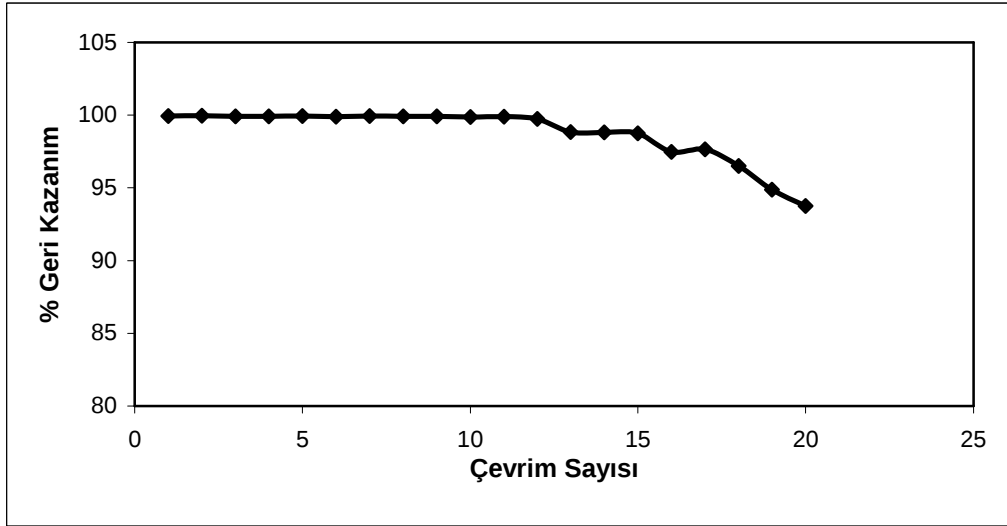
Girişim İyonları	Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cd Konsantrasyonu (mg/L)	Alınan Cd Miktarı (µg/0,2g)	% Uzaklaştırma
Fe, Mn, Zn, Co, Cu	10,070	0,902	458,415	91,05

4.8.11 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği

Adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini test etmek amacıyla her metal için yirmi adet adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi yapılmıştır. Çevrimler günde beş çevrim olacak şekilde ard arda dört günde tamamlanmıştır. Adsorpsiyon işlemleri optimum koşullarda (adsorban miktarı : 0,2 g; pH : 5; akış hızı : 2,5 mL/dak.) her çevrim için 50' şer mL 10 mg/L lik metal çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Desorpsiyon işlemleri de HCl/su (1M) elüentinden 10' ar mL kullanılarak 2 mL/dak. akış hızında yapılmıştır. Her desorpsiyon çevriminden alınan numuneler AAS' de okutularak her iki metal için de geri kazanım değerleri bulunmuştur. Çizelge 4.35' de ve Çizelge 4.36' da Cu(II) ve Cd(II) için geri kazanım değerleri verilmiştir. Şekil 4.29' da ve 4.30' da da çevrim sayısına karşı Cu(II)' nin ve Cd(II)' nin geri kazanım değerleri grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4.35 Kolonun tekrar kullanılabilirliği çalışmasına ait Cu(II) iyonunun geri kazanım değerleri

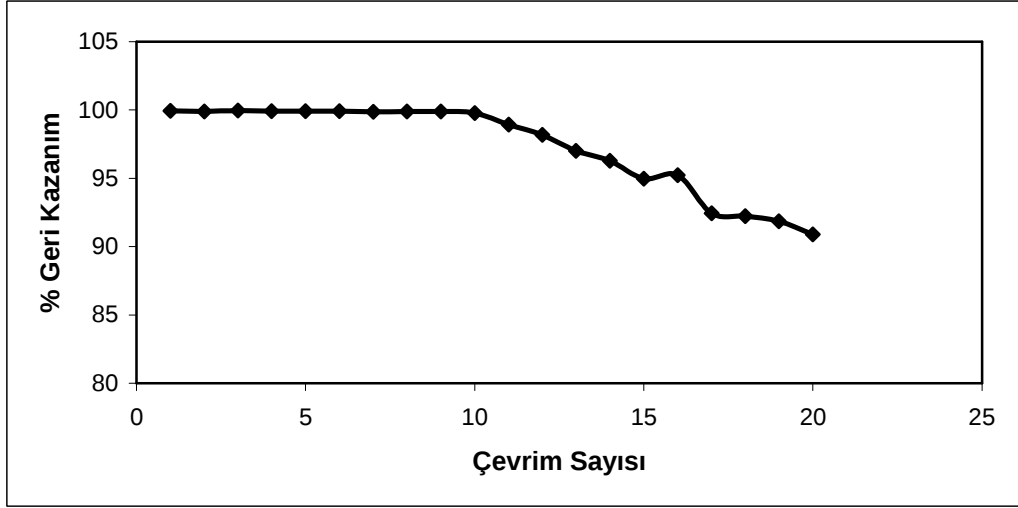
Çevrim	% Geri kazanım
1	99,93
2	99,96
3	99,92
4	99,92
5	99,93
6	99,90
7	99,95
8	99,92
9	99,91
10	99,88
11	99,90
12	99,73
13	98,83
14	98,81
15	98,74
16	97,48
17	97,65
18	96,50
19	94,88
20	93,75



Şekil 4.29 Çevrim sayısına karşı Cu(II) iyonunun % geri kazanım grafiği

Çizelge 4.36 Kolonun tekrar kullanılabilirliği çalışmasına ait Cd(II) iyonunun geri kazanım değerleri

Çevrim Sayısı	% Geri kazanım
1	99,94
2	99,89
3	99,96
4	99,92
5	99,92
6	99,92
7	99,87
8	99,89
9	99,90
10	99,77
11	98,94
12	98,18
13	97,01
14	96,28
15	94,98
16	95,22
17	92,45
18	92,22
19	91,85
20	90,90



Şekil 4.30 Çevrim sayısına karşı Cd(II) iyonunun % geri kazanım grafiği

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Günümüzde daha çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları, toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun çalışmalarla mümkündür. Bu nedenle su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır. Toprak ve havada kirlilik yaratan materyallerin zamanla yağmur, kar gibi etkenlerle suya geçmesinden dolayı kirlilikler içinde en önemlisi su kirliliği olarak düşünülebilir. Bu nedenle su kirlenmesinde özellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal kirliliğinin dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir.

Ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla tutulması amacıyla çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada bentonit ve bentonit üzerine immobilize edilmiş *Phanerochaete chrysosporium* fungusu adsorban olarak kullanılarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve eser konsantrasyonda bulundukları analiz örneklerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

5.1 pH' ın Etkisi

Öncelikle bentonitin ağır metalleri adsorpsiyonunu açıklamaya çalışırsak; sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici iyonları adsorplayabilirler. Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları adsorpsiyonu kontrol etmede çok önemlidirler. Bununla birlikte mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonu da hücre zarlarının içerdiği negatif yüklü fonksiyonel gruplar ile pozitif yüklü ağır metallerin etkileşimi sayesinde gerçekleşmektedir.

Düşük pH değerinde bentonit yüzeyindeki aktif noktalarda ve mikroorganizmanın hücre zarında hidrojen iyonları ile metal iyonları adsorplanabilmek için birbirleriyle yarış halindedir ve düşük pH değerlerinde gerek bentonit yüzeyindeki aktif noktalara gerekse mikroorganizmanın hücre zarındaki aktif bölgelere hidrojen iyonlarının adsorplanabileceği söylenebilir. Yüksek proton konsantrasyonlarında ise bentonit yüzeyindeki aktif noktalarda ve hücre zarındaki aktif bölgelerde negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir.

pH' ın ağır metal giderimindeki etkisini incelemek için yapılan çalışmada pH 1-8 aralığında değişen pH değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3' de ve Şekil 4.4' de Cu ve Cd iyonlarının bentonit ile uzaklaştırılması pH 1-4 aralığında hızlı bir artış gösterirken pH 4-8 aralığında ise sabit denilebilecek hafif azalmalar göstermiştir. % uzaklaştırma değerleri her iki metal için de pH 4 ve pH 5' de maksimuma ulaşırken pH 6'dan sonra küçük azalmalara rağmen sabit giden bir grafik elde edilmiştir. pH 4' de Cu(II) metali için bentonit uzaklaştırma değeri % 70,46; pH 5' de ise % 70,74' dür. Cd(II) metali için bentonit ile uzaklaştırma % leri % 73,99; pH 5' de % 72,51 dir. Bentonit ile yapılan çalışma için optimum pH değeri 4,5 olarak alınmıştır.

Phanerochaete chrysosporium ile immobilize edilmiş bentonit ile yapılan pH çalışmasında Şekil 4.15' de ve Şekil 4.16' da görüldüğü gibi pH 1-5 aralığında ağır metal giderim yüzdesi artarken pH 5-8 aralığında sabitlendiği gözlenmektedir. Her iki metal için de ağır metal gideriminin en üst düzeyde gerçekleştiği optimum pH değeri pH 5 olarak saptanmıştır. Cu(II) metali için pH 5' de uzaklaştırma % leri % 93,39; Cd(II) metali için % 92,07 dir.

5.2 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Metal giderimi üzerine metal konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla immobilize edilmemiş bentonit ve *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit ile çalışılmıştır. Her iki çalışmada da çözeltinin derişimi artukça iki metal için de adsorbanın yüzeyinde tutunan miktar artmakta ve belli bir konsantrasyondan sonra ya sabit kaldığı ya da giderek azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi ortamda madde miktarı artukça adsorban yüzeyinde daha fazla madde tutunduğundan, gözenekler dolmaya başladığında adsorplanan madde miktarı giderek azalacaktır. Çalışılan iki ayrı metal için de bu durum aynı paralellikte gerçekleşmektedir. Bu nedenle 10 mg/L konsantrasyon, her iki metal içinde optimum konsantrasyon değeri olarak seçilmiştir.

Bu konsantrasyon değerindeki uzaklaştırma % leri immobilize edilmemiş bentonit kullanıldığında Cu(II) için % 70,53 (Çizelge 4.5), Cd(II) için % 74,38 (Çizelge 4.6); immobilize edilmiş bentonit kullanıldığında Cu(II) için % 93,14 (Çizelge 4.17), Cd(II) için %92,17 (Çizelge 4.18) olarak bulunmuştur.

5.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Bentonit çalışmasına ait Şekil 4.7' de ve Şekil 4.8' de de görüldüğü gibi 0,2 g bentonit değerine kadar her iki metal için de uzaklaştırma % lerinde artış gözlenmiştir. 0,4 g bentonit değerinde de hemen hemen sabit kaldığı gözlenmektedir. 0,2 g bentonit kullanıldığında uzaklaştırma % leri Cu(II) için % 70,64; Cd(II) için % 73,81 olarak bulunmuştur.

Phanerochaete chrysosporium ile immobilize edilmiş bentonit ile yapılan çalışmaya ait Şekil 4.19' da ve Şekil 4.20' de de görüldüğü gibi 0,2 g adsorban miktarına kadar % uzaklaştırma değerlerinde bir artış gözlenirken 0,2 g ve 0,4 g adsorban miktarlarına karşılık gelen % uzaklaştırma değerleri hemen hemen aynıdır. 0,2 g adsorban kullanıldığında uzaklaştırma % leri Cu(II) için % 93,98; Cd(II) için % 92,04 olarak bulunmuştur.

En az miktarda adsorban kullanarak en üst düzeyde metal giderimine ulaşmak her iki çalışma için de optimum adsorban miktarı 0,2 g olarak saptanmıştır.

5.4 Karıştırma Süresinin Etkisi

Metal giderimi üzerine karıştırma süresinin etkisini incelemek amacıyla sadece bentonit ile çalışılmıştır. Karıştırma zamanı ile Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarının bağlanma yüzdeleri arasında çizilen grafiğe ait Şekil 4.9' da ve Şekil 4.10' da görüldüğü gibi bentonitin çalışılan metalleri bağlaması oldukça hızlıdır ve karıştırma zamanı ile adsorplanan miktar arasında süreye bağlı olarak fazla etkilenmemiştir ve 30 dak.dan sonra dengeye geldiği için tutulma miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Buna göre adsorban, metal çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermekte fakat belli bir değerden sonra karıştırma süresi artıkça gözenekler dolduğu için tutunan miktarın değişmediğini göstermektedir. Çalışılan bütün metaller için optimum karıştırma süresi olarak 30 dak. olarak seçilmiştir. Bu karıştırma sürelerindeki uzaklaştırma % leri Cu(II) için % 70,73, Cd(II) için % 74,12 olarak bulunmuştur.

5.5 Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin çözünmüş madde-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Gaz ya da sıvı fazda bulunan çözünmüş madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Film tabakasına gelen çözünmüş madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son

olarak da çözünmüş madde adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Bu amaçla yapılan *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit ve immobilize edilmemiş bentonitle yapılan çalışmalar incelendiğinde zamanla uzaklaştırma % lerinin belli bir süre artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre adsorban, metal çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir değere kadar artış göstermekte fakat belli bir değerden sonra karıştırma süresi artıkça gözenekler dolduğu için tutunan metal miktarının değişmediğini göstermektedir. Şekil 4.11-Şekil 4.12' ye ve Şekil 4.21-Şekil 4.22' ye baktığımızda her iki metal için de immobilize edilmiş ve immobilize edilmemiş bentonit kullanıldığında 30 dakikaya kadar adsorpsiyonda artış görülmekte ve 30 dakikadan sonra adsorpsiyon sabit kalmaktadır.

5.6 İzoterm Analizleri

Adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon enerjisinin sabit olup adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu, adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını ve adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder. Langmuir izotermi, düşük adsorpsiyon yoğunluklarında lineer adsorpsiyonu ve daha yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum yüzey kaplanmasını öngörür.

Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Çizelge 4.23'de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde bakırın immobilize edilmiş bentonitte adsorpsiyonunu Freundlich izotermi için 0,932 ve 0,977 R^2 katsayıları ile her iki izotermine başarıyla tanımladığı gözlenmektedir. Kadmiyum içinse bu değerler, Freundlich izotermi için R^2 katsayısı 0,954 iken Langmuir izotermi için R^2 katsayısı 0,943'dür. Bakır adsorpsiyonunda Langmuir izotermine göre adsorban doygunluk seviyesi Q_0 , 0,433 meq/g, kadmiyumun ise 0,331 meq/g'dır.

Sonuç olarak elde edilen veriler her iki adsorpsiyon izotermine de uymaktadır ve adsorpsiyon olayının tam olarak gerçekleştiği söylenebilir.

5.7 Akış Hızının Etkisi

Numune çözeltilerinin kolonda kalma süreleri, metal iyonlarının adsorbana tutunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Kolonlardan süzülen çözeltilerin akış hızı arttıkça çözeltilerin kolonda kalma süreleri azalacaktır, dolayısıyla akış hızı da oldukça önemli bir faktördür. Bu çalışmada çözelti akış hızı, 1- 6,5 mL/dakika hız aralığında incelenmiştir.

Phanerochaete chrysosporium ile immobilize edilmiş bentonitten metal geri kazanımı üzerine akış hızının etkisi incelendiğinde Cu ve Cd için akış hızı 1 mL/dak. ve 2,5 mL/dak. olduğu durumda sonuçlar arasında belirgin bir fark oluşmadığı görülmektedir (Şekil 4.25-4.26). Kolondan geçiş sırasında sırasında adsorpsiyonda azalma olmadan akış hızının olabildiğince yüksek olması arzu edilen en büyük özellik olduğundan optimum akış hızı Cu ve Cd için 2,5 mL/dak. olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneylerde bu akış hızıyla çalışılmıştır.

5.8 Geri Kazanım İçin Uygun Elüentin Seçimi

Numune çözeltilerinin, bulunan optimum pH ve optimum adsorban miktarı değerlerinde, *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit içeren kolonlarda tutunan metallerin geri kazanım verimine eluentin cinsinin ve hacminin etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.26' daki ve Çizelge 4.27' deki verilen sonuçlara göre 1M HCl/su, 1M HNO₃, 1M HCl/aseton, 1M HNO₃/aseton, 0,1M EDTA/su çözeltilerinden 10 mL ve 15 mL kullanıldığında Cu ve Cd metallerinin geri kazanım değerleri % 99-% 100 arasındadır. Sadece Cd metalinin 15 mL 0,1M EDTA/su çözeltisi ile geri kazanımı % 94,88' dir. 5 er mL lik elüent kullanımında geri kazanım değerleri düşmektedir.

Etkili bir şekilde metal geri kazanımı elüsyon şartlarına ve elüente bağlıdır ayrıca farklı desorpsiyon mekanizmaları öngörülerek çeşitli elüsyon çözeltileri kullanılmaktadır. Düşük pH değerlerinde, bağlanma bölgeleri için metal iyonları ile protonların yarışının sonuçlanması ile metal desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Fakat metallerin yüksek konsantrasyonu biyokütlenin zarar görmesine ve tekrar kullanılamamasına neden olmaktadır (Ferraz vd, 2004).

Metal geri kazanımı için kullanılan elüent;

1. Toksik olmamalı
2. Biyokütlenin tekrar kullanılmasını sağlayacak ölçüde zararsız olmalı

3. Mümkin olan en düşük konsantrasyonda maksimum geri kazanım sağlamalıdır (Ferraz vd, 2004).

Ayrıca kullanılabilecek en küçük hacimdeki eluentin seçilmesi yüksek zenginleştirme faktörü için gereklidir. Tüm bu bilgileri göz önünde bulundurarak Cu ve Cd elementlerinin geri kazanımında kullanılmak üzere uygun elüent olarak 1M HCl/su çözeltisi ve uygun elüent hacmi olarak da 10 mL kabul edilmiştir.

5.9 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Numune çözeltisi hacminin geri kazanım verimine etkisi, metal miktarları sabit tutularak farklı hacimlerdeki numune çözeltilerinin daha önce elde edilen optimum şartlarda zenginleştirilmesiyle incelenmiştir. Çizelge 4.28' deki ve Çizelge 4.29'daki değerler doğrultusunda hem Cu hem de Cd için 250 mL' ye kadar örneğin kolon tekniği kullanılarak önzenginleştirilmesinin yapılabileceği görülmüştür. Çözeltilerdeki metal miktarları sabit tutulduğundan, çözelti hacminin artmasıyla metal konsantrasyonu da azalmıştır. 250 mL çözeltide 0,08 mg/L Cu ve 0,08 mg/L Cd, bulunmaktadır. Bu konsantrasyonlar AAS'nin tayin sınırı altındadır. Fakat bu konsantrasyondaki 250 mL çözeltiler 10 mL eluent ile geri alındığında zenginleştirme faktörü 25 olmaktadır. 25 kat zenginleştirme ile Cu ve Cd konsantrasyonları 2 mg/L'ye ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre AAS'nin tayin sınırı altında kalan numune çözeltilerinin bu yöntem ile zenginleştirilmesi sonucunda belirlenebileceği sonucuna varılmıştır.

5.10 Kolon Kapasitesi

Kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi özellikle ağır metal kirliliğinin giderimin de önem kazanmaktadır. *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonitin adsorpsiyon kapasitesi Cu ve Cd için sırasıyla; 4,573 mg/g, 4,542 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonitin hem zenginleştirme çalışmalarında hem de ağır metal gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.

5.11 Yabancı İyon Etkisi

Ağır metallerin AAS ile tayininde matriks girişimi en önemli problemlerden biridir. Yabancı iyon etkisini incelemek için *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonit ve immobilize edilmemiş bentonit ile yapılan çalışmanın sonuçlarına (Çizelge 4.33-Çizelge 4.34)

bakıldığında yabancı iyon olarak seçilen Fe, Co, Zn, Mn, Cu metallerinin varlığında Cd metalinin uzaklaştırma değerlerinde yaklaşık % 1' lik bir azalma gözükse de yabancı iyon varlığının Cu ve Cd adsorpsiyonuna olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

5.12 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği

Adsorban olarak kullanılacak materyallerde aranacak en önemli özelliklerden biri de tekrar kullanılabilmesidir. Bu amaçla yapılan *Phanerochaete chrysosporium* ile immobilize edilmiş bentonitin 20 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerin sonucuna (Çizelge 4.35-4.36) baktığımızda Cu iyonu için 13. çevrime kadar yaklaşık % 100 lük bir geri kazanım elde edilirken, 13. çevrimden itibaren geri kazanımda azalmanın başladığı ve 20. çevrimde % 94'e kadar düştüğü gözlenmektedir. Buna karşın Cd iyonu için 11. çevrime kadar yaklaşık % 100 lük bir geri kazanım elde edilirken 11. çevrimden itibaren geri kazanımda azalmanın başladığı ve 20. çevrimde % 91' e kadar düştüğü gözlenmektedir. Yine de bu değerler o adsorbanın kullanılabileceğini gösterir.

Sonuç olarak bentonit ağır metal uzaklaştırmasında etkin bir adsorban olarak modifiye edilmeden kullanılabildiği gibi modifiye edildiği zaman daha da etkin hale geldiğinden dolayı çevresel kirliliklerin giderilmesinde önemli bir adsorban görevi görür. Başarılı bir şekilde desorpsiyonundan dolayı da bu materyal ucuz olmasına rağmen çok sayıda kullanım imkanına da sahiptir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z. (2005), "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants; A Review", *Process Chemistry*, 40: 997-1026.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F. (1999), "Sorption of Copper and Nickel by Spent Animal Bones", *Chemosphere*, 39(12): 2087-2096.
- Alyuz, B., Veli, S. (2005), "Low-cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment", *Sigma, Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3: 15-20.
- Apohan, E., Yesilada, O. (2005), "Role of White Rot Fungus *Funalia Trogii* in Detoxification of Textile Dyes", *J. Basic Microbiol*, 45: 99-105.
- Arica, MY., Kacar, Y., Genc, O. (2001), "Entrapment of White-Rot Fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate Beads : Preparation And Biosorption Kinetic Analysis for Cadmium Removal from Aqueous Solutions", *Bioresource Technology*, 80(2): 121-129.
- Bağ, H., (1998a), "Bazı Elementlerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bag H., Rehber T. A., Lale M. (1998b), "Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized Sepiolite", *Talanta*, 47: 689-696.
- Bag H., Rehber T. A., Lale M. (1999), "Determination of Cu, Zu, Cd In Water by FAAS After Preconcentration by Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) Immobilized on Sepiolite", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363: 224-230.
- Bag H., Rehber T. A., Lale M. (2000), "Detemination of Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd By Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration by *Escherichia coli* Immobilized on Sepiolite", *Talanta*, 51: 1035-1043.
- Baldrian, P. (2003), "Interactions of Heavy Metals With White-Rot Fungi", *Enzyme and Microbial Tehnology*, 32: 78-91.
- Bayramoglu, G., Denizli, A., Bektas, S.; Arica, M. Y. (2002), "Entrapment of *Lentinus sajor-caju* Into Ca-alginate Gel Beads For Removal of Cd(II) Ions from Aqueous Solution: Preparation And Biosorption Kinetics Analysis", *Microchemical Journal*, 72(1): 63-76.
- Baytak, S., Turker, R. A. (2005), "Determination of Iron(III), Cobalt(II) and Chromium in Various Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Means of *Saccharomyces carlsbergensis* Immobilized on Amberlite XAD-4", *Microchimica Acta*, 149: 109-116.
- Brierly, J. A., Brierly, C. L., Decker, R. F., Goyak, G.M. (1990), "Metal Recovery", U.S. Patent No: 4, 898, 827.
- Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J. (2000), "Review Paper. Metal Removal from Wastewater Using Peat." *Water Research*, 34(16): 3907-3916.
- Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, Ann., and Heckelman, P. E. (1989), *The Merck Index; An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biological*, Eleventh Edition, Merck & CO., Inc., Rahway, N. J., USA.

- Bumpus, J. A., Aust, S. D. (1987), "Biodegradation of DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane] by the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*", Appl Environ Microbiol, 53: 2001-2008.
- Celeya, R. J., Noriega, J. A., Yeomans, J. H., Ortega, L. J., Ruiz-Manriquez, A. (2000), "Biosorption of Zn (II) by *Thiobacillus ferrooxidans*", Bioproc. Eng., 22: 539-542.
- Ceribasi, I. H., Yetis, U. (2001), "Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a Binary Metal System-kinetics", Water SA, 27: 15-20.
- Cihangir, N., Saglam, N. (1999), "Removal of Cd(II) by *Pleurotus sajor-caju* Basidiomycetes", Acta Biotechnologica, 19(2): 171-177.
- Cojocaru, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savić, J., Vasić, V. (2009), "Biosorption of Copper(II) Ions from Aqua Solutions Using Dried Yeast Biomass", Physicochemical and Engineering Aspects, 335: 181-188.
- Cotoras, D., Viedma, P., Piemental, J. (1993), "Biosorption of Metal Ions by Attached Bacterial Cells in A Packed-Bed Bioreactor", In: A. E. Torma; M. L. Apel; C. L. Brierly (Editors), Biohydrometallurgical Technologies, Vol. II. The Minerals, Metals and Materials Society.
- Çağlar, B. (2003), "Çeşitli Kaolin-Organik Molekülleri Ara-yüzey Kompleksleri", Doktora Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Çay, S. (2003), "Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Dey, S., Rao, P. R. N.; Bhattacharyya, B. C.; Bandyopadhyay, M. (1995), "Sorption of Heavy Metals by Four Basidiomycetous fungi", Bioprocess Engineering, 12(5): 273-277.
- Dilek, F. B., Erbay, A., Yetis, U. (2002), "Ni(II) Biosorption by *Polyporus Versicolor*", Process Biochemistry, 37: 723-726.
- Dogru, M., Guven, G. R., Erdogan, S. (2007), "The Use of *Bacillus subtilis* Immobilized on Amberlite XAD-4 As A New Biosorbent In Trace Metal Determination", Journal of Hazardous Materials, 149: 166-173.
- Eaton, R. A., Hale, M. D. C. (1993), Wood : Decay, Pest and Protection, Chapman and Hall, 546.
- Ebden, L. (1982), An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach, s., Hayden, London.
- Ferraz, A. I., Tavares, T., Teixeira, J. A. (2004), "Cr(III) Removal and Recovery from *Saccharomyces cerevisiae*", Chemical Engineering Journal, 105: 11- 20.
- Field, J. A., Jong, E., Costa, G. F., Bont, J. A. (1992), "Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by New Isolates of White Rot Fungi", Appl Environ Microbiol, 58: 2219-2226.
- Freundlich, H. M. F. (1906), "Over The Adsorption in Solution", J. Phys. Chem., 57: 385-470.
- Gabriel, J., Vosahlo J., Baldrian, P. (1996a), "Biosorption of Cadmium to Mycelial Pellets of Wood-Rotting Fungi", Biotechnol Tech., 10: 345-348.

- Gabriel, J., Baldrian, P. (1996b), "Applicability of Cultures of Higher Fungi to Biosorption of Cadmium", *Miner Slovaca*, 28: 343-344.
- Gabriel, J., Baldrian, P., Hladikova K., Hakova, M. (2001), "Copper Sorption by Native and Modified Pellets of Wood-Rotting Basidiomycetes", *Lett Appl Microbiol*, 32: 194-198.
- Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J. M., Millero, F. J. (1990), "The adsorption of Cd(II) and Pb(II) to Chitin in Seawater", *J. Colloid Interf. Sci.*, 137(1): 102-110.
- Guiball, E., Roulph, C., Lecloirec, P. (1992), "Uranium Biosorption by A Filamentous Fungus *Mucor-Miehei* pH Effect on Mechanisms And Performances of Uptake", *Water Research*, 26: 1139-1145.
- Gündüz, T. (1990), *İnstrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Güngör, N. (1981), "Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi", Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Huang, C., Huang, C. P., Morehart, A. L. (1990), "The Removal of Cu(II) from Dilute Aqueous Solutions by *Saccharomyces cerevisiae*", *Water Research*, 24: 433-439.
- Iqbal, M., Edyvean R. G. J. (2004), "Biosorption of Lead, Copper and Zinc Ions on Loofa Sponge Immobilized Biomass of *Phanerochaete chrysosporium*", *Minerals Engineering*, 17: 217-223.
- Kahraman, S., Yesilada, O. (2001), "Industrial and Agricultural Wastes as Substrates for Laccase Production by White-Rot Fungi", *Folia Microbiol*, 46: 133-136.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. (1998), "Biosorption of Heavy Metals on *Aspergillus Niger*, Effect of Pretreatment", *Bioresource Technology*, 63: 109-113.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yurum, Y. (2000), "Batch Removal of Copper(II) And Zinc(II) from Aqueous Solutions with Low-Rank Turkish Coals", *Separation and Purification Technology*, 18: 177-184.
- Khalid, A. M., Shemsi, A. M., Akhtar, K., Anwar, M. A. (1993), "Uranium Biosorption by *Trichoderma Harzianum* Entrapped in Polyester Foam Beads", *Biohydrometallurgical Technologies*, The Minerals, Metals And Materials Society, 2: 309-317.
- Khiff, R. J., Little, D. R. (1986), "Bisorption of Heavy Metals by Immoilized Fungal Biomass", In *Immobilization of Ions By Biosorption*, Elis Hunt Publishers, 649, Chichester.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. (1996), *Analitik Kimya Temelleri*, Cilt 1., 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. (1997), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Kunç, S. (1994), *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler*, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12.
- Kuşçu, M. (2001), *Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yayın No:10, Isparta.
- Kuyucak, N., Volesky, B. (1988), "Biosorbents for Recovery of Metals From Industrial Solutions", *Biotechnology Letters*, 10: 137-142.

- Langmuir, I. (1918), "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", J. Am. Chem. Soc., 40: 1361-1403.
- Lee, J. Y., Lee, E. K. (1998), "Drying Temperature can Change The Specific Surface Area of *Phanerochaete chrysosporium* Pellet for Copper Adsorption", Biotechnol Lett., 20: 531-533.
- Lewis D., Kiff R. J. (1988), "The Removal of Heavy Metals from Aqueous Effluent by Immobilized Fungal Biomass", Environmental Technology, 9: 991-998.
- Malik, A. (2004), "Metal Bioremediation through Growing Cells", Environment International, 30: 261-278.
- Mashitah, M. D., Zulfadhly, Z., Bhatia, S. (1999), "Binding Mechanism of Heavy Metals Biosorption by *Pycnoporus sanguineus*", Artif Cells Blood Substit Immobil Biotechnol, 27: 441-445.
- Matheickal, J. T., Iyengar, L., Venkobachar, C. (1991), "Sorption and Desorption of Cu(II) by *Ganoderma lucidum*", Water Pollut Res J Can, 26: 187-200.
- Merritt, W., Settle, D. (1981), Instrumental Methods of Analysis, International Student Edition, New York.
- Muraleedharan, T. R., Venkobachar C. (1990), "Mechanism of Biosorption of Cu(II) by *Ganoderma lucidum*", Biotechnol Bioengineering, 35(3): 320-5.
- Muraleedharan, T. R., Venkobachar L. I. (1994), "Further Insight into The Mechanism of Biosorption of Heavy Metals by *Ganoderma lucidum*", Environmental Technology, 15(11): 1015-1027.
- Muraleedharan, T. R., Philip L., Iyengar L., Venkobachar C. (1994), "Application Studies of Biosorption for Monazite Processing Industry Effluents, Bioresource Technology, 49: 179-186.
- Nakajima A., Sakaguchi T. (1993), "Accumulation of Uranium by Basidiomycetes", Applied Microbiology and Biotechnology, 38:574-578.
- Özaşık-Üçer, A. (2002), "Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanık Asitin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Özcan, B., Soylak, M., Elçi, L., "Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürüldükten Sonra FAAS ile Tayinleri", XV. Ulusal Kimya Kongresi, 4-7 Eylül 2001, İstanbul., Bildiriler: AK- P38.
- Qadeer, R., Hanif, J. (1993), "Adsorption of Uranium in The Presence of Different Cations on Activated Charcoal", Journal of The Chemical Society of Pakistan, 15(4): 227- 230.
- Sag, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T. (1995a), "Comparison of Ca-alginate and Immobilized *Zooglea ramigera* As Sorbents For Copper(II) Removal", Process Biochemistry, 30(2): 175-181.
- Sag, Y., Ozer, D., Kutsal, T. (1995b), "A Comparative Study of The Biosorption of Lead(II) Ions to *Zooglea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*", Process Biochemistry, 30(2): 169-174.
- Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T. (1998), "İkili Metal Karışımlarından Krom(VI), Demir(III) ve Bakır(II) İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Chlorella vulgaris*'e Yarışmalı Biyosorpsiyonu", Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 22: 145-154.

- Saglam, A., Yalcinkaya, Y., Denizli, A., Arica, M. Y., Genc, O., Bektas, S. (2002), "Biosorption of Mercury by Carboxymethylcellulose and Immobilized *Phanerochaete chrysosporium*", Microchemical Journal, 71(1): 73-81.
- Sağlam, N., Cihangir, N. (1995), "Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları", Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11: 157-161.
- Saglam, N., Say, R., Denizli, A., Patir, S., Arica, M.Y. (1999), "Biosorption of Inorganic Mercury and Alkylmercury Species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium", Process Biochemistry, 34: 725-730.
- Saracoglu, S., Divrikli, U., Soylak, M., Elci, L. (2002), "Determination of Copper, Iron, Lead, Cadmium, Cobalt and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry in Laking Powder and Baking Soda Samples after Preconcentration and Separation", Journal of Food and Drug Analysis, 10: 188-194.
- Sarıkaya, Y. (1993), Fizikokimya, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Say, R., Denizli, A., Arica, M. Y. (2001), "Biosorption of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) with The Filamentous Fungus *Phanerochaete chrysosporium*", Bioresource Technology, 76: 67-70.
- Say, R., Yilmaz, N., Denizli A. (2003), "Biosorption of Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic Ions by the Fungus *Penicillium purpurogenum*", Separation Science and Technology, 38: 2039-20053.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L. (1978), Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Scott, J. A., Karanjkar, A. M. (1992), "Repeated Cd(II) Biosorption by Generated Enterobacter Aerogenes biofilm Attached to Activated Carcon", Biotechnology Letters, 14(8): 737-740.
- Sheng, P. X., Ting, Y-P., Chen, J. P., Hong, L. (2004), "Sorption of Lead, Copper, Zinc and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanisms", Journal of Colloid and Interface Science, 275: 131-141.
- Sing, C., Yu, J. (1998), "Copper Adsorption and Removal from Water by Living Mycelium of White-Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*", Water Res., 32: 2746-2752.
- Spanos, N., Lycourghiotis, A. (1995), "Codeposition of Mo(IV) Species and Ni(II) Ions on the γ -alumina Surface : Mechanistic Model", Journal of Colloid and Interface Science, 171: 306-318.
- Spinti, M., Zhuang, H., Trujillo, E. M. (1995), "Evaluation of Immobilized Biomass Beads for Removing Heavy Metals from Wastewaters", Water Environmental Research, 67: 943-954.
- Tokaloğlu, S., Şahin, U., Kartal, Ş., Ülgen, A., "İndiyum Hidroksitle Birlikte Çökme Yöntemi Kullanarak Zenginleştirilen Su Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini", XV. Ulusal Kimya Kongresi, 4-7 Eylül 2001, İstanbul, Bildiriler: AK- P49.
- Tsezos, M., Volesky B. (1981), "Biosorption of Uranium and Thorium 23: 503-604.

- Tuzen, M., Melek, E., Soylak, M. (2008), "Solid-phase Extraction of Copper, Iron and Zinc Ions on *Bacillus thuringiensis* Loaded on Dowex optipore V-493", *Journal of Hazardous Materials*, 159: 335-341.
- Veglio, F., Beolchini, F. (1997), "Removal of Metals by Biosorption; A Review, *Hydrometallurgy*, 44: 301-316.
- Volesky, B. (1986), "Biosorbent Materials", *Biotechnology Bioeng Symp.*, 16: 121-126.
- Volesky, B. (1987), "Biosorbents for Metal Recovery", *Trends in Biotechnology*, 5: 96-101.
- Volesky, B. (2004), "Sorption and Biosorption", BV- Sorbex Inc.Press, Quebec.
- Weber, W. J. (1972), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons Inc.; USA.
- Wesenberg, D., Buchon, F., Agathos, S. N. (2002), "Degradation of Dye-Containing Textile Effluent by The Agaric White-Rot Fungus *Clitocybula Dusenii*", *Biotechnology Letters*, 24: 989-993.
- Wieder, R. K. (1990), "Metal Cation Binding to Sphagnum Peat and Sawdust: Relation to Wetland Treatment of Metal-Polluted Waters", *Water, Air and Soil Pollution*, 53: 391-400.
- Wu, J., Li, Q. (2002), "Biosorption of Lead by *Phanerochaete chrysosporium* in The Form of Pellets", *Journal of Environmental Sciences*, 14(1): 108-114.
- Yalcinkaya, Y., Soysal, L., Denizli, A., Arica, M. Y., Bektas S., Genc, O. (2002), "Biosorption of Cadmium from Aquatic Systems by Carboxymethylcellulose and Immobilized *Trametes Versicolor*", *Hydrometallurgy*, 63: 31-40.
- Yan, G., Viraraghavan, T. (2003), "Heavy-Metal Removal from Aqueous Solutions by Fungus *Mucor Rouxii*", *Water Research*, 37: 4486-4496.
- Yesilada, O., Ozcan, B. (1998), "Decolorization of Orange II Dye With The Crude Culture Filtrate of White Rot Fungus, *Coriolus Versicolor*", *Tr. J. of Biology*, 22: 463-476.
- Yesilada, O., Sik, S., Sam, M. (1999), "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater with Fungi", *Tr. J. of Biology*, 23: 231-240.
- Yetis, U., Dolek, A., Dilek, F. B., Ozengiz, G. (2000), "The Removal of Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium*", *Water Res.*, 34: 4090-4100.
- Yetis, U., Ozcengiz, G., Dilek, F. B., Ergen, N., Dolek, A. (1998), "Heavy Metal Biosorption by White-Rot Fungi", *Water Science and Technology*, 38: 323-330.
- Yıldız, A., Genç, Ö. (1993), *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yurekli, F., Yesilada, O., Yurekli, M., Topcuoglu, S. F. (1999), "Plant Growth Hormone Production from Olive Oil Mill and Alcohol Factory Wastewaters by White Rot Fungi", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 15: 503-505.
- Zhou, J. L., Kiff, R. J. (1991), "The uptake of Copper from Aqueous Solution by Immobilized Fungal Biomass", *J Chem Technol Biotechnol*, 52: 317-330.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] (<http://yunus.hacettepe.edu.tr>)

[2] Kahvecioğlu Ö.; Kartal, G.; Güven, A.; Timur, S; Metallerin çevresel etkileri
www.metalurji.org.tr/source/dergi136/d136-4753.pdf.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 11.04.1982

Doğum yeri Trabzon

Lise 1995-1998 Görele Lisesi

Lisans 1998-2003 Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2007-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2003-2008 Baydemirler Tekstil Sanayi ve Tic. AŞ.