

CHLORELLA VULGARIS KULLANILARAK Cu(II) VE Pb(II) AĞIR METALLERİNİN
BİYOSORPSİYONU

Hasan İlkay YILMAZ

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Tuba İÇA

Haziran – 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hasan İlky YILMAZ' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı CHLORELLA VULGARIS KULLANILARAK Cu(II) VE Pb(II) AĞIR METALLERİNİN BİYOSORPSİYONU başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

25/06/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Hayri DAYIOĞLU
Anabilim Dalı Başkanı, Biyoloji Anabilim Dalı


Prof. Dr. Tuba İÇA
Danışman, Biyoloji Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Tuba İÇA
Biyoloji Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi


Doç. Dr. Ceylan AYADA
Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %19 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.


Prof. Dr. Tuba İÇA


Hasan İlkay YILMAZ

CHLORELLA VULGARIS KULLANILARAK Cu(II) VE Pb(II) AĞIR METALLERİN BİYOSORPSİYONU

Hasan İlkey YILMAZ

Biyoloji, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tuba İÇA

ÖZET

Ağır metallerin yol açtığı çevre kirliliği ekosistemdeki canlı organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Mikroalgler, çevreden toksik ve zararlı maddelerin uzaklaştırılması için kullanıma potansiyeline sahip organizmalardır. Bu çalışmada, batch yöntemi uygulanarak *Chlorella vulgaris* (chlorophyta)'in Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerini biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmada farklı pH değerleri, biyosorbent miktarları, temas süreleri, karıştırma hızları ve sıcaklıklar uygulanarak *C. vulgaris* mikroalginin Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerini giderim kapasiteleri incelenmiş ve optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Cu(II) ağır metali için en yüksek tutunma verimliliği pH 6, biyosorbent miktarı 5 mg, temas süresi 45 dakika, karıştırma hızı 500 rpm, sıcaklık 60 °C, çözelti derişimi 25 mg/L, çözelti hacmi 25 mL olduğunda elde edilmiştir. Pb(II) ağır metali için en yüksek tutunma verimliliği pH 4, biyosorbent miktarı 5 mg, temas süresi 60 dakika, karıştırma hızı 500 rpm, sıcaklık 25 °C, çözelti derişimi 25 mg/L, çözelti hacmi 25 mL sağlandığında elde edilmiştir. Bu çalışma ile optimum koşullar sağlandığında *Chlorella* hücrelerinin, Cu ve Pb adsorpsiyonunu yüksek verimlilik ile sağlayabildiği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır Metal, Bakır, Biyosorpsiyon, Batch Yöntemi, *Chlorella vulgaris*, Kurşun, Mikroalg

BIOSORPTION OF Cu(II) AND Pb(II) HEAVY METALS USING CHLORELLA VULGARIS

Hasan İlkey YILMAZ

Biology, M.S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Tuba İÇA

SUMMARY

Environmental pollution caused by heavy metals poses a serious threat to living organisms in their ecosystem. Microalgae are organisms with the potential to be used for the removal of toxic and harmful substances from the environment. In this study, the biosorption capacity of Cu (II) and Pb (II) ions of *Chlorella vulgaris* (chlorophyta) was investigated by batch method. In this study, the removal of Cu (II) and Pb (II) heavy metals of *C. vulgaris* microalgae by applying different pH values, biosorbent amounts, contact times, mixing speeds and temperatures was investigated to determine optimum conditions for these parameters. The highest adsorption efficiency for Cu (II) heavy metal was obtained when pH 6, 5 mg biosorbent amount, 45 minutes contact time, 500 rpm stirring speed, 60 ° C temperature, 25 mg / L solution concentration, 25 mL solution volume. The highest adsorption efficiency for Pb (II) heavy metal was obtained when pH 4, 5 mg biosorbent amount, 60 minutes contact time, 500 rpm stirring speed, 25 ° C temperature, 25 mg / L solution concentration, 25 mL solution volume. We concluded that chlorella cells can achieve Cu and Pb adsorption with high efficiency when optimum conditions are provided.

Keywords: Adsorption, Batch Method, Biosorption, *Chlorella vulgaris*, Copper, Heavy Metal, Lead, Microalgae, Treatment Methods.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi ve tecrübesinden yararlandığım, tez çalışmalarım boyunca öneri ve yardımlarını esirgemeyen, değerli tez danışmanım Prof. Dr. Tuba İÇA'ya en derin saygılarımı sunuyorum ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Üniversitemizin ileri teknolojiye sahip Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde çalışmama olanak sağlayan, bana bu bilimsel ortamda faydalı tecrübeler edinme fırsatı sunan değerli hocam Prof. Dr. Anıl İÇA'ya saygılarımı sunuyorum ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Tezimin deneysel aşamasındaki çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımıyla yanımda olan, engin bilgileri ile bize yol gösteren Doç. Dr. Orhan Murat KALFA'ya saygılarımı sunuyorum ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Bilimsel bakış açısı ve engin bilgileri ile bizi her zaman doğruya ve güzele yönelten sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Rukiye Saygılı CANLIDİNÇ'e saygılarımı sunuyorum ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamın deneysel aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Erhan BAŞAR'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Tezimin yapım aşamasında ve deneysel çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgisi ve tecrübesiyle yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Kübra TURAN'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Laboratuvar hayatımda tez çalışmalarım boyunca elinden gelen her türlü yardımı karşılıksız sunan değerli arkadaşım Ersel ÇEÇEN'e, tez çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi Sekreteri Barış KÜÇÜKAKSOY'a çok teşekkür ediyorum.

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan, her koşulda arkamda duran sevgili annem İftadiye YILMAZ'a, sevgili babam Mehmet YILMAZ'a ve müstakbel eşim İlknur AYDIN'a sonsuz minnet ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. SU KİRLİLİĞİ.....	4
2.1. Atık Su	5
2.1.1. Endüstriyel atık su	6
2.1.2. Kentsel atık su	6
2.1.3. Ağır metal içeren atık suların sınır değerleri	7
2.2. Atık Su Arıtımı.....	8
2.2.1. Fiziksel arıtma	9
2.2.2. Kimyasal arıtma	10
2.2.3. Biyolojik arıtma.....	11
3. AĞIR METALLER	12
3.1. Bakır (Cu).....	12
3.1.1. Bakırın kullanım alanları.....	13
3.1.2. Bakırın insan sağlığına etkileri.....	13
3.1.3. Bakırın kirlilik standartları	14
3.2. Kurşun (Pb).....	16
3.2.1. Kurşunun kullanım alanları	17
3.2.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri	18
3.2.3. Kurşunun kirlilik standartları	18
4. ADSORPSİYON	20
4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	20
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	20
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	21
4.1.3. İyonik adsorpsiyon	22

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	23
4.2.1. Langmuir izotermi	24
4.2.2. Freundlich izotermi	26
5. BİYOSORPSİYON.....	27
6. MİKROALGLER.....	29
6.1. <i>Chlorella vulgaris</i>	29
6.1.1. Morfoloji	30
6.1.2. Üreme	32
6.1.3. <i>Chlorella vulgaris</i> 'in üretilmesi için çevresel gereklilikler.....	33
6.2. Mikroalglerin Atık Su Arıtımında Kullanımı.....	35
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
7.1. Mikroorganizma.....	36
7.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	36
7.3. Kullanılan Besiyeri (Modified Bold's 3N Medium)	37
7.4. Kullanılan Cihazlar	37
7.4.1. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS)	37
7.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	37
7.4.3. Analitik terazi	37
7.4.4. Deionize su cihazı	37
7.4.5. pH metre.....	38
7.4.6. Çoklu manyetik karıştırıcı	38
7.4.7. İnkübatör	38
7.4.8. Havanlı öğütücü cihazı.....	38
7.4.9. Santrifüj cihazı	38
7.5. <i>Chlorella vulgaris</i> 'in Çoğaltılması-Kurutulması ve Hasadı	38
7.6. <i>Chlorella vulgaris</i> 'in Karakterizasyonu.....	38
7.6.1. FT-IR analizi	39
8. BİYOSORPSİYON DENEYLERİ	41
8.1. Batch Yöntemiyle Metal Biyosorpsiyonu.....	41
8.2. Cu(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması	41
8.2.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	42
8.2.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	43
8.2.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	43

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.2.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	43
8.2.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	43
8.2.6. Kapasitenin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	44
8.2.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	44
8.3. Pb(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması	41
8.3.1. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	45
8.3.2. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	46
8.3.3. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi	46
8.3.4. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	46
8.3.5. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	46
8.3.6. Kapasitenin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	47
8.3.7. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	47
9. BULGULAR.....	49
9.1. Cu(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	49
9.1.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.....	49
9.1.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.....	51
9.1.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi	52
9.1.4. Karıştırma Hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.....	53
9.1.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.....	55
9.1.6. Kapasitenin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum kapasitenin belirlenmesi.....	56
9.1.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi ...	59
9.2. Pb(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	60
9.2.1. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.....	60
9.2.2. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.....	61
9.2.3. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi	63
9.2.4. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.....	64
9.2.5. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.....	65
9.2.6. Kapasitenin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum kapasitenin belirlenmesi.....	67
9.2.7. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi	69

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
10. SONUÇ VE TARTIŞMA	71
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	77
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	21
4.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	22
4.3. Langmuir izotermi sabitlerinin bulunması.....	25
5.1. Potansiyel toksik elementlerin bir alg hücresi tarafından biyosorpsiyonu.....	27
6.1. Farklı organelleri temsil eden Chlorella vulgaris'in şematik yapısı.....	30
6.2. Chlorella vulgaris'de farklı hücre duvarı oluşum aşamalarını gösteren çizimler: (a) hücrenin ilk büyüme aşaması; (b) hücrenin son büyüme aşaması; (c) kloroplastın bölünme aşaması; (d) protoplastın ilk bölünme aşaması; (e) protoplast son bölünme aşaması.....	32
6.3. Kuluçkadan sonra ana hücrenin hücre duvarı dışında ortaya çıkan yeni hücreler.....	33
7.1. Chlorella vulgaris'in FT-IR spektrumları.....	39
8.1. Biyosorpsiyon deneyleri için çalışma düzeneği.....	42
8.2. Biyosorpsiyon deneyleri için çalışma düzeneği.....	42
8.3. Yarışmalı adsorpsiyon için hazırlanan karışım çözeltilerinin bazıları.....	45
9.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	50
9.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	51
9.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	53
9.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	54
9.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	56
9.6. Cu(II) iyonlarının Langmuir izotermi.....	57
9.7. Cu(II) iyonlarının Freundlich izotermi.....	58
9.8. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	61
9.9. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	62
9.10. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	63
9.11. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	65
9.12. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.....	66
9.13. Pb(II) iyonlarının Langmuir izotermi.....	67
9.14. Pb(II) iyonlarının Freundlich izotermi.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflara göre kriterleri.	8
3.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
3.2. Türkiye’deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre, farklı sektörlerden kaynaklanan atık sular için izin verilen Cu(II) derişimi (mg/L) değerleri.	16
3.3. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	17
3.4. Türkiye’deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre, farklı sektörlerden kaynaklanan atık sular için izin verilen Pb(II) derişimi (mg/L) değerleri.	19
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.	23
4.2. R _L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.	25
6.1. Chlorella vulgaris'in bilimsel sınıflandırılması.	29
7.1. Chlorella vulgaris FT-IR spekturumunun piklerinin yorumlanması.	40
9.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.	49
9.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.....	51
9.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi.	52
9.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.	54
9.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.	55
9.6. Chlorella vulgaris kullanılarak Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.	58
9.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi.	59
9.8. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.....	60
9.9. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.....	62
9.10. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi.....	63
9.11. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.	64
9.12. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.	66
9.13. Chlorella vulgaris kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.	68
9.14. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Cu	Bakır
Pb	Kurşun
Na	Sodyum
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Ca	Kalsiyum
Q_{max}	Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi
b	Langmuir izotermi sabiti
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu
q_e	Adsorbe olan madde miktarı
R_L	Dağılma değeri
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_{kalan}	İşlem sonunda çözeltide kalan metal derişimi
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
>	Büyüktür işareti
cm^3	Santimetre küp
$^{\circ}C$	Derece santigrat
rpm	Dakikada devir sayısı
dak	Dakika
μg	Mikrogram
mg	Miligram
g	Gram
mL	Mililitre
L	Litre
nm	Nanometre
kJ	Kilojoule
kcal	Kilokalori

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SD	Standart sapma
RSD	Bağıl standart sapma
UV	Ultraviyole
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
JECFA	Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Toplumların öncelikli ihtiyaçları arasında sağlıklı, güvenilir ve sürekli temin edilebilen su gelmektedir (Mackenzie, 2015). Son yıllarda mevcut su kaynakları hızlı bir şekilde tükenmekte ve kirlenmektedir. Bunun sebebi hızla yayılan endüstrileşme ve nüfusun artışı olarak görülmektedir (Demir, Yıldız, Sercan, ve Arzum, 2017). Bu nedenle Dünya, su kirliliğinin yanı sıra su kıtlığıyla da mücadele etmektedir.

Su kıtlığı, 21. yüzyılın başlıca sorunları arasında yer almaktadır. Dünyanın dört bir yanı, Kuzey Afrika, Güney Avrupa, Orta Doğu, ABD'nin güneyi ve Avustralya şu anda su kıtlığı ile karşı karşıyadır. Avrupa nüfusunun en az %11'ini ve Avrupa Birliği'nin (AB) %17'sini etkilemekte olan endişe verici bir durumdur (Demir vd., 2017; Pintilie, Torres, Teodosiu, ve Castells, 2016). Bu nedenle, su kıtlığı ve sularda bulunan ve miktarları giderek artmakta olan ağır metal kirliliği insan sağlığı açısından oldukça önemli bir hal almaya başlamıştır.

Ağır metal kirliliğinin başlıca nedenleri endüstriyel ve kentsel aerosoller, hayvansal atıklar, endüstriyel ve tarımsal kimyasallar ve madencilik faaliyetleridir. Ayrıca ağır metaller, toprağa, akarsuya, yeraltı sularına ve göllere karışarak ya da havada askıda kalarak yağmurlar ile yayılıp kirliliğe neden olurlar (Alluri vd., 2007). Bu nedenle ağır metaller, çevrenin etkisiyle kalıcı sorunlara sebep olmaktadır.

İnsan vücudunun metalleri işleyip kullanamamasından dolayı bu metaller çeşitli organlarda birikmektedir (Akçelik, 2008; Gavrilesco, 2004). Her metalin kendisine özgü zehirli etkisi vardır. Ancak tüm metaller birden fazla organ ve sisteme etki etmektedir (Silóniz, Balsalobre, Alsa, Valderrama, ve Peinado).

Ağır metaller genellikle 5 g/cm^3 ve daha yüksek bir yoğunluğa sahip olan metaller olarak adlandırılmaktadır (Järup, 2003). Bu metallerin düşük konsantrasyonları, canlı organizmalardaki çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonların sürdürülebilmesi için oldukça önemlidir. Ancak belirli konsantrasyonları aşmaları halinde sağlık açısından birçok olumsuz etkilere neden olmaktadır. Ağır metaller önemli çevresel kirleticilerdir. Toksikiteeri ekolojik, beslenme, evrimsel, ve çevresel nedenlerden dolayı artan önemli bir sorundur (Jaishankar, Mathew, Shah, ve Gowda, 2014). Bu nedenle sorunların ortadan kaldırılması için çözüm üretilmesi ve kirliliğin önüne geçilmesi oldukça önemlidir.

Gösterdikleri toksik etkilerden dolayı su kaynaklarından yararlanan canlıların, yaşamsal faaliyetlerinin devamlılığı için metal giderimi oldukça önemlidir. Bu nedenle, su ekosistemlerindeki sağlığa zararlı olan ve olumsuz etki gösteren metaller su ve atık suların giderilmelidir (Liang ve Bor-Yann, 2004). Bu nedenle Dünya'nın birçok yerinde su kirliliği ile mücadele etmenin ve sağlığı yüksek düzeylere ulaşmanın çözüm yolları aranmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre, küresel atık suyun geri kazanılmasına yönelik yönelimlerin temel sebepleri şu şekildedir:

- Su kıtlığı ve stres
- Nüfus ve bunlarla ilgili gıda güvenliği konuları
- Uygun olmayan atık su bertarafından kaynaklanan çevre kirliliği
- Atık su ve gri suların kaynak değerinin tanınması (Pintilie vd., 2016).

Atık sularındaki ağır metallerin mikroorganizmalar kullanılarak uzaklaştırılması mümkündür. Ölü hücrelerle ağır metallerin adsorplanarak uzaklaştırılması işlemine "biyosorpsiyon" denilmektedir (İleri, Sümer, ve Şengörür, 1994; Tsezos ve Volesky, 1982). Ağır metallerin sudan uzaklaştırılması, eser metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için alg, mantar, maya ve bakteri gibi mikroorganizmalar yaygın olarak kullanılmaktadır (Bolatkhan, 2009). Bir alg türü olan *Chlorella vulgaris* biyosorpsiyon amacıyla kullanılabilen bir biyokütledir. Alglerin atık su arıtımında kullanımıyla birlikte işletme ve kuruluşların daha az maliyetli arıtım yapması mümkündür (Stucki, Goodman, Schwermann, 1988). Bu nedenle mikroorganizmalar ile adsorbe edilen ağır metallerin miktarının tayin edilmesi için çeşitli analitik yöntemler gerekmektedir.

Su kirliliğine sebep olan ağır metaller büyük miktarda ya da eser miktarda olabilmektedir. Büyük miktarda ağır metaller içeren su kirliliklerinin giderilmesi ve tayin edilmesi çoğunlukla kolaydır. Ancak eser miktarda ağır metal içeren kirli suların tayin edilmesi, büyük miktarlara oranla daha zor olmaktadır. Düşük derişimdeki eser metallerin kantitatif tayini gerekmektedir. Bu nedenle, eser miktardaki metallerin tayini için hızlı ve doğruluğu kesin olan analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda, su, toprak ve gıda örneklerindeki eser metaller tayin edilebilmektedir. Bu amaçla, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) kullanılabilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki atomların ultraviyole (UV) ve görünür alan ışınlarını absorplaması temeline dayanmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), en yaygın kullanım şeklidir (Skoog, Holler, ve Nieman, 2001; Welz, 1985).

Bu çalışmada kurutulmuş *Chlorella vulgaris* kullanılarak sulu çözeltilerdeki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını giderme amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Metal giderimi için belirlenen biyosorpsiyon yöntemi kullanılarak, sulu çözeltilerdeki ağır metaller alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Bu amaçla, farklı pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, sıcaklık değerleri ile adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler deneysel olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinin hepsi batch (kesikli sistem) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yüzde tutunma değerleri hesaplanarak değerlendirilmiş ve her metale özgü optimum biyosorpsiyon koşulları bu değerler kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca kapasite çalışmaları kapsamında, sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Son olarak belirlenen optimum koşullarda, ortamda farklı metallerin mevcudiyetinin biyosorpsiyon üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla yarışmalı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, her iki ağır metalin biyosorpsiyonu amacıyla *Chlorella vulgaris*'in başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

2. SU KİRLİLİĞİ

Dünya yüzeyinin dörtte üçü su ile kaplıdır. Ancak suyun büyük bir kısmını tuzlu sular oluşturmaktadır. Dünya su rezervinin sadece % 2,6'sı tatlı sulardan oluşmaktadır. Bunun çok büyük bir kısmı kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, buhar olarak atmosferde, yüzey ve yer altı suyu olarak yer kabuğundadır (Yalçın, H. ve Gürü, 2002).

Su kirliliği; insandan kaynaklanan etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan ya da engelleyen ekolojik dengeyi bozan nitelik değişimleri olarak tanımlanmıştır. Su, çevre kirliliğinden en hızlı ve en kolay şekilde etkilenmektedir. Su kirlenmesi ekolojik dengeyi bozmaktadır. Örneğin, yağmur sularıyla kükürt, karbondioksit ve azot toprağa ve yer altı sularına karışırken havaya karışan çok sayıda kirletici madde ise oksijen, ışık ve ultraviyole (UV) ışınlarının etkisiyle parçalanıp toprağa düşer, ardından akarsulara, akarsulardan da denizlere ve göllere ulaşır (Egemen, 2000).

Su, birçok organik ve inorganik madde için iyi bir çözücüdür. Organik maddelerin yapı taşı olması, metabolik faaliyetleri gerçekleştirmeyi sağlaması, vücut ısısını düzenlemesi ve birçok organizma için yaşam alanı olmasından dolayı ekosistemin en önemli bölümünü oluşturmaktadır (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, ve Sutton, 2012).

Ekosistemimizin hem suda hem de karada yaşadığı en büyük sorunlardan biri kirliliğin artmasıdır. Bu kirleticiler; kimyasal ürünler, herbisitler, böcek ilaçları, farmasötikler, kozmesötikler, deri tekstilleri, plastik endüstrisi, pigmentler, elektro kaplamalar, akümülatörler, madencilik, eritme, metalürjik işlemler, nanopartiküller gibi kaynaklardır (Ahmed, M. N. Iqbal, ve Dhama, 2017; Ullah vd., 2018). Evsel tesisat sistemlerinin korozyonu da musluk suyunda bulunan önemli bir eser metal kaynağıdır (Calderon, 2000; Tamasi ve Cini, 2004).

Metaller doğal olarak kayalarda oluşan nispeten düşük konsantrasyonlardaki elementlerdir. Günlük hayatımızda yararlı özelliklere sahip önemli bileşiklerdir. Metaller ve metaloidler (yarı metaller) bilinen elementlerin yaklaşık %75'ini oluşturur. Kimyasal ve fiziksel özelliklere dayanarak metaller hafif, ağır ve metaloidler (yarı metaller) olarak sınıflandırılmıştır (Gadd, 1993). Ağır metal kirliliği, su kirliliğine sebep olan en önemli etkenlerden biridir (Yıldız, Dere, ve Çekim, 2014).

Potansiyel toksik elementleri ve diğer tehlikeli kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırmak için gelişmiş metotlar gerekir. Olumsuz sağlık sonuçları göze alındığında, temiz ve

sürdürülebilir bir ortam çok önemlidir. Gümüş, altın ve uranyum gibi potansiyel toksik öğelerin kimyasal işlem görmüş sulu çözeltilerden geri kazanılması oldukça yüksek maliyet gerektirir (Wang, J. ve Chen, 2009).

2.1. Atık Su

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atık su denir (Ülküseven, 1993).

Atık suların kirliliği üç kısımda incelenir:

- Fiziksel kirlilik
- Biyolojik kirlilik
- Kimyasal kirlilik

Fiziksel kirlilik, renklenme, koku, sıcak atıkların etkisinden dolayı su kaynağının sıcaklığında yükselme, bulanıklık ve köpüklenme ile kendisini göstermektedir (Akçelik, 2008).

Biyolojik kirliliğe ise bitkisel ve hayvansal atıklar ile organik atıkların etkisinden dolayı üreyen bakteriler, algler, mantar ve virüsler sebep olmaktadır (Akçelik, 2008).

Kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklarla gazlar sebep olmaktadır. Atık suyun içerdiği çözülmüş organik maddeler, zehirli maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler kimyasal özelliklerini belirler (Akçelik, 2008).

Kimyasal kirlleticiler de özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir (Ülküseven, 1993).

- Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerle zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.
- Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirlleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik maddelere dönüşürler.
- Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan bakır, kurşun, civa, arsenik, kadmiyum, krom gibi metaller, tarım ilaçları gibi inorganik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

2.1.1. Endüstriyel atık su

Endüstrileşmenin son yıllarda büyük hız kazanması ile mevcut su kaynakları hızlı bir şekilde kirlenmekte ve tükenmektedir. Bu durum, su ve yiyecek sağlama ihtiyacını arttırmakta ve su kıtlığını beraberinde getirmektedir (Asan, 2013).

Endüstriyel kirlenme, doğanın korunması ve bu amaçla alınacak önlemlerin zorluğu açısından en karmaşık kirlenme şeklidir (Ülküseven, 1993).

İstatistikler, kullanılan su miktarının diğer alanlara kıyasla endüstride daha fazla olduğunu göstermektedir. Zehirli endüstri atıklarının, denizlere, göllere ve nehirlere karışması kirlilik açısından önemli derecede sorun oluşturmaktadır (Akikol, 2005).

Endüstriyel tesislerden yeteri kadar arıtılmayıp alıcı ortama boşaltılan ağır metal içerikli atık sular çevre problemlerini ciddi bir şekilde arttırmaktadır. Alıcı ortama verilen ağır metaller direkt ya da dolaylı olarak canlılara geçerek zamanla birikime ve zehirli etkiye neden olmaktadır (Özer, D., 2000).

Ağır metaller, suda toplanma, sularda çözünme ve suların dibinde çözünmeden birikme şeklinde suda toplanabilmektedir. Bu şekilde bir kirlenme atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanabilmektedir. Atmosfere verilen bu metalik maddeler yeryüzüne dönerek akarsulara karışmasıyla beraber su yataklarına sürüklenebilmektedirler (Coşkun, 1998).

Endüstriyel kaynaklı atık sularındaki ağır metallerin en önemli kaynağı madencilik endüstrisidir. Madenlerin kirlilik kaynakları, metallerin cevherlerden kazanılması sırasında meydana gelen atıklardır (Tümen, Bildik, Cici, ve Solmaz, 1992). Maden işletmelerinin (bakır, kurşun, çinko, demir, krom, gümüş, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda) yanı sıra, metal endüstrileri (bakır, demir-çelik, çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, tekstil, matbaacılık, fotoğrafçılık, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşturur (Sağlam ve Cihangir, 1995).

2.1.2. Kentsel atık su

Son yıllarda hızlı nüfus artışı, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketimi ve teknolojik gelişmeler, çevre kirliliği sorunun önemini hissettirmiştir (Sağlam ve Cihangir, 1995). Kentsel atık sular, yağmur sularının, evsel atık suların ve atık su kanallarına boşaltılan endüstriyel atık suların bir karışımıdır (Knezevic, 2016).

Kentsel atık suyun fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal bileşimi, evdeki kişi başına su tüketimi, yaşam ömrü, atık su sisteminin topografik ve coğrafi koşulları, mevcut su miktarları, endüstriyel atık su türleri olmak üzere birçok faktöre bağlıdır (Knezevic, 2016).

2.1.3. Ağır metal içeren atık suların sınır değerleri

25687 sayılı, 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazete’de yayınlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”, 2872 sayılı Çevre Kanununa uygun olarak hazırlanmış olup, amacı ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktır. Bu yönetmelikte, kıta içi su kaynakları ile atık suların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir.

Karalarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynakları ise, tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara kıta içi su kaynağı denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır:

- Sınıf I : Yüksek kaliteli su,
- Sınıf II : Az kirlenmiş su,
- Sınıf III : Kirli su,
- Sınıf IV : Çok kirlenmiş su.

Kıta içi su kaynaklarının sınıflara göre kriterleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Filiz, 2007; 2004).

Çizelge 2.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflara göre kriterleri.

İnorganik Kirlenme Parametreleri	I	II	III	IV
Civa (µg/L)	0,1	0,5	2	>2
Kadmiyum (µg/L)	3	5	10	>10
Kurşun (µg/L)	10	20	50	>50
Arsenik (µg/L)	20	50	100	>100
Bakır (µg/L)	20	50	200	>200
Krom (toplam) (µg/L)	20	50	200	>200
Krom (µg/L)	20	20	50	>50
Kobalt (mg/L)	10	20	200	>200
Nikel (µg/L)	20	50	200	>200
Çinko (mg/L)	200	500	2000	>2000
Siyanür (toplam) (µg/L)	10	50	100	>100
Florür (mg/L)	1000	1500	2000	>2000
Serbest Klor (µg/L)	10	10	50	>50
Sülfür (µg/L)	2	2	10	>10
Demir (µg/L)	300	1000	5000	>5000
Mangan (µg/L)	100	500	3000	>3000
Bor (µg/L)	1000	1000	1000	>1000
Selenyum (µg/L)	10	10	20	>20
Baryum (µg/L)	1000	2000	2000	>2000
Alüminyum (µg/L)	0,3	0,3	1	>1

2.2. Atık Su Arıtımı

Atık su arıtımında suyun kirlilik derecesinin kullanıma göre istenilen düzeye indirilmesi temel amaçtır (Yalçın, H., 1995). Atık su arıtımında uygulanan yöntemler 3 ana grupta toplanmaktadır.

- Fiziksel arıtma
- Kimyasal arıtma
- Biyolojik arıtma

Atık suların kalitesini arttırmak ve biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleriyle arıtılmayan sudaki kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak amacıyla ileri arıtma teknikleri uygulanır (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Atık su arıtımında kimyasal ve biyolojik işlemler öncesinde fiziksel işlemler uygulanır. Bu şekilde maliyet azalır ve maksimum verim elde edilir. Mekanik arıtma olarak adlandırılan ve sıklıkla ön çökeltme, kum tutucu ve ızgara ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerin ardından biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

2.2.1. Fiziksel arıtma

Atık sudaki kirletici maddelerin fiziksel işlemler ile atık sudan alınmasında uygulanan proseslerdir. Bu arıtımda çöktürme havuzları, yüzdürme sistemleri, dengeleme havuzları, ızgaralar, elekler, kum tutucular kullanılmaktadır (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Çöktürme havuzları, yoğunluğu sudan fazla olan katı maddelerin durağan koşullarda yerçekiminin etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması işlemidir. Bu havuzlar, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işleminin ardından son çöktürme için kullanılabilirler (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Yüzdürme sistemleri, çöktürme işleminin tam tersidir. Sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin su yüzeyine yükselmesiyle gerçekleşir. Atık su içerisinde bulunan yağ, gres, sabun gibi sudan hafif maddeleri tutmak amacıyla yüzdürme sistemleri kullanılmaktadır (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Dengeleme havuzları, atık suyun kirlilik yüklerinin ve debinin dengelenmesi için kullanılırlar (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Izgaralar, hacmi büyük olan maddelerin atık sudan diğer arıtma ünitelerine gelecek olan yükü hafifletmek için kullanılan arıtım üniteleridir. Temizleme yöntemine göre, elle veya mekanik yolla temizlenen ızgaralar; ızgara yapısındaki çubukların aralıklarına göre ince ve kaba ızgaralar olarak sınıflandırılır. Izgaralarda tutulan maddeler evsel katı atıklar ile birlikte yakma, depolama, kompostlaştırma ve benzeri yöntemlerle bertaraf edilir (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Elekler, arıtma sistemine giriş kirlilik yükünün azaltılması ve atık su içerisindeki katı maddelerin tutulması amacıyla kullanılırlar. Izgara atıkları için uygulanan metotlarla elekte toplanan atıklar bertaraf edilirler. İnce ve kaba elekler olmak üzere tutulan maddelerin ebatına göre iki şekilde sınıflandırılır (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

Kum tutucular, atık su içerisindeki çakıl, kum vb. maddelerin teçhizatın aşınmasına neden olmasını engellemek için sudan ayırır ve çöktürme havuzlarında çakıl, kum vb. maddelerin birikmesinin önüne geçmek için kullanılırlar (Baruth, 2005; Eroğlu, 2002).

2.2.2. Kimyasal arıtma

Suda çözünmüş, askıda veya kolloidal halde bulunan kirleticilerin fiziksel durumunu değiştirerek çökmeleri sağlayan arıtma türüne “kimyasal arıtma” adı verilir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerindeki atık su içerisine kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) eklenerek çöktürülmek istenen maddeler çöktürülür ve çamur haline getirilerek sudan ayrılır. Sertlik gideriminde kimyasal çöktürme işlemi uygulanır. Giderilmek istenilen metal, sudaki çözünürlüğü düşük olan hidroksit veya karbonat bileşiklerine dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılabilirler. Yumuşatma işleminde ise, kimyasal çöktürme işleminde karbonat ve hidroksit bileşiklerine dönüştürülen kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli katyonlar sertliğe sebep olduğu su ortamından uzaklaştırılırlar. Ağır metal ve sertlik gideriminde kireç $[Ca(OH)_2]$ kullanılır. Kireç haricinde soda (Na_2CO_3) ya da kostik soda ($NaOH$) kullanılabilir (Hahn, Hoffmann, ve Odegaard, 1996; Wang L. K., Hung, ve Shammass, 2005). Uygulamaları, nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon olmak üzere üç çeşittir.

Nötralizasyon, uygun pH değerinin ayarlanması için yapılan asit ve baz eklenmesi işlemidir.

Koagülasyon, uygun pH'daki atık suya koagülant maddelerin eklenmesiyle kolloidal ve askıdaki katı maddeler ile atık su içerisinde birleşerek flok oluşturmaya hazır duruma gelmesi işlemidir. Koagülasyon işleminin ardından oluşan kolloidal partiküller ve kimyasal reaksiyonlarla oluşan tanecikler küçük yumaklar halinde birleşirler (Hahn vd., 1996; Wang L. K. vd., 2005).

Flokülasyon, koagülasyon işlemiyle oluşturulan küçük tanecikler birbiriyle birleşerek kolay bir şekilde çökebilecek floklar oluşturması işlemidir. Flokülasyon işleminde atık su uygun hızda karıştırılır. Verimi arttırmak için yumuşaklaştırmada yardımcı olabilecek maddeler ilave edilir. Koagülant (yumuşaklaştırıcı) madde olarak kil, polielektrolit, aktif silika, kalsit, çeşitli alkali ve asitler kullanılır. Kimyasal maddeler arasında koagülant için kullanılanlar; $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ olup, en fazla kullanılan yabancı madde polimerlerdir (Hahn vd., 1996; Wang, L. K. vd., 2005).

Kimyasal yumaklaştırma işleminde çökeltme havuzları yumakların çöktürülmesi için kullanılır. Çökeltme havuzları, hızlı ve yavaş karıştırma havuzları ayrı birimlerdir ancak bir arada yapılan sistemler de bulunmaktadır (Hahn vd., 1996; Wang, L. K. vd., 2005).

2.2.3. Biyolojik arıtma

Çözünmüş ağır metaller ve radyoaktif elementler suda yaşayan organizmalar tarafından adsorplanabilmektedir. Deniz suyu, atık sular ve radyoaktiviteden dolayı kirlenmiş sulardaki zararlı metal iyonların giderilmesi mikroorganizmaların bu özelliği sayesinde mümkün olmaktadır. Bu yöntemin maliyetinin düşük olması, işlemin kısa sürmesi, temiz ve kolay işletilebilir olması bir avantajdır. Ancak bu yöntem ile ağır metal gideriminin düşük olması ise bir dezavantajdır (Horan, 1990).

Alg, bakteri, mantar ve bitki gibi organizmalar kullanılarak zararlı inorganik kirliliği daha az zehir içeren veya zehir içermeyen bileşiklere dönüştürme yöntemine “biyoremediasyon” denilmektedir. 1980’li yıllardan sonra bilimsel literatürde yerini alan biyoremediasyon yeni bir teknoloji değildir (Rittman ve McCarty, 2001).

Biyoremediasyon in situ (kirleticilerin olduğu bölge) ve ex situ (kirletici maddelerin kirlenmiş bölgeden alınıp başka yerde muamele edilmesi) olarak iki türe ayrılmaktadır (Rittman ve McCarty, 2001).

Ex situ biyoremediasyon, özel bir bölgeye kirliliklerin çıkarımının yerleştirilmesini içermektedir. Çevre koşullarının sağlanabilmesi ve işlemlerin daha kolay takibi için bu özel bölge avantaj sağlar. Bu şekilde biyoremediasyon süreci daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Kirlilik giderimi zaman alıcı ve pahalı olması bir dezavantajdır. Genel halkın ve çalışanların yüzeyden kirliliklerin giderilmesi sebebiyle zehirli materyalden olumsuz etkilenmesi kaçınılmazdır (Rittman ve McCarty, 2001).

In situ biyoremediasyonda kirlenmiş bölgeden kirliliklerin çıkarılmaması bir avantajdır. Bu sebeple genel halkın ve çalışanların kirliliklerden etkilenmesi olasılığı daha düşüktür. In situ ex situya göre daha az maliyetli bir yöntemdir. Dezavantajı ise koşulların denetlenmesi ve işlemlerin takibi, bölgesi olmamasından dolayı diğer yöntemlere daha zordur (Rittman ve McCarty, 2001).

3. AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan ve düşük konsantrasyonlarda da toksik etki gösteren metaller ve metaloidler (yarı-metaller) için kullanılan terimler "ağır metal" olarak adlandırılmaktadır (Järup, 2003).

Ağır metal grubu, bakır, kurşun, civa, kadmiyum, çinko, krom, demir, kobalt, nikel olmak üzere altmıştan fazla metal barındırmaktadır. Bu elementler yer kürede doğal gereği karbonat, sülfür, silikat ve oksit halinde kararlı bileşikler olarak ya da silikatlar içerisinde bulunurlar (Aksoy, 2009).

Ağır metaller yeryüzünde doğal olarak bulunan, bozulmayan ve yok edilemeyen bileşiklerdir (Kaplan, 2013)

Bu tez kapsamında, *Chlorella vulgaris* ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında Cu(II) ve Pb(II) ağır metalleri kullanılmıştır. Bu bölümde Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin genel özellikleri verilmiştir.

3.1. Bakır (Cu)

İlk kez neolitik çağda kullanılmış olan ve tarih süresince insanların günlük yaşamlarının birçok alanında yerini almıştır. Suda, toprakta, havada ve çeşitli kayalarda doğal olarak bulunan bakır aynı zamanda insanların, hayvanların ve bitkilerin hayatlarını devam ettirebilmeleri için gerek duydukları bir elementtir (Lewinsky, 2007).

Bakır yeryüzünün yapısında az miktarda nabit, çoğunlukla (CuS), kuprit (Cu_2O), kalkosin (CuS_2), malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), kalkopirit (CuFeS_2), tenorit (CuO), bornit (Cu_5FeS_2) mineralleri gibi sülfat, karbonat ve oksit bileşikleri halinde bulunur (Yılmaz, 2006).

Doğada yaygın halde bulunan bakır, kırmızı renkli kübik kristal yapıya sahiptir ve suda çözünmeyen formdadır. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir (DPT., 1995).

Çizelge 3.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Parametre	Veri
Sembolü	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63,57 g/mol
Yoğunluğu	8,93 gr/cm ³
Ergime Noktası	1083 °C
Kaynama Noktası	2300 °C
Ergime Isısı	13,26 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	300,4 kJ/mol
Isı Kapasitesi	24,440 J/(mol.K)
Elektrik İletkenliği	0,593 (μ .ohm ⁻¹)

3.1.1. Bakırın kullanım alanları

Bakır; elektrik endüstrisinde, yüksek frekans hattı yapımında, bakır tel yapımında, mikrodalga fırın yapımında, kabartma metal olarak, müzik enstrümanlarının yapımında, renkli cam yapımında, bakır sülfat tarım zehiri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Bolatkhan, 2009).

Bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak tanımlanmaktadır. Bunun nedeni ise mateller arasında geri kazanımı en fazla olan metal olması, fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilmesidir (Atalay, 2011).

3.1.2. Bakırın insan sağlığına etkileri

Bakır, solunan havayla, yenilen yiyeceklerle, içilen suyla ya da bakır içeren bileşiklerin deriye temas etmesiyle organizmaya alınabilir (Gülüzar ve Tuli, 2016).

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksik etkisi bulunmamaktadır. Çözünebilir nitelikteki tuzlar ve mineral tuzları zehirlenmelere sebep olmaktadır. Bu tuzlar akut zehirlenmelere yol açabilir ve bu zehirlenmeler ölümle bile sonuçlanabilir. Ağız yoluyla alınan bakırın toksik etkisi sebebiyle mavi-yeşil kusma, vücut ısısında azalma ve şiddetli bağırsak bulguları görülmektedir. Algler için 0,5 mg/L, balıklar için 3-4 mg/L öldürücü dozdur. Kara hayvanlarının beyinlerinde hasar yaratır ancak öldürücü bir etkisi bulunmamaktadır.

Tedavisinde, serum ve kan değişimi tedavisi uygulanır ve potasyum ferrosiyanür (0,05 g/L) solüsyonu ile mide yıkanır (Siegel, 2002).

Vücut işlevleri için önemli olan bakır, bazı iç organların, kemiklerin, saç ve deri esnek kısımların temel bileşenidir. Aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki tepkimelerin vazgeçilmez ögesi olan bakır, erişkin insanlarda 50-120 mg bulunur. İnsan metabolizmasında biyokatalizör olarak birçok işlevde görev almaktadır. Vücuttaki demirin hemoglobine bağlanması için de bakır gereklidir. Konsantrasyonu birkaç mg/L'den 100 mg/L'e kadar değişen miktarlarda bulunur. Karaciğer, beyin, kalp, mide, bağırsağın bazı kısımlarında yüksek miktarlarda bulunur (Kartal, Güven, Kahvecioğlu, ve Timur, 2004; Ranjan, Naresh, Patra, ve Swarup, 2006; Shorrocks, 1984).

Bir yaşın altında olan bebeklerde bakıra duyarlılık daha fazladır. 14 günden daha uzun süre yüksek dozda bakıra maruz kalmak karaciğer ve böbreklerde hasara neden olmaktadır. Ancak kısa süreli bile olsa konsantrasyonu yüksek bakıra maruz kalındığında karaciğer içinde birikerek karaciğer ve böbreklere hasar verir. Buna "Wilson Hastalığı" denilmektedir (Bilen, 2012). 6-20 yaş arasında görülen bu hastalık, sinir sistemi bozukluğu, karaciğer sirozu, gözlerde renk halkası oluşumlarına neden olmaktadır (Yılmaz, 2006).

3.1.3. Bakırın kirlilik standartları

1958 yılında içme sularındaki bakır iyonu derişiminin Dünya Sağlık Örgütü tarafından kabul edilen ve izin verilen en yüksek değerin 1,5 mg/L olduğu 1963 ve 1971 yıllarında yayınlanan uluslararası standartlarda yer almıştır. 1984 yılında yayınlanan ve İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nin birinci baskısında, kirletici ve renklendirici özelliğinden dolayı içme suyundaki bakır iyonu derişimi 1 mg/L'ye indirilmiştir. 1993 yılında "Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi" (JECFA – Joint Experts Committee on Food Additives) tarafından yayınlanmış yönetmeliklerle bebekler ve yetişkinlerin, köpekler üzerinde yapılan araştırmalara göre tespit edilen üst sınır bakır iyonu derişimi 2 mg/L olarak kabul edilmiştir. İçme suyundaki bakır iyonları ile sindirim sisteminde oluşan hastalıklar arasında bir ilişki bulunamamasından dolayı, 1998 yılında yayınlanan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nde de içme suyundaki bakır derişimi 2 mg/L geçici olarak belirlenmiştir (Fawell, J. K., Giddings, Magara, Ohanian, ve Toft, 2006; Fawell, J. K. vd., 2004; Schmoll, Howard, Chilton, ve Chorus, 2006).

Amerika, Şili ve İsveç'te görülen hastalıklar üzerine yapılan çalışmalarda, geçici bir derişim yerine belirgin bir değer belirlenmesi vurgulanmış ve 2 mg/L bakır derişimi geçici

olmaktan çıkmıştır. Bu çalışmalarda, 2-3 litre su ve yiyeceklerle birlikte alınan bakırın 10 mg'ı geçtiği takdirde mide ve bağırsak rahatsızlığı ortaya çıkabileceği belirtilmiştir. Ayrıca suyun tadındaki problemlerin 5 mg/L üzerindeki bakır iyonu derişimlerinde arttığı vurgulanmıştır (Fawell, J. K. vd., 2006; Fawell, J. K. vd., 2004; Schmoll vd., 2006).

Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1998 yılında üst sınır değer olarak belirlenmiş olan 2 mg/L endüstriyel atık sulardaki bakır derişimine göre oldukça düşüktür. 5 mg/L'den fazla bakır derişimi içeren sularda yaşayan canlılar için zehirli etki meydana gelmektedir. Çizelge 3.2'de Türkiye'deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre farklı sektörlerin atık suları için izin verilen bakır iyonu derişiminin en yüksek değerleri görülmektedir (Resmi Gazete, 31 Aralık 2004; Güneren, 2010).

Çizelge 3.2. Türkiye’deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre, farklı sektörlerden kaynaklanan atık sular için izin verilen Cu(II) derişimi (mg/L) değerleri.

Sektör Adı	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Maden Sanayii (Kadmiyum metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherleri)	5,0	3,0
Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1,0	0,5
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1,0	0,5
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	3,0	1,0
Metal Sanayii (Galvanizleme)	2,0	-
Metal Sanayii (Dağlama İşlemi)	2,0	-
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	2,0	-
Metal Sanayii (Akü imalatı, Stabilizatör İmali, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı vb.)	2,0	-
Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	2,0	-
Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	1,0	-
Metal Sanayii (Metal Cilalama ve Vernikleme Tesisleri)	2,0	-
Metal Sanayii (Laklama / Boyama)	2,0	-
Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	2,0	-
Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	2,0	-
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0,3	-
Karışık Endüstriyel Atık Sular (Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektörlerin Belirlenmesi Yapılamayan Diğer Sanayiler)	3,0	-
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	3,0	-

3.2. Kurşun (Pb)

Yeryüzünde bulunan ağır metallere biri de kurşun (Pb) elementidir. İnsan faaliyetleri sonucu çevreye yayılıp zarar veren metaldir. Günümüzden 5 000 yıl öncesinde antik çağlarda gümüş üretiminde yan ürün olarak elde edilmiştir. Kolay şekil alabilir ve oldukça dayanıklıdır. Kurşun, PbO, Pb₂O, PbO₂, PbO₃ ve PbO₄ olmak üzere 5 şekilde oksitli bileşik oluşturur. Aralarında en dayanıklı olanı PbO kurşun alaşımıdır (Bakar ve Baba, 2009).

Kurşun, parlak mavimsi gümüş bir renge sahiptir ve havayla temas halinde oksitlenerek parlaklığını kaybeder ve lekelenir (Bakar ve Baba, 2009). Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir (DPT., 2001)

Çizelge 3.3. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Parametre	Veri
Sembölü	Pb
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207,21 g/mol
Yoğunluğu	11,34 gr/cm ³
Ergime Noktası	327 °C
Kaynama Noktası	1740 °C
Ergime Isısı	4,77 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	179,5 kJ/mol
Isı Kapasitesi	26,650 J/(mol.K)
Elektrik İletkenliği	0,46 (μ.ohm ⁻¹)

3.2.1. Kurşunun kullanım alanları

Kurşun, mermi çekirdeği yapımında, silah ve araç gereç üretimi olarak harp sanayisinde, kaplama, kurşun boru ve tesisat malzemesi üretimi için inşaat sektöründe, haberleşme sanayisinde kablo kaplamalarında, lehim olarak, asit dayanıklılığı yüksek olan depoların iç kaplamalarında, titreşimi engelleyen bloklarda, kimya sanayisinde kurşun oksit, kurşun kromat, kurşun borosilikat ve bazik kromat üretiminde kullanılmaktadır (DPT., 1995). Ayrıca, radyoaktif ışınlarla karşı koruyucu etkisi sebebiyle radyoaktif maddelerle yürütülen çalışmalarda, atom enerjisi çalışmalarında koruyucu olarak kullanılmaktadır (Yalçın, S., 2004).

İlk çağlardan günümüze kadar birçok kullanım alanı bulunan kurşunun oktan sayısını arttırmak için benzin içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak benzin katkı maddesi olarak kullanımı birçok ülkede durdurulmuştur. Bu katkı maddelerin azalması sonucunda hava ve yiyeceklerde bulunan kurşun derişiminde önemli miktarda azalma meydana gelmiştir (Fawell, J. K. vd., 2003).

3.2.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri

Kurşun, insan ve çevre sağlığı açısından oldukça tehlikelidir. Hava, toprak ve suda, solunum yoluyla ve besinler içerisine karışarak biyolojik sistemlere etkisini göstermektedir. Havada bulunan kurşun, kandaki kurşun seviyesini arttırmaktadır (Kutsal ve Aksu, 1996). Kurşunun vücutta toksik etki yaratması için kan içerisinde veya yumuşak dokuda belirli bir seviyeye gelmesi gerekmektedir. Çocuklar için 40-80 µg Pb/ 100 mL toksik belirtilerin, 80 µg Pb/ 100 mL'de zehirlenmelerin görüldüğü seviyedir. Kurşun zehirlenmelerinin belirtileri saçlarda, kemiklerde ve dişlerde kendisini göstermektedir (Vural, 1993). Kurşun zehirlenmesi sonucu insanlarda görülen akut zehirlenmeler beyin hasarı ve ölüme, bebekler ve çocuklarda ise kronik anemi, periferik sinir hasarı, hiperaktivite, zeka geriliği, öğrenme bozukluğu ve kan basıncı yüksekliğine yol açmaktadır (Çağlarırnak ve Hepçimen, 2010).

Kurşun bitkilerin köklerinden alınarak bitki zehirlenmesine sebep olur. Hayvanlar kurşunu solunum yoluyla ya da kurşun içeren bitkiyi tüketerek alır ve kansızlık belirtisi ortaya çıkar (Filiz, 2007).

3.2.3. Kurşunun kirlilik standartları

1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen uluslararası standartlara göre, içme suyu için izin verilen kurşun derişimi 0,1 mg/L'dir. 1963 yılında bu değer Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0,05 mg/L'ye düşürülmüştür. İçme suyundaki geçici olarak belirlenen kurşun derişimi 0,05 mg/L üst sınır değer 1971 yılında 0,1 mg/L'ye yükseltilmiştir (DeZuane, 1997; Fawell, J. K. vd., 2006; Harrison ve Laxen, 1984).

İçme sularındaki kurşun derişiminin günümüzde halen geçerliliği Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen üst sınır değer 0,1 mg/L olmasına rağmen, sektörler göre kurşun iyonu derişimi endüstriyel atık sularda farklılık göstermektedir. Sularda yaşayan canlılar için 0,1 mg/L kurşun derişimi oldukça tehlikelidir. Farklı sektörlerin atık suları için Türkiye'deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre izin verilen kurşun derişim değerleri Çizelge 3.4'de gösterilmiştir (Resmi Gazete, 31 Aralık 2004; Güneren, 2010)

Çizelge 3.4. Türkiye’deki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre, farklı sektörlerden kaynaklanan atık sular için izin verilen Pb(II) derişimi (mg/L) değerleri.

Sektör Adı	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Maden Sanayii (Seramik ve Topraktan Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	1,0	-
Maden Sanayii (Kadmiyum metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherleri)	0,5	-
Cam Sanayii	-	1,0
Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1,0	0,5
Kimya Sanayii (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi vb.)	2,0	1,0
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1,0	0,5
Metal Sanayii (Demir-Çelik Üretimi)	-	0,5
Metal Sanayii (Demir-Çelik İşleme Tesisleri Kurşunlama ve Patentleme Üniteleri)	-	2,0
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	2,0	1,0
Metal Sanayii (Galvanizleme)	1,0	-
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	1,0	-
Metal Sanayii (Akü imalatı, Stabilizatör İmalı, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı vb.)	2,0	-
Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	1,0	-
Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	1,0	-
Metal Sanayii (Laklama / Boyama)	1,0	-
Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	2,0	-
Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	2,0	-
Seri Makine İmalatı, Elektrik Makineleri ve Teçhizatı, Yedek Parça Sanayii	2,0	1,0
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0,3	-
Karışık Endüstriyel Atık Sular (Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektörlerin Belirlenmesi Yapılamayan Diğer Sanayiler)	2,0	1,0
Karışık Endüstriyel Atık Sular (Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektörlerin Belirlenmesi Yapılamayan Diğer Sanayiler)	2,0	1,0
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2,0	1,0

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyonun ilk kez keşfedilmesi, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından gerçekleştirilmiştir (Sarıkaya, 1993). Maddenin bir yüzey üzerinde fiziksel veya kimyasal kuvvet ile tutulması, bağlanması ve derişimini arttırmasına “adsorpsiyon” denilmektedir. Gaz-katı, sıvı-katı gibi iki farklı faz arasında gerçekleşebilmektedir. Yüzeyde tutunan maddeye “adsorbat”, yüzeyinde tutan maddeye “adsorbent” denilmektedir. Tutunan maddenin yüzeyden ayrılması “desorpsiyon” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, bir fazdan diğer bir faza homojen bir şekilde molekül veya atomların geçişi olarak tanımlanabilir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Adsorpsiyon, maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu ara yüzeyde birikme meydana gelmektedir. Derişimin artmasıyla “pozitif adsorpsiyon”, azalmasıyla da “negatif adsorpsiyon” oluşmaktadır (Yalçın, H., 1995).

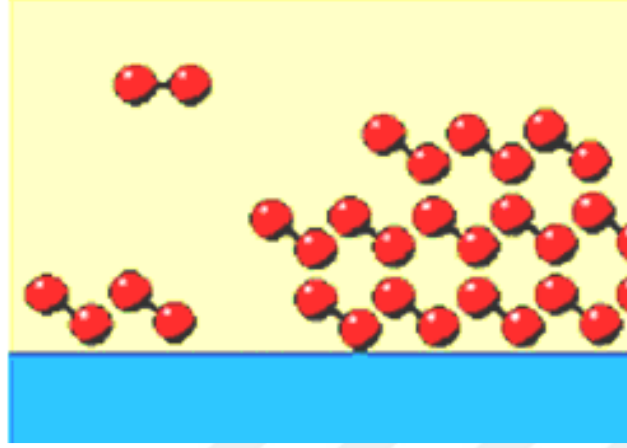
Yüzey geriliminin değişmesi sonucu meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden oluşan adsorpsiyon olmak üzere yüzey gerilimdeki çözelti içerisinde bulunan maddenin yüzeyindeki ve sıvının içerisindeki dağılımı birbirinden farklıdır. Gibbs’e göre, pozitif adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazladır. Negatif adsorpsiyonda ise yüzey gerilimini arttıran maddeler daha azdır (Yalçın, H., 1995).

Elektrostatik kuvvetlerden oluşan adsorpsiyonda kimyasal yapıları birbirinden farklı olan iki faz temas halinde olursa, birbirleri arasında elektiksel potansiyel fark oluşturmaktadırlar. Bu durumda, ara yüzeyin bir tarafı pozitif, diğer tarafı ise negatif yüklenerek yük ayrılması meydana gelmektedir. Fazlardan birisi sıvı diğeri de sıvı ise bu durumda çift tabaka oluşabilmektedir. Çözelti içerisinde bulunan iyonlarla katı yüzey arasında oluşan çekim kuvveti, çift tabakanın özel yapısını belirlemektedir. Bu sebeple su ile temas eden birçok katı elektrik yükü kazanmaktadır (Akikol, 2005).

4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerinin adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında etkin olması durumudur (Karakaya, 2008).

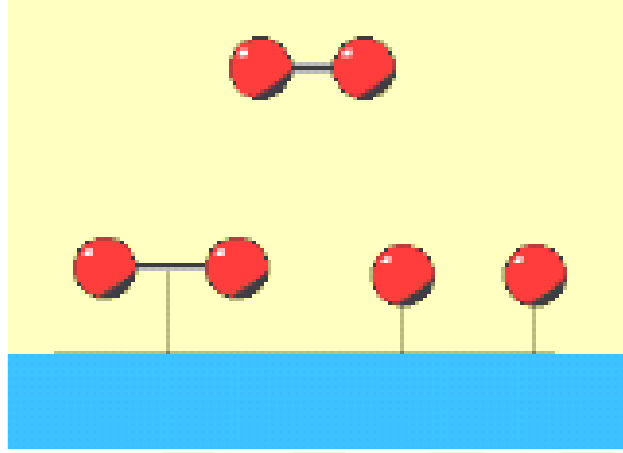


Şekil 4.1. Fiziksel adsorpsiyon.

İki molekül arasında elektron transferi bulunmamaktadır. Tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkündür. Katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmayan adsorbat, yüzeyde hareketli durumdadır (Şekil 4.1. (Karakaya, 2008)). Adsorbat, adsorbent yüzeyinde birikerek, sık olmayan tabakalar oluşturur. Bu işlemin gerçekleşmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır (Etcı, 2008).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasında elektron alışverişinin olduğu adsorpsiyon türüdür. Adsorbent ile adsorbat arasında çok kuvvetli kimyasal bağlar bulunmaktadır. Adsorbent yüzey üzerinde bir molekül kalınlığı kadar tabaka oluşturur. Moleküller yüzey üzerinde hareketsizdir. Adsorbentın adsorplama kapasitesi, yüzeyi tamamen bu mono moleküller tarafından kaplandığında sona erer. Bu tür adsorpsiyonun geri dönüşümü çok nadirdir (Tok, 2009).



Şekil 4.2. Kimyasal adsorpsiyon.

Adsorbat, kimyasal olarak tek noktada adsorbent yüzeyine bağlanmıştır (Şekil 4.2. (Karakaya, 2008)). Kimyasal adsorpsiyonda ortama dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir (Etcı, 2008). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre karşılaştırılması Çizelge 4.1’de verilmiştir (Durmaz, 2008; Güzel, 1991; Tasmakıran, 2010).

4.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, çözelti içerisinde bulunan iyonik karaktere sahip çözünmüş maddelerin elektrostatik kuvvetler ile adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere bağlanmasıdır. Adsorplayan ile adsorplananın zıt elektrik yükleri birbirini çekmektedir. İyonlar aynı yüke sahip olduğunda, moleküler boyutu daha küçük olan tercihen yüzeye tutunmaktadır (Alemdar, 2011; Bahadır, 2005).

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklık altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve desorpsiyon zor değildir	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan maddenin miktarıyla denge konsantrasyonu arasındaki sabit sıcaklıktaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denilmektedir. Bir yüzeye adsorbe olan adsorbatın denge şartlarını adsorpsiyon izotermi göstermektedir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek amacıyla sabit sıcaklıktaki dengede, çözeltide kalan çözünen derişime karşı katı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilmektedir (Yalçın, H., 1995).

Deneysel yol ile belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek amacıyla çok sayıda denklem ortaya çıkmıştır. Adsorplayıcı madde ve adsorplanan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olabilmektedir. En çok kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilmiştir (Yalçın, H., 1995).

4.2.1. Langmuir izotermi

Yüze kimyası alanındaki çalışmasıyla 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi olan Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir (1881-1975) tarafından kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitlik “Langmuir Denklemi” olarak tanımlanmaktadır. Langmuir izotermi, diğer izotermelere göre katı yüzeyler üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarında oluşan tutunmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını en iyi şekilde açıklamaktadır (Atalay, 2011; Sarıkaya, 1993).

Langmuir izoterminde;

- Adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir (Atalay, 2011).

Langmuir izotermi model denklemi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Burada;

Q_{\max} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

b : Langmuir izotermi sabiti

C_e : Adsorpsiyon tamamlandığında çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

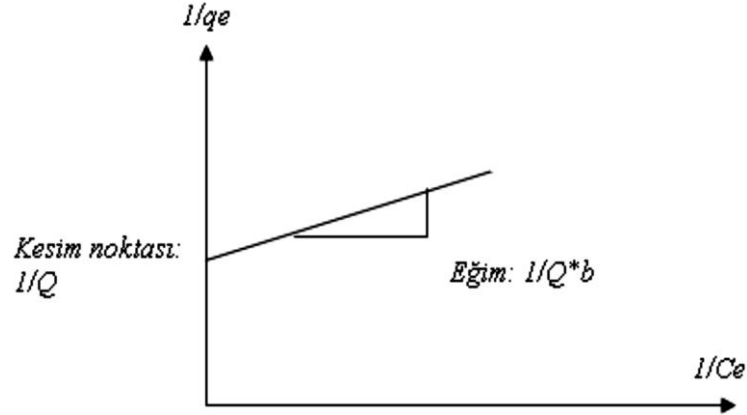
q_e : Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

elde edilir.

Langmuir izotermi, $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilebilmektedir. Langmuir sabit değerleri çizilen grafikten sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kesim noktasından hesaplanmaktadır. Şekil 4.3'te Langmuir izotermi ve sabit değerlerinin hesaplandığı noktalar gösterilmiştir (Akikol, 2005).



Şekil 4.3. Langmuir izotermi sabitlerinin bulunması.

Bu sabit değerler hesaplandıktan sonra birçok değerlendirme yapılabilmektedir. b sabitinin değeri ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon işlemi o kadar düşük derişimlerde gerçekleştirilebilmektedir. Aynı zamanda da adsorbentın adsorplama yeteneği düşük denge derişimleri aralığında iyi demektir (Tasmakıran, 2010). Q_{max} 'ın büyük olması, adsorbentın adsorplama kapasitesi büyük olmasının bir sonucudur. Daha iyi bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirebilmek için bu değerin büyük olması istenilmektedir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerk alması elverişlilik durumunu göstermektedir (Atalay, 2011; Mall, Srivastava, Agarwal, ve Mishra, 2005).

$$R_L = 1/[1+b.C_0]$$

b : Langmuir sabiti (L/g)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

R_L değerkleri ve izoterm tipleri Çizelge 4.2'de verilmiştir (Atalay, 2011; Mall vd., 2005)

Çizelge 4.2. R_L (dağılma) değerkleri ve izoterm tipleri.

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.2.2. Freundlich izotermi

Homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

eşitliği verilmiştir. Denklemden,

q_e : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

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

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/gr)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izotermde eşitliğin her iki tarafında logaritması alınır ve lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

eşitliği elde edilir. Deneysel çalışma sonucu türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden sırasıyla K ve n sabitleri bulunur (Atalay, 2011; Sarıkaya, 1993).

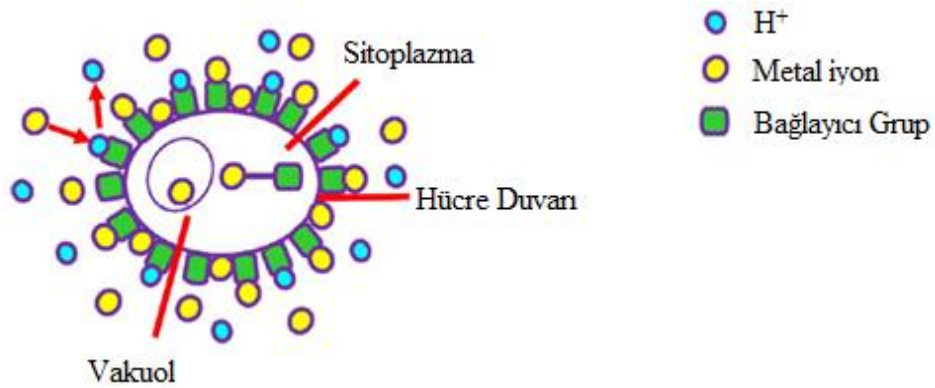
Elde edilen K ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin adsorpsiyon işlemine eğilimli ve adsorplama kapasitesinde büyük olduğunun göstergesidir. Bu izotermde, düşük derişimlerde; adsorplanmış miktar, derişimin birinci kuvveti ile orantılıdır $n=1$ şeklinde gösterilebilir ve Henry kanunu ile özdeşleşmektedir. Yüksek derişimlerde; adsorplanmış miktar derişime bağlı değildir yani $n=\infty$ ve sabit bir k değerine eşittir. Orta değerde derişimlerde ise; adsorpsiyon ve derişim arasında $\infty > n > 1$ şeklinde bir bağıntı mevcuttur (Tasmakıran, 2010).

5. BİYOSORPSİYON

Günümüzde önemli bir araştırma konusu da, sulu ortamdan metal iyonlarının giderilmesi için farklı teknolojiler geliştirmektir. Bu amaçla biyosorpsiyon yöntemi geliştirilmiştir. Biyosorpsiyon, sulu çözeltilerden biyolojik malzemeler ile metal adsorpsiyonudur. Bu yöntemde biyokütle olarak; alg, bakteri, mantar, maya ve doğal malzemeler kullanılabilir. Atık sularda üreyerek kirliliğe neden olan alglerin, kalıcı kirletici olan ağır metallerin gideriminde kullanılması ile bir kirlilik diğer kirlilikle giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon işleminde, canlı ya da ölü olarak biyosorbentler kullanılabilir. Uzun süre oda sıcaklığında saklanabilmeleri, besine ihtiyaç duymamaları ve metal toksitesinden etkilenmemelerinden dolayı ölü biyokütle, canlı biyokütleyle göre daha avantajlıdır (Zeraatkar, Ahmadzadeh, Talebi, Moheimani, ve McHenry, 2016).

Biyosorpsiyon, biyokütle ile metallerin pasif olarak hareketsizleştirme işlemidir. Hücrenin yüzeyinde meydana gelen giderim olayının mekanizması hücre metabolizmasıyla ilgili değildir. Hücre yüzeyi ile fonksiyonel gruplar arasında oluşan fizikokimyasal etkileşimler sonucu meydana gelen giderim mekanizmasıdır. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur ve metal iyonu ile fiziksel veya kimyasal bağlar yapabilen karboksilat, fosfat, sülfat hidroksil ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içermektedir (Zeraatkar vd., 2016).

Şekil 5.1'de potansiyel toksik elementlerin bir alg hücresi tarafından biyosorpsiyonu verilmiştir (Zeraatkar vd., 2016).



Şekil 5.1. Potansiyel toksik elementlerin bir alg hücresi tarafından biyosorpsiyonu.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir:

İlk basamak; fiziksel adsorpsiyon olarak biyosorbent yüzeyinde gerçekleşmesi işlemidir. Oldukça hızlıdır ve dengeye biyokütle metal ile etkileşime girdikten kısa süre sonra gelir. Bu hızlı oluşan giderim çoğunlukla yüzey adsorpsiyonu sonucu meydana gelmektedir. Bu giderim basamağı “pasif giderim” olarak adlandırılır (Bilen, 2012).

İkinci basamak; kimyasal adsorpsiyon metabolik aktiviteye bağlı olarak metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımın gerçekleştiği işlemidir. Daha yavaştır. Bu giderim basamağı “aktif giderim” olarak adlandırılır (Bilen, 2012).

6. MİKROALGLER

Mikroalg terimi, sucul mikroskopik bitkileri (kök, gövde ve yaprak olarak farklılaşmamış bir thallusu olan organizmalar) ve önceleri Cyanophyceae (Tomaselli, 2004) olarak bilinen ve fotosentetik bakteriler olarak tanımlanan siyanobakterileri kapsamaktadır. Mikroalgler, deniz ve tatlı su ortamlarında bulunan mikroskopik fotosentetik organizmalardır. Fotosentez mekanizmaları kara kaynaklı bitkilere benzer, ancak basit bir hücresel yapıya sahiptirler. Sucul çevrelerde yaşamaları, su, CO₂ ve diğer besinlerden etkin bir şekilde faydalanmalarını sağlar. Böylece güneş enerjisini daha verimli bir şekilde biyokütleye dönüştürebilirler. Algler içerdikleri pigmentler bakımından yeşil algler (*Chlorophyta*), mavi-yeşil algler (*Cyanophyta*), kamçılı algler (*Euglenophyta*), ateş rengi algler (*Pyrophyta*), altın rengi algler (*Chrysophyta*), esmer algler (*Phaeophyta*) ve kırmızı algler (*Rhodophyta*) olarak gruplara ayrılırlar (Kurt, 2018; Rath, 2011).

6.1. *Chlorella vulgaris*

En dikkate değer mikroalglerden biri, aşağıdaki bilimsel sınıflandırmaya ait olan yeşil ökaryotik mikroalg *Chlorella vulgaris*'dir. Hollandalı araştırmacı Martinus Willem Beijerinck, ilk olarak 1890'da iyi tanımlanmış çekirdeğe sahip olan ilk mikroalg olarak keşfetmiştir. *Chlorella vulgaris*'in bilimsel sınıflandırılması Çizelge 6.1'de verilmiştir (Beijerinck, 1890).

Çizelge 6.1. *Chlorella vulgaris*'in bilimsel sınıflandırılması.

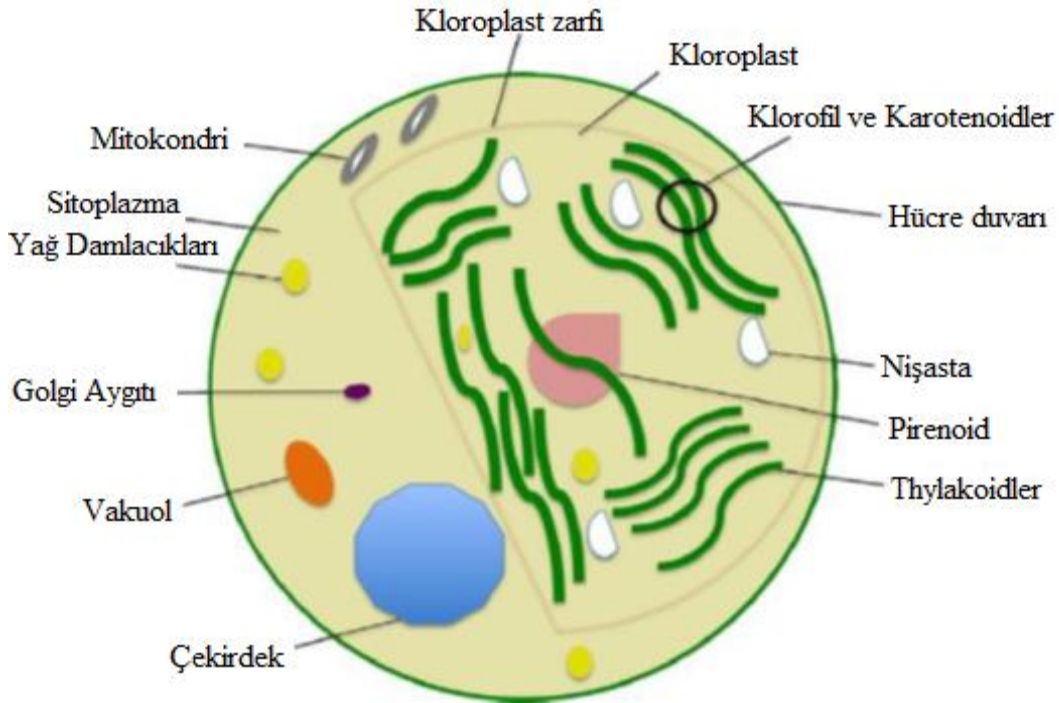
Alem	Eukaryota
Grup	Protista
Şube	Chlorophyta
Sınıf	Trebouxiophyceae
Takım	Chlorellales
Aile	Chlorellaceae
Cins	Chlorella
Tür	Chlorella vulgaris

Chlorella adı, yeşil anlamına gelen Yunanca chloros (Χλωρός) kelimesinden gelmekte ve Latince son eki ella, mikroskopik boyutuna atıfta bulunmaktadır. Tatlı sularda yetişen ve 2,5 milyar yıl önce Kambriyen dönemi öncesi dönemden bu yana dünyada bulunan *Chlorella*

vulgaris, o zamandan beri genetik bütünlüğü sabit kalan tek hücreli bir mikroalgdir (Ditfurth, 1972).

6.1.1. Morfoloji

Chlorella vulgaris, 2-10 µm çaplı (Yamamoto, Fujishita, Hirata, ve Kawano, 2004; Yamamoto, Kurihara, ve Kawano, 2005) küresel bir mikroskobik hücredir ve bitkilere benzer birçok yapı elemanına sahiptir (Şekil 6.1.) (Safi, Zebib, Merah, Pontalier, ve Vaca-Garcia, 2014)). Büyük ölçüde gelişim aşamasına, besiyerinin besinsel bileşimine ve çevresel faktörlere bağlı olarak hücre büyüklüğü ve şekli bazen değişkenlik gösterebilmektedir (Ponnuswamy, Madhavan, ve Shabudeen, 2013).



Şekil 6.1. Farklı organelleri temsil eden *Chlorella vulgaris*'in şematik yapısı.

Hücre duvarı

Hücre duvarı, hücrenin bütünlüğünü korumaktadır. Temel olarak istilacılara ve çevreye karşı koruma sağlamaktadır. Hücre duvarı sert bir yapıya sahiptir ve bu sertlik her büyüme aşamasına göre değişmektedir (Yamamoto vd., 2004; Yvonne ve Tomas, 2000). Yeni hücrenin hücre duvarı olgunlaştıktan sonra 17-23 nm'ye ulaşana kadar kalınlığı yavaş yavaş artar

(Yamamoto vd., 2004; Yamamoto vd., 2005). *Chlorella* spp. çift katmalı bir hücre duvarına sahipken, diğerleri yalnızca iç katmana sahiptir ve hücre duvarlarından yoksundur (Rodrigues, 2011). Tip I ve II (iç ve dış katmanlar) çift katmandan oluşmaktadır. Ancak dış katmanın bileşimi büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Bu nedenle tip I, tip II'de eksik olan trilaminar bir dış katmana sahiptir ve bunun yerine homojen bir yapı vardır (Takashi ve Kenji, 1982). Trilaminar dış duvar, "algaenan" adı verilen bir asetoliz dirençli biyopolimer içerir ve katman maternal hücre duvarı olarak adlandırılır. Algaenan dış duvarın yaklaşık % 33-41'ini oluşturur (Burczyk, Zych, Loannidis, ve Kotzabasis, 2014). Diğer yandan, tip III, seyrek toplanmış mikrofibrillerden oluşan tek bir katmanla (iç katman) çevrilidir (Rodrigues, 2011; Takashi ve Kenji, 1982). Bu özellikler hücre duvarı sertliğine ve enzimatik sindirime karşı direnç göstermelerine katkıda bulunur (Nemcova ve Kalina, 2000). Olgun aşamada hücre duvarı kalınlığı ve bileşimi farklı büyüme ve çevresel koşullara göre değişebildiğinden dolayı sabit değildir (Burczyk ve Hesse, 1981; Jr, Gunning, ve John, 1972). Gelişimin erken evresinde hücre duvarı kırılıktır ve yaklaşık 2 nm'lik bir kalınlığa sahip unilameller bir tabakadan oluşur (Nemcova ve Kalina, 2000; Safi vd., 2014).

Ek olarak, *Chlorella* spp. hücre duvarı katmanları, glukoz ve mannozdan oluşan polisakkaritleri barındırırken, bazıları esas olarak glukozamin tarafından oluşturulan polisakkaritten yapılan bir hücre duvarına sahiptir. *Chlorella vulgaris*'in hücre duvarının yapı taşları olan polisakkarit bileşiminin, mannoz ve fukoz, galaktoz ve fukoz ya da galaktoz ve ksiloz gibi farklı şekerlerin bir kombinasyonu olabileceğinden oldukça dinamik olduğunu belirtmek gerekmektedir (Rodrigues, 2011).

Sitoplazma

Hücre zarının bariyerinin içine hapseden jel benzeri bir maddedir. Su, çözülebilir proteinler ve minerallerden oluşur. Mitokondri, küçük bir çekirdek, vakuol, tek bir kloroplast ve golgi gövdesi gibi *Chlorella vulgaris*'in organellerini barındırır (Kuchitsu, Oh-hama, Tsuzuki, ve Miyachi, 1987; Solomon, Berg, ve Martin, 1999).

Mitokondri

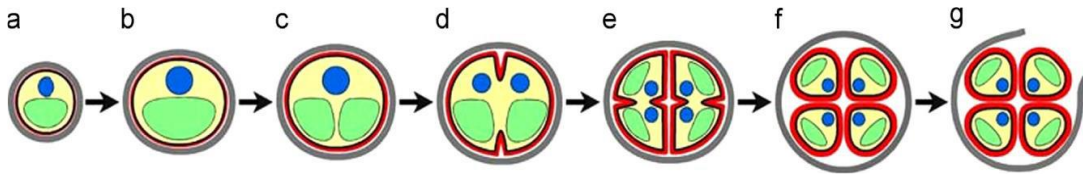
Mitokondri bazı genetik materyalleri, solunum aygıtlarını içerir. Çift katmanlı bir zara sahiptir. Dış zar tüm organelleri çevreler ve eşit oranda protein ve fosfolipidlerden oluşur. Bununla birlikte, iç zar fosfolipidlerden üç kat daha fazla proteinden oluşmuştur. Matris, mitokondriyal proteinlerin çoğunu içeren iç alanı çevrelemektedir (Solomon vd., 1999).

Kloroplast

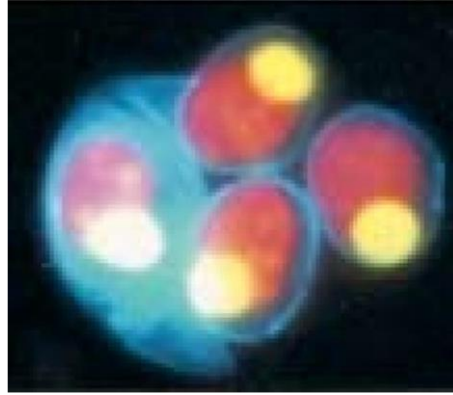
Chlorella vulgaris, fosfolipidlerden oluşan çift sargılı bir zara sahip tek bir kloroplast içerir; dış zar metabolitlere ve iyonlara karşı geçirgendir, ancak iç zarın proteinlerin taşınması üzerinde daha spesifik bir işlevi vardır. Amiloz ve amilopektinden oluşan nişasta granülleri, kloroplast içinde, özellikle olumsuz büyüme koşulları sırasında oluşturulabilir. Pirenoid, yüksek seviyede ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz oksijenaz (RuBisCO) içerir ve karbondioksit fikzasyonunun merkezidir. Kloroplast ayrıca, baskın pigment klorofilin lutein gibi diğer pigmentlerin rengini maskeleyerek sentezlendiği kaynaşmış bir thylakoids kümesini depolar. Azot stresi sırasında, lipit globülleri temel olarak sitoplazmada ve kloroplastta birikir (Hoek, Mann, ve Jahns, 1995; Lee, R. E., 2008).

6.1.2. Üreme

Chlorella vulgaris, eşeysiz ve hızlı bir şekilde üreyen, hareketli olmayan (otospor) üreme hücrelidir. Bu nedenle, 24 saat içinde, optimal koşullarda yetişen bir *Chlorella vulgaris* hücresi, alglerde en yaygın eşeysiz üreme olan otosporülasyonla çoğalır. Bu şekilde kendi hücre duvarına sahip dört yavru hücre, ana hücrenin hücre duvarında oluşturulur (Şekil 6.2.) (Yamamoto vd., 2005) ve (Şekil 6.3.) (Yamamoto vd., 2004). Yeni oluşturulan bu hücrelerin olgunlaşmasından sonra, ana hücre çeperi yırtılır. Bu durum yeni hücrelerin serbest kalmasına ve ana hücrenin geri kalan enkazının, yeni oluşturulmuş hücreler tarafından besin olarak tüketilmesine neden olur (Yamamoto vd., 2004; Yamamoto vd., 2005).



Şekil 6.2. *Chlorella vulgaris*'de farklı hücre duvarı oluşum aşamalarını gösteren çizimler: (a) hücrenin ilk büyüme aşaması; (b) hücrenin son büyüme aşaması; (c) kloroplastın bölünme aşaması; (d) protoplastın ilk bölünme aşaması; (e) protoplast son bölünme aşaması.



Şekil 6.3. Kuluçkadan sonra ana hücrenin hücre duvarı dışında ortaya çıkan yeni hücreler.

6.1.3. *Chlorella vulgaris*'in üretilmesi için çevresel gereklilikler

Chlorella spp.'nin büyümesi, ışık, kültür ortamının besinsel bileşimi, sıcaklık, pH gibi birçok çevresel faktörlere dayanmaktadır (Wang, C.Y., Fu, ve Liu, 2007).

Chlorella cinsine ait türler, hem tatlı su hemde tuzlu su habitatlarında bulunabilmektedir. *Chlorella* spp. basit bir yaşam döngüsüne ve basit beslenme gereksinimine sahiptir. Hem ototrofik hemde heterotrofik olarak büyüyebildiği için mixotrofik bir algdir (Edberg, 2010).

Dünyada yıllık *Chlorella* üretimi 2009'da 2000 tona (kuru ağırlık) ulaşmıştır. Ana üreticileri Japonya, Almanya ve Tayvan'dır (Brennan ve Owende, 2010). Hızlı bir büyüme oranına sahip olan bu mikroalg, belirli bir bileşenin verimini değiştirerek her bir büyüme durumuna karşılık verir. *Chlorella vulgaris*, zorlu koşullara ve istilacılara karşı olduğundan dolayı üretim için idealdir. Bir yandan, lipid ve nişasta içeriği artar ve biyokütle verimliliği, azot ve fosfor sınırlaması, yüksek CO₂ konsantrasyonu, ışığa aşığı maruz kalma, ortamdaki demir fazlalığı veya sıcaklık artışı gibi olumsuz büyüme koşullarında durur veya azalır. Öte yandan, normal ve yönetilen büyüme şartlarında (azot takviyesi) protein içeriği artar (Safi vd., 2014).

Işık

Işık, mikroalgal kültürünün büyümesini ve verimini belirleyen en önemli faktördür. Bununla birlikte, heterotrofik büyüme koşulları altında *Chlorella vulgaris* daha hızlı büyüebilmekte ve daha yüksek hücresel yağ üretebilmektedir (Ahmad, Shariff, Yusoff, Goh, ve Banerjee, 2018). Işık, mikroalgların büyümesinde önemli olsa da, doğrudan güneş ışığı alg kültürlerine zararlıdır. Doğal ortamlarda doğrudan güneş ışığı mikroalgayı etkilemez, çünkü su

kütlesi, güneşin mikroalg üzerindeki zararlı etkisini azaltan doğal bir kalkan oluşturmaktadır (Sharma, Singh, ve Sharma, 2012). Berrak ışık *Chlorella vulgaris* kültüründe daha iyi büyüme oranına yol açmaktadır. Koyu renkli ışık veya zayıf aydınlatma *Chlorella vulgaris* kültüründe yavaş büyüme oranına neden olmaktadır. *Chlorella* spp. sürekli aydınlatma altında, alternatif ışık ve/veya doğal gün ışığı altında kültürlenenden daha iyi büyümektedir (Ahmad vd., 2018). Laboratuvar ortamında yapay aydınlatma olarak floresan lambalar kullanılmaktadır. Farklı türdeki floresan lambaların yaydıkları ışık miktarları da farklı olmasından dolayı kullanılan lambanın özelliklerine dikkat etmek gerekmektedir. Kullanılan ışığın kültür ortamına ısı yaymasından kaçınılmalıdır (Çakmak, 2013).

Kültür ortamının besinsel bileşimi

İyi bir alg üretimi elde etmek için, algin ihtiyacı olan tüm gerekli besinleri içeren bir büyüme ortamı seçmek önemlidir. Alg biyokütlesinin üretimine en büyük katkı karbondur. Karbon, pepton veya asetik asit gibi organik bileşiklere veya karbon dioksit gibi inorganik bileşikler halinde ilave edilebilir (Edberg, 2010; Richmond, 2004).

Karbondan sonra, azot alg biyokütle üretimine katkıda bulunan en önemli ikinci besindir. Biyokütle içeriğinin %10'undan fazlası azottan oluşabilir. Azot eksikliği, klorofillerde bir azalmaya, karotenoidlerde bir artışa ve polisakaritler ve bazı yağlar gibi organik karbon bileşiklerinin birikmesine neden olabilir. (Edberg, 2010; Richmond, 2004).

Fosfor, enerji transferi ve DNA'nın biyosentezi gibi büyüme için birçok hücrenel süreçte gereklidir. Algler için fosfor tedarik etmenin en iyi yolu besiyerinde ortofosfattır (PO_4^{2-}) (Edberg, 2010; Richmond, 2004)

Lipid içeriği ve karbonhidratlar, fosfor kaynaklarından etkilenir. S, K, Na, Fe, Mg ve Ca gibi diğer birçok besin maddesi alglerin beslenmesinde önemlidir. B, Cu, Mn, Zn ve Mo gibi iz elementler de önemlidir ve birçoğu enzim reaksiyonlarında kullanılır (Edberg, 2010; Richmond, 2004).

Sıcaklık

Mikroalg büyüme kültüründeki sıcaklık, optimum sıcaklığa ulaşıncaya kadar büyüme hızı da artış göstermektedir. Optimum aralığın üzerindeki ilave artış, düşük bir büyüme oranına neden olmaktadır. 15-25 °C civarındaki sıcaklık, daha düşük sıcaklıklarda büyümeye adapte olanlar da dahil olmak üzere çoğu mikroalgın büyümesini sağlamaktadır (Larsdotter, 2006).

Chlorella spp. arasındaki sıcaklık gereksinimi türe özgüdür. Bazı türler optimum üreme ısısı olan 26 ila 30 °C arasındaki ısılardan daha yüksek bir sıcaklıkta gelişebilmektedir. 25-30 °C'de yetiştirilen *Chlorella vulgaris*, bu sıcaklıkta daha yüksek biyokimyasal içerik ve daha iyi besin bileşimi ile daha iyi bir büyüme göstermiştir (Ahmad vd., 2018).

pH

Mikroalg türlerinin bazıları nadiren ekstrem pH'larda büyür ve çoğu mikroalg türünün büyümesi için en uygun pH 7-9 arasındadır. Asidik (3,0-6,2) ve alkalın (8,3-9,0) pH değerlerinde meydana gelen değişim *Chlorella vulgaris*'in büyümesini geciktirmektedir. Bununla birlikte, pH 7,5 ve 8,0 düşük pH değerlerinde büyüme ile karşılaştırıldığında büyümede % 20-25'in üzerinde bir artışa neden olmaktadır. *Chlorella vulgaris* pH 6,5'te iyi bir şekilde büyürken optimal büyümesi pH 7,0-8,5 arasında değişmektedir (Ahmed vd., 2017).

6.2. Mikroalglerin Atık Su Arıtımında Kullanımı

Algler arıtma sistemlerinde milattan bin yıl önce Romalılar tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Son 100 yıl içerisinde geliştirilen arıtma sistemlerinin yüksek maliyeti, enerji ve iş gücüne fazla ihtiyaç duyması sebebiyle küçük yerleşim alanlarında doğal sistemlerin tekrar kullanımına gereksinim duyulmuştur. Alglerin atık su arıtımında kullanımıyla ilgili yapılan araştırmalarda, teknik sistemlere göre kuruluş masrafları %15-40 ve işletme masraflarının %20-30 daha ucuz olduğu görülmüştür (Stucki vd., 1988).

Endüstriyel ve kentsel atık sular, alg üretimi için bir besin kaynağı olarak kullanılabilir. Algler, inorganik besin maddelerini sudan verimli bir şekilde çıkarma ve azot ve fosfor miktarlarını %90'dan daha fazla azaltma kapasitesine sahiptir (Scheper, Faurie, ve Thommel, 2008). Atık sular, yüksek miktarda azot ve fosfor içerdiklerinden, alg büyümesi için ideal bir ortamdır (Knezevic, 2016).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Mikroorganizma

Laboratuvar şartlarında yapılan bu çalışmada, Teksas Üniversitesi Alg Kültür Koleksiyonu'ndan alınan Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi kültürlerine dahil edilen *Chlorella vulgaris* isimli alg türü kullanılmıştır.

7.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Cu(II) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,38 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu tartılmış, 100 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Cu(II) için ara stok metal çözeltisi; bir balon joje içerisine 1000 mg/L'lik stok çözeltiden 6,25 mL alınıp hacmi 250 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak 25 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Diğer deneylerde gereken derişimler de çözeltiler gerekli seyreltmeler yapılarak, benzer şekilde hazırlanmıştır.

Pb(II) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,0399 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzu tartılmış, 25 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Pb(II) için ara stok metal çözeltisi; bir balon joje içerisine 1000 mg/L'lik stok çözeltiden 6,25 mL alınıp hacmi 250 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak 25 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Diğer deneylerde gereken derişimler de çözeltiler gerekli seyreltmeler yapılarak, benzer şekilde hazırlanmıştır.

Na(I) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,0635 g NaCl tuzu tartılmış, 25 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Mg(II) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,2535 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu tartılmış, 25 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

K(I) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,0476 g KCl tuzu tartılmış, 25 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Ca(II) için 1000 mg/L'lik stok metal çözeltisi; 0,0917 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu tartılmış, 25 mL'lik balon jodede çözülüp, hacmi ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

7.3. Kullanılan Besiyeri (Modified Bolds 3N Medium, 3N-BBM)

Modified Bolds 3N Medium, özellikle mavi-yeşil algler için kullanılan genel amaçlı tatlı su ortamıdır.

1 L için hazırlanışı (pH 6,2),

Yaklaşık 850 mL dH₂O'ya, 30 mL NaNO₃, 10 mL CaCl₂·2H₂O, 10 mL MgSO₄·7H₂O, 10 mL K₂HPO₄, 10 mL KH₂PO₄, 10 mL NaCl, 6 mL P-IV metal solüsyonu, 40 mL soilwater eklenir. dH₂O ile toplam hacmi 1 L'ye getirilir. Otoklavda 121 °C'de buhar basıncı altında 15 dakika boyunca steril edilir. Soğuduğunda 1 mL vitamin B₁₂, 1 mL biyotin vitamin solüsyonu, 1 mL tiamin vitamin solüsyonu eklenerek Modified Bolds 3N Medium hazır hale getirilir ("<https://utex.org/products/modified-bolds-3n-medium>," 2016).

7.4. Kullanılan Cihazlar

7.4.1. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS)

Bu çalışmada, bakır ve kurşun tayinleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan PerkinElmer marka PinAAcle 900T model alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılmıştır. Aletsel parametreler, cihaz kataloğunda verilen değerlere ayarlanmış olup en uygun sinyalinin elde edilebilmesi için alev bileşimi ve başlık yüksekliği ayarlanmıştır.

7.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Biyosorbentlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla FT-IR görüntüleri alınmıştır. FT-IR görüntüleri, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan BRUKER OPTICS VERTEX 70 model cihazı ile ATR aparatı kullanılarak alınmıştır.

7.4.3. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların ve kurutulmuş *Chlorella vulgaris*'in Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan tartımları OHAUS marka PA214C model analitik terazide yapılmıştır.

7.4.4. Deionize su cihazı

DeneySEL çalışmalarda ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan THERMO SCIENTIFIC

marka Smart2Pure 3 UV/UF model su kalitesi 18,2 MΩ.cm olan deionize su cihazı kullanılmıştır.

7.4.5. pH metre

Yapılan deneylerde pH ayarını yapmak için, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan METTLER TOLEDO marka Seven Compact S210 model dijital pH metre kullanılmıştır.

7.4.6. Çoklu manyetik karıştırıcı

Deney boyunca karıştırma işlemleri Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan J.P. SELECTA marka Multimatic-9S model çoklu karıştırıcı kullanılmıştır.

7.4.7. İnkübatör

Yapılan çalışmalar sırasında ısıtma ve soğutma işlemleri için, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan JEIO TECH marka IL-21A model inkübatör kullanılmıştır.

7.4.8. Havanlı öğütücü cihazı

Kurutulan *Chlorella vulgaris*'i toz haline getirmek için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan RETSCH marka RM 200 model havanlı öğütücü cihazı kullanılmıştır.

7.4.9. Santrifüj cihazı

Yapılan çalışmada çöktürme işlemleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Zoonozlar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan HETTICH marka Universal 320 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

7.5. *Chlorella vulgaris*'in Çoğaltılması-Kurutulması ve Hasadı

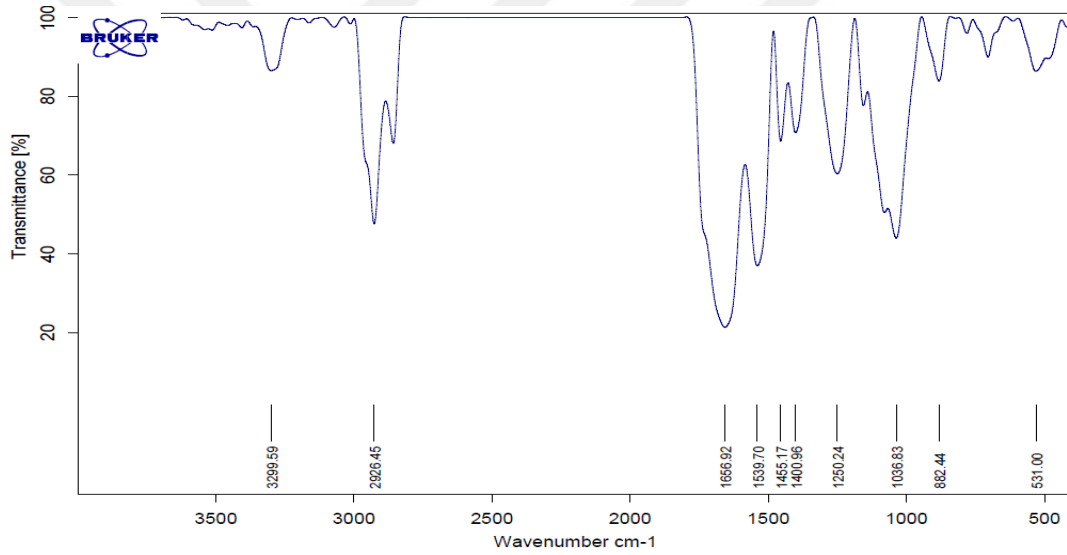
Chlorella vulgaris'in üretimi yaklaşık 25±2 °C ısıda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak katı besiyerinde (M3N-BBM agar) üretilen *C.vulgaris* kolonileri öze yardımı ile alınarak steril sıvı besi ortamına (M3N-BBM broth) inokule edilmiş ve 3 hafta inkübasyona tabii tutulmuştur. Üreyen *C.vulgaris* türleri 2-3 hafta ara ile kendi hacimlerinin 3-5 katı taze ortama alınarak çoğaltım prosesi kademeli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Besi yerleri içerisine borulama sistemi

ile 24 saat boyunca hava motoru ile 0.2 µm por çapına sahip filtreden geçirilen hava verilmiştir. 18:6 saatlik fotoperiyotlarda florasan lamba kullanılarak aydınlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kademeli çoğaltım prosesi sonucu elde edilen 7,54 g *Chlorella vulgaris* tozu biyosorbsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere oda ısısında saklanmıştır.

7.6. *Chlorella vulgaris*'in Karakterizasyonu

7.6.1. FT-IR analizi

Chlorella vulgaris'in FT-IR görüntüsü Şekil 7.5'te verilmiş ve Çizelge 7.1'de literatüre dayandırılarak kimyasal yapısı açıklanmıştır (Duygu vd., 2012).



Şekil 7.1. *Chlorella vulgaris*'in FT-IR spektrumları.

Çizelge 7.1. *Chlorella vulgaris* FT-IR spektrumunun piklerinin yorumlanması.

Ana Pik (cm^{-1})	Literatürden Karakteristik Bant Tayini	Dalgaboyu Aralığı (cm^{-1})
3299	Su $\nu(\text{O-H})$ gerilmesi Protein $\nu(\text{N-H})$ gerilmesi (amid A)	3029-3639
2926	Lipid-Karbonhidrat Esas olarak $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ gerilmesi	2809-3012
1656	Protein amid I bandının esas olarak $\nu(\text{C=O})$ gerilmesi	1583-1709
1539	Protein amid II bandının esas olarak $\delta(\text{N-H})$ bükülmesi ve $\nu(\text{C-N})$ gerilmesi	1481-1585
1455	Protein $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ve $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ metilin bükülmesi Lipid $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ metilin bükülmesi	1425-1477
1400	Protein $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ve $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ metilin bükülmesi Karboksilik Asit $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ Karboksilat COO^- grupları Lipid $\delta_{\text{s}}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)$ metilin bükülmesi	1357-1423
1250	Nükleik Asit (diğer fosfat içeren bileşikler) $\nu_{\text{as}}(> \text{P} = \text{O})$ fosfodiesterlerin gerilmesi	1191-1356
1036	Karbonhidrat $\nu(\text{C-O-C})$ polisakkaritleri	980-1072

8. BİYOSORPSİYON DENEYLERİ

8.1. Batch Yöntemiyle Metal Biyosorpsiyonu

Çalışmaların çoğu, tek metal iyon türlerine sahip batch sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Kavramsal olarak basit bir süreçtir. Metal iyon içeren sulu çözeltiye mikrobiyal biyokütle eklenir ve birbirleriyle temas ettirilir. Temas etme işlemi, biyokütlenin metal iyonlarını ayırması için bir süre devam ettirilir. Daha sonra biyokütle sıvı fazdan ayrılır ve metal içeren biyokütle çevresel açıdan kabul edilir bir şekilde bertaraf edilir (Aksu, 1998).

Temel faktörler, metalik elementlerin hareketli olması biyogiderimde önemli rol oynamaktadır. Bu faktörler organizmanın spesifik yüzey özellikleri ve çevrenin fizyokimyasal etkisidir. Böyle bir sürecin tasarımı ve işlemi göz önünde bulundurulduğunda birçok parametre bulunmaktadır (Aksu, 1998).

- Biyokütle seçimi ve ön artım (örneğin, yetiştirme yöntemleri, fizyolojik durum)
- Tutma ve temas (örneğin, pH, biyokütle konsantrasyonu, temas süresi)
- Ayrılma ve geri kazanım (örneğin, muameleden sonra biyokütlenin atık sudan ayrılması, tutunan metallerin biyokütleden ayrıştırılması)
- Kullanılan biyokütlenin atılması
- Yukarıdaki adımların tümü ve genel süreçteki ekonomik hususlar

pH, sıcaklık, metal konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu ve diğer engelleyici iyonların konsantrasyonları ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda önemli olan çevresel etkilere sahiptir. Metallerin çoğunun alglara biyosorpsiyonla bağlanması, sıcaklık arttıkça artar. Biyosorpsiyon oranını ve kapasitesini etkileyen belki de en önemli tek parametre pH'dir (Aksu, 1998).

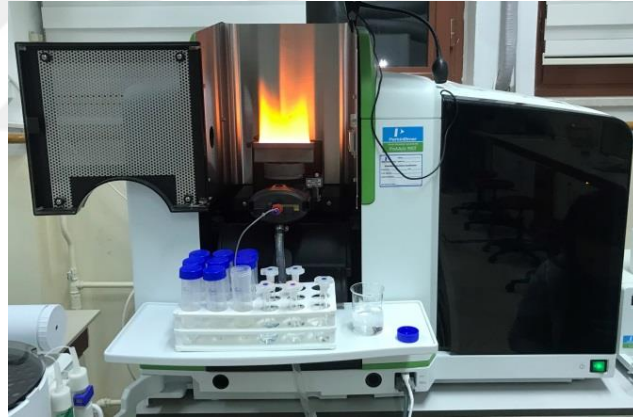
8.2. Cu(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması

Bu çalışmada, Cu(II) ağır metalinin *Chlorella vulgaris* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan Cu(II) çözeltileri, dışarıdan gelebilecek farklı iyonların deney sonuçlarına etki etmesini önlemek amacıyla deionize su ile hazırlanmıştır. pH metre ile pH ayarlaması yapıldıktan sonra işleme başlanılmış ve tüm adsorpsiyon sürecinde düzenli pH kontrolü yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinin tümü çoklu manyetik karıştırıcıda tamamlanmıştır. Çalışma düzeneği Şekil 8.1'de verilmiştir. Biyosorpsiyon

işlemi tamamlandıktan sonra süzüntüler içerisindeki metal tayini, FAAS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.2.).



Şekil 8.1. Biyosorpsiyon deneyleri için çalışma düzeneği.



Şekil 8.2. Süzüntülerin FAAS cihazı kullanılarak tayini.

8.2.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum pH'ı belirlemek için; *Chlorella vulgaris* miktarı 25 mg olarak ayarlanmış bir seri beher içerisine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları 2, 3, 4, 4.5, 6, 7, 8, 10 olarak ayarlanmış ve 60 dakika boyunca 500 rpm hız ile 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.2.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum biyosorbent miktarını belirlemek için; *Chlorella vulgaris* miktarı 1, 5, 25, 75, 100, 150, 200, 250 mg olarak ayarlanmış bir seri beher içerisine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6'ya ayarlanmış 60 dakika boyunca 500 rpm hız ile 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.2.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum temas süresini belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6'ya ayarlanmış ve 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 dk boyunca 500 rpm hızında 25 °C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiştir ve FAAS ile okunmuştur.

8.2.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum karıştırma hızını belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6'ya ayarlanmış ve optimum süre 45 dak boyunca 100, 200, 300, 400, 500, 700, 800, 1000 rpm hızlarında 25 °C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.2.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum sıcaklığı belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6 olarak ayarlanmış ve optimum süre 45 dak boyunca optimum 500 rpm hızında 15, 25, 35, 45, 60, 75 °C'lerde karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır.

Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

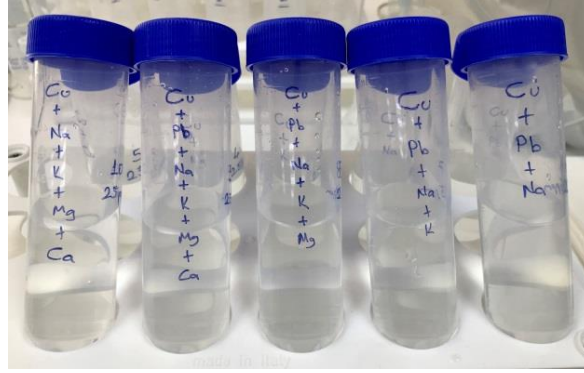
8.2.6. Kapasitenin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum kapasiteyi belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 600 750, 800, 1000 mg/L olan 25 mL Cu(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6'ya ayarlanmış ve optimum süre 45 dk boyunca optimum 500 rpm hızında optimum sıcaklık 60 °C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.2.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi incelemek için, Cu(II), Pb(II), Na(I), Mg(II), K(I) ve Ca(II) iyonlarını içeren aşağıda belirtilen şekilde; her biri 25 mg/L ve 25 mL olmak üzere 10 adet karışım çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 8.3.).

- Cu(II) + Pb(II)
- Cu(II) + Na(I)
- Cu(II) + K(I)
- Cu(II) + Mg(II)
- Cu(II) + Ca(II)
- Cu(II) + Pb(II) + Na(I)
- Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I)
- Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II)
- Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)
- Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)



Şekil 8.3. Yarışmalı adsorpsiyon için hazırlanan karışım çözeltilerinin bazıları.

Bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine karışım çözeltiler ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 6'ya ayarlanmış ve optimum süre 45 dk boyunca optimum 500 rpm hızında optimum sıcaklık 60 °C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3. Pb(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Araştırılması

Bu çalışmada, Pb(II) ağır metalinin *Chlorella vulgaris* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan Pb(II) çözeltileri, dışarıdan gelebilecek farklı iyonların deney sonuçlarına etki etmesini önlemek amacıyla deionize su ile hazırlanmıştır. pH metre ile pH ayarlaması yapıldıktan sonra işleme başlanılmış ve tüm adsorpsiyon sürecinde düzenli pH kontrolü yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinin tümü çoklu manyetik karıştırıcıda tamamlanmıştır

8.3.1. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum pH'ı belirlemek için; *Chlorella vulgaris* miktarı 25 mg olarak ayarlanmış bir seri beher içerisine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 olarak ayarlanmış ve 60 dakika boyunca 500 rpm hız ile 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.2. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum biyosorbent miktarını belirlemek için; *Chlorella vulgaris* miktarı 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg olarak ayarlanmış bir seri beher içerisinde derişimi 25 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 4'e ayarlanmış ve 60 dakika boyunca 500 rpm hız ile 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.3. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum temas süresini belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 4'e ayarlanmış ve 5, 10, 30, 45, 60, 75, 120 dakika boyunca 500 rpm hızında 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.4. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum karıştırma hızını belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 4'e ayarlanmış ve optimum süre 60 dak boyunca 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 rpm hızlarında 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.5. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum sıcaklığı belirlemek için; bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 4 olarak ayarlanmış ve optimum süre 60 dk boyunca optimum 500 rpm hızında 15, 25, 35, 45, 60, 75 °C'lerde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında

sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.6. Kapasitenin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Optimum kapasiteyi belirlemek için behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine derişimi 5, 10, 25, 50, 100, 125, 250, 500, 600 750, 800 mg/L olan 25 mL Pb(II) çözeltisi ilave edilmiştir. pH'ları optimum pH 4'e ayarlanmış ve optimum süre 60 dk boyunca optimum 500 rpm hızında optimum sıcaklık 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır. Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.

8.3.7. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin araştırılması

Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi incelemek için, Pb(II), Cu(II), Na(I), Mg(II), K(I) ve Ca(II) iyonlarını içeren aşağıda belirtilen şekilde; her biri 25 mg/L ve 25 mL olmak üzere 10 adet karışım çözeltisi hazırlanmıştır.

- Pb(II) + Cu(II)
- Pb(II) + Na(I)
- Pb(II) + K(I)
- Pb(II) + Mg(II)
- Pb(II) + Ca(II)
- Pb(II) + Cu(II) + Na(I)
- Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I)
- Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II)
- Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)
- Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)

Bir seri behere optimum biyosorbent miktarı 5 mg olan *Chlorella vulgaris* tartılmış ve üzerine karışım çözeltiler ilave edilmiştir pH'ları optimum pH 4'e ayarlanmış ve optimum süre 60 dk boyunca optimum 500 rpm hızında optimum sıcaklık 25 °C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında sürekli olarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da süzme yapılmıştır.

Süzüntüler 8000 rpm hızında her biri 15 dakika olmak üzere 3 kez santrifüjlenmiş ve FAAS ile okunmuştur.



9. BULGULAR

9.1. Cu(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

9.1.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi

Bölüm 8.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler her pH değeri için ayrı ayrı olmak üzere aşağıda verilen tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmış ve Çizelge 9.1'de verilmiştir.

$$\%Tutunma = \frac{C_o - C_{kalan}}{C_o} * 100$$

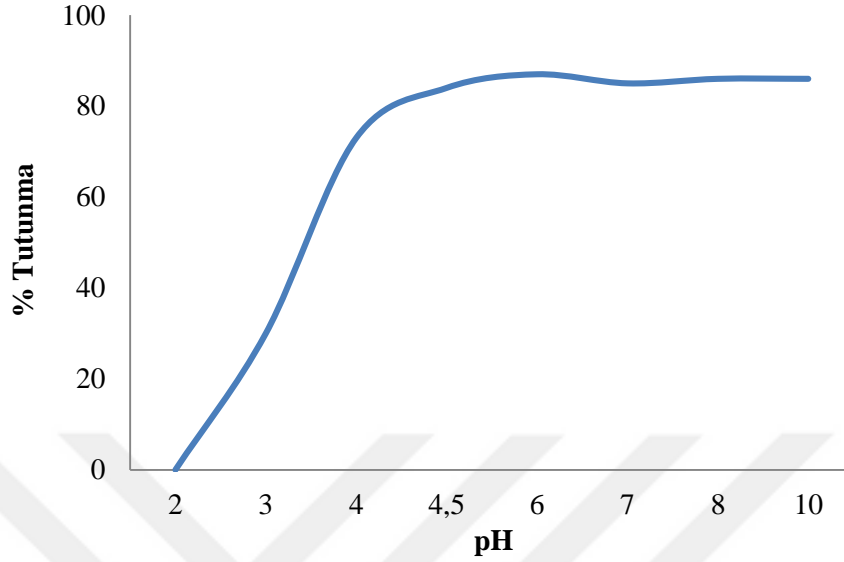
C_o : Başlangıç metal derişimi (mg/L)

C_{kalan} : İşlem sonunda çözeltekte kalan metal derişimi (mg/L)

Elde edilen verilerle hesaplanan % tutunma değerlerinin pH'a karşı grafiğı Şekil 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.

pH	% Tutunma	±SD	%RSD
2	0	0,009	0,320
3	29,840	0,002	0,080
4	73,480	0,005	0,800
4,5	83,640	0,002	0,420
6	86,640	0,002	0,630
7	84,960	0,003	0,810
8	86,360	0,006	1,700
10	85,720	0,004	0,660



Şekil 9.1. pH'ın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları değerleri incelendiğinde, pH 2'de tutunma gözlemlenmemiştir. pH 3 ve 4'te tutunmanın arttığı görülmüştür. pH 6 değerine kadar önemli derecede artış gözlemlenmiş ve bundan sonraki pH 7, 8 ve 10 değerlerinde tutunma dengeye gelmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek tutunma veriminin pH 6'da elde edildiği görülmüş ve bu değer optimum pH değeri olarak seçilmiştir. Bundan sonraki yapılan tüm deneyler pH 6'da gerçekleştirilmiştir.

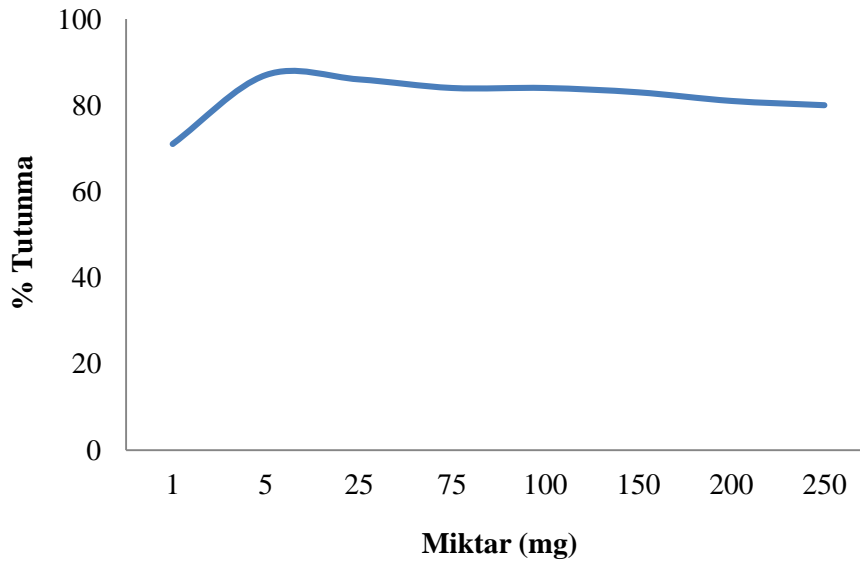
pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, metal iyonlarının bağlayıcı siteler için hidronyum iyonları ile rekabeti olarak açıklanabilir. pH düşük değerlerde ise, toplam yüzey yükü pozitif olmaktadır. Bu pH değerlerinde, ortamda H^+ iyonlarının metale göre daha fazla miktarda bulunması aralarında yüzeydeki bağlanma yerleri için bir rekabet oluşturmaktadır. Metal adsorplama kapasitesinin düşük olmasından da anlaşıldığı üzere bu yarışta baskın gelen taraf H^+ iyonlarıdır (Akçelik, 2008). Ancak pH arttıkça toplam yüzey yükünün negatif olmasından dolayı hidronyum iyonları artık yüzeyden ayrılmaya başlarlar. Böylece pozitif yüklü metal iyonları serbest bağlayıcı sitelere bağlanırlar. Bunun sonucunda pH artışı ile beraber metal adsorplama kapasitesi de artmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6 değerinde elde edilmiştir.

9.1.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi

Bölüm 8.2.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her biyosorbent miktarı için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.2'de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.

Biyosorbent Miktarı (mg)	% Tutunma	SD	%RSD
1	70,960	0,005	0,600
5	87,320	0,004	1,290
25	85,720	0,007	1,980
75	84,200	0,005	1,380
100	83,560	0,005	1,290
150	82,600	0,003	0,740
200	80,880	0,001	0,200
250	80,320	0,013	2,660



Şekil 9.2. Biyosorbent miktarının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, 5 mg biyosorbent miktarına kadar tutunmanın arttığı görülmüştür. Bu sebeple 5 mg'dan sonra çalışılan biyosorbent miktarlarında artış oldukça dengeye gelmeye başlamıştır. Optimum biyosorbent miktarı 5 mg olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneyler 5 mg *Chlorella vulgaris* ile gerçekleştirilmiştir.

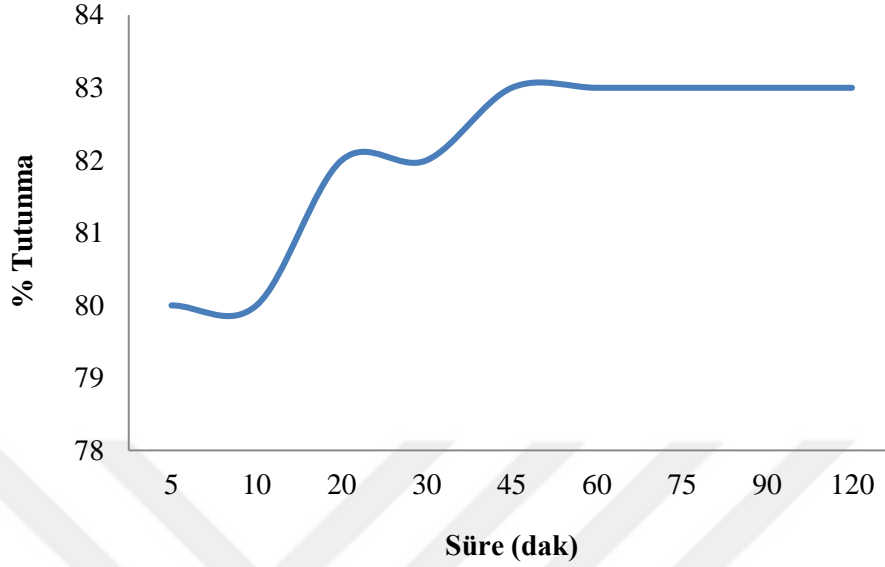
Sabit bir başlangıç metal konsantrasyonunda biyosorpsiyon yöntemlerinin gerçekleştiği çözelti ortamında biyosorbent miktarı arttıkça biyosorpsiyon verimi de artar ve bir süre sonra denge sağlanır (Aksu, 1988; Humphrey ve Milis, 1973).

9.1.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi

Bölüm 8.2.3'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her temas süresi için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.3'te, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.3'te verilmiştir.

Çizelge 9.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi.

Temas Süresi (dak)	% Tutunma	\pm SD	%RSD
5	79,788	0,082	0,160
10	79,768	0,015	0,300
20	82,220	0,012	0,280
30	82,164	0,019	0,410
45	82,600	0,032	0,720
60	82,352	0,015	0,350
75	83,200	0,043	1,040
90	82,720	0,014	0,320
120	82,560	0,013	0,310



Şekil 9.3. Temas süresinin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, 45 dakikaya kadar tutunmada artış olduğu, 45 dakika sonrasında ise tutunmanın dengeye geldiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre optimum temas süresi 45 dakika olarak belirlenmiş ve bundan sonraki tüm deneyler bu sürede gerçekleştirilmiştir.

Çözelti ile biyosorbentin temas süresi önemlidir. İlk temas sırasında adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızı azalır. Adsorpsiyon proseslerinde biyosorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, bu adsorbat karakterine sahip olan endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemli rol oynar (Filiz, 2007). Yapılan çalışmalarda temas süresinin belirlenmesi biyosorpsiyon verimine doğrudan etki etmesi sebebiyle önemlidir. Genel olarak bu tarz çalışmalarda adsorpsiyon işleminin 60 dakikada dengeye geldiği bilindiğinden elde edilen optimum temas süresinde literatüre verilerine uygundur. Ayrıca sürenin kısa olması zaman tasarrufu açısından önemlidir.

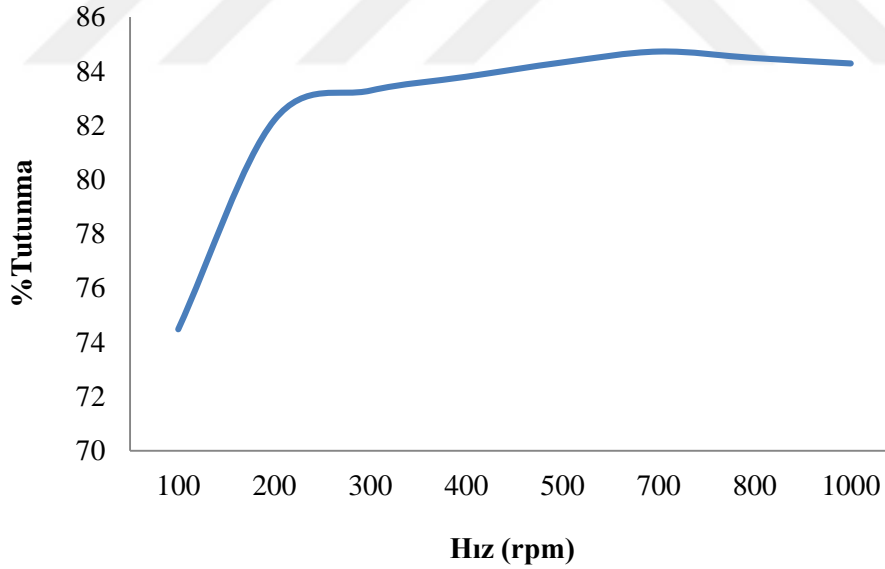
9.1.4. Karıştırma Hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi

Bölüm 8.2.4’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her karıştırma hızı için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde

Çizelge 9.4’de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.4’de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.

Karıştırma Hızı (rpm)	%Tutunma	±SD	%RSD
100	74,476	0,021	0,330
200	82,192	0,026	0,590
300	83,288	0,009	0,220
400	83,792	0,007	0,160
500	84,320	0,011	0,270
700	84,720	0,025	0,650
800	84,480	0,017	0,440
1000	84,280	0,005	0,650



Şekil 9.4. Karıştırma hızının Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, % tutunma değerleri 100 rpm hızdan sonra artış göstermiştir. 500-1000 rpm hızlarda çok büyük farklar olmadığı göz önüne alındığında bu aralıkta dengeye geldiği görülmektedir. Aralarında dikkate alınmayacak kadar küçük farklar olması yüzünden dengeye geldiği ilk nokta olan 500 rpm optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu hızda gerçekleştirilmiştir.

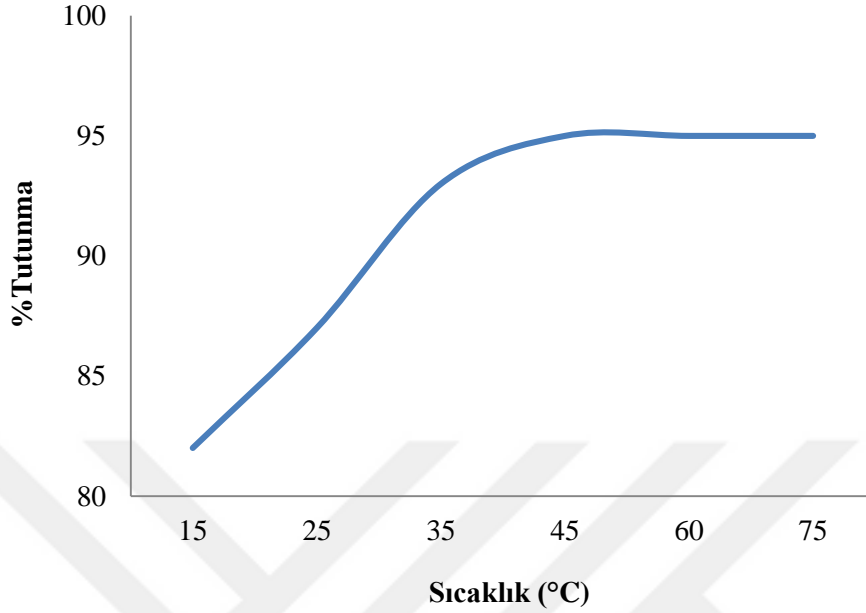
Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına göre etkilenmektedir. Çoğunlukla karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon artmaktadır. Bunun sebebi karıştırma hızı arttıkça biyosorbent ile adsorbat arasındaki iletişimin artmasından dolayı daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Koçer, 2013).

9.1.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi

Bölüm 8.2.5’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her sıcaklık için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.5’de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.5’de verilmiştir.

Çizelge 9.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.

Sıcaklık (°C)	%Tutunma	±SD	%RSD
15	82,304	0,023	0,530
25	87,176	0,014	0,420
35	93,356	0,013	0,770
45	94,610	0,002	0,120
60	95,030	0,013	1,060
75	94,920	0,006	0,490



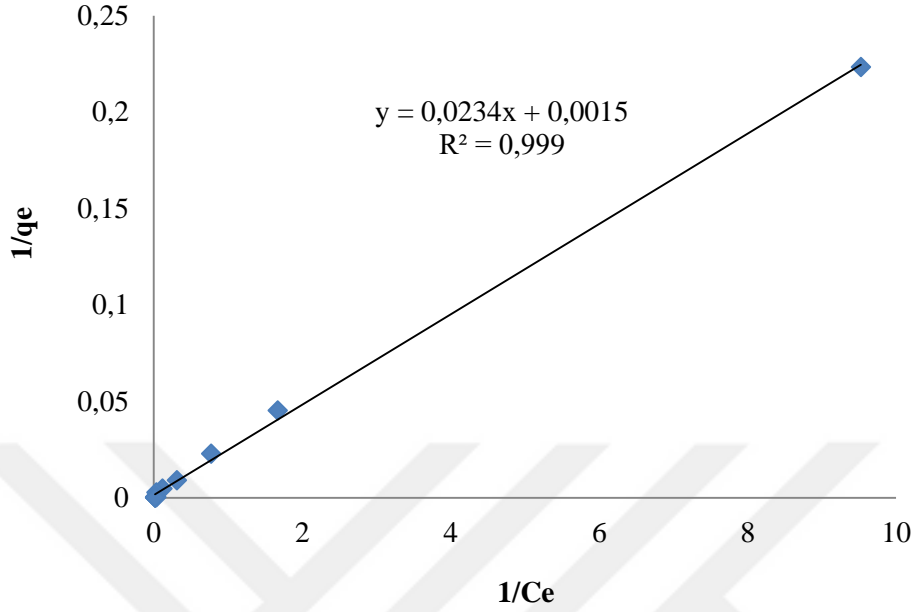
Şekil 9.5. Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, 15 °C'den 60 °C'ye kadar tutunmada artış olduğu gözlemlenmiştir. 60 °C den sonra tutunmanın dengeye geldiği görülmüştür. Optimum sıcaklık 60 °C seçilmiş ve bundan sonraki tüm deneyler bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık adsorpsiyon için önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızına etki etmektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı olması endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Çoğunlukla, sıcaklık arttığında adsorpsiyonun reaksiyon hızı artmaktadır (Koçer, 2013).

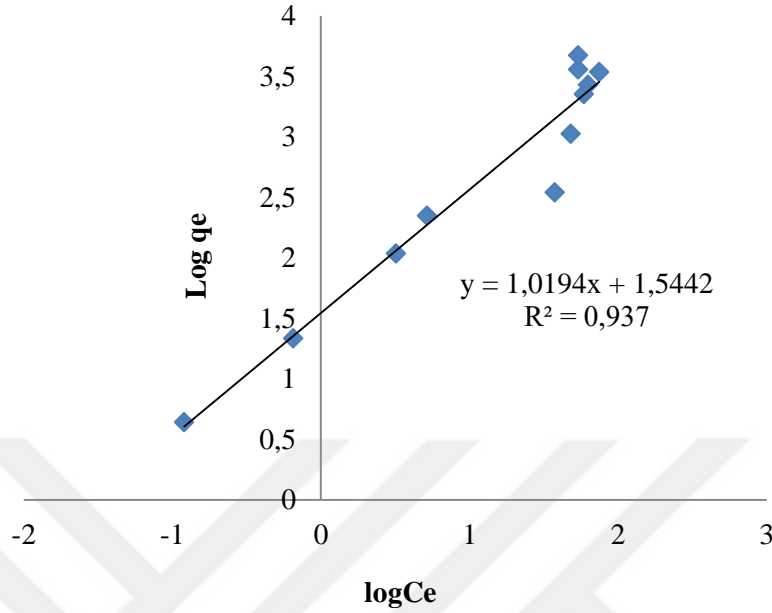
9.1.6. Kapasitenin Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum kapasitenin belirlenmesi

Kapasite çalışmasında, bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan $1/q_e$ ye karşı $1/C_e$ grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.6'da görülen 0.999 R^2 değerine sahip doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi elde edilmiştir. Yine bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 9.6'da verilmiştir.



Şekil 9.6. Cu(II) iyonlarının Langmuir izotermi.

Bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan logqe ‘ye karşı logCe grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.7’de görülen 0.937 R^2 değerine sahip doğrusallaştırılmış Freundlinch izotermi elde edilmiştir. Yine bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi Freundlinch sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 9.6’da verilmiştir.



Şekil 9.7. Cu(II) iyonlarının Freundlich izotermi.

Çizelge 9.6. *Chlorella vulgaris* kullanılarak Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.

	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
Langmuir	666,70	$6,41 \times 10^{-3}$	0,999	$0,060 - 6,41 \times 10^{-5}$
	KF	n	R^2	
Freundlich	35,01	0,981	0,937	

Çizilen izoterm grafikleri incelendiğinde 0,999 ile en iyi R^2 değeri elde edilen Langmuir izotermi olduğu için adsorpsiyon Langmuir izotermine uygundur. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur ve biyosorbentin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Elde edilen küçük b sabiti değeri $6,41 \times 10^{-3}$ L/ mg daha yüksek derişimlerde de adsorpsiyon işleminin gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) ise 666,70 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu da *Chlorella vulgaris*'in çoğu biyosorbente göre gayet yüksek bir adsorplama kapasitesi olduğunu göstergesidir. Ayrıca

adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmıştır. Çizelge 9.6'daki R_L değerleri incelendiğinde bunların hepsinin $0 < R_L < 1$ aralığına girdiği açıkça görülmektedir. Sonuç olarak adsorpsiyon izoterm tipi elverişlidir.

Freundlich izotermine uymamakla birlikte sabitleri değerlendirildiğinde elde edilen K_F değeri 35,01 büyük olması, biyosorbentin adsorpsiyon işlemine eğilimli ve adsorplama kapasitesinin de büyük olduğunun göstergesidir. n 0,981 bulunmuş ve adsorpsiyon ve derişim arasında $\infty > n > 1$ şeklinde bir bağıntı olduğu belirlenmiştir.

9.1.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi

Bölüm 8.2.7'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her karışım için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.7'de verilmiştir.

Çizelge 9.7. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi.

25 mg/L Metal Çözeltisi Karışımları	% Tutunma	±SD	%RSD
Cu(II) + Pb(II)	88,800	0,010	0,340
Cu(II) + Na(I)	79,568	0,044	0,850
Cu(II) + K(I)	80,720	0,014	0,280
Cu(II) + Mg(II)	86,788	0,026	0,780
Cu(II) + Ca(II)	91,744	0,011	0,510
Cu(II) + Pb(II) + Na(I)	91,220	0,007	0,320
Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I)	86,264	0,003	0,090
Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II)	86,328	0,012	0,350
Cu(II) + Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)	87,416	0,010	0,310
Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)	91,228	0,010	0,270

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözülmüş madde bulunan atık suların arıtımında kullanılmaktadır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyonu sırasında 3 farklı davranış görülebilmektedir:

- Birbirlerine etki etmezler.

- Adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler biyosorbentin yüzünü önce kaplar ve bu durum diğerlerinin adsorbe edilmesini engeller.
- Birlikte, tek tek olduklarından daha iyi adsorbe olurlar (Filiz, 2007).

Ağır metal karışımları, adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içerisindeyler. Her biri adsorplanacak uygun bir yüzey bulamayana kadar farklı yüzeylere yönelirler. Uygun yüzey bulunmadığında adsorpsiyon sona erer (Filiz, 2007).

Bu durumda deneyin sonucuna göre; Cu(II)'in tutunmasına en çok etki edenden, en az etki edene doğru şu şekilde sıralama yapılmıştır: Na(I) > K(I) > Mg(II) > Pb(II) > Ca(II). Bu sonuçlara göre sodyum hariç tutulursa, *Chlorella vulgaris* kullanılarak sulu çözeltilerden belirlenen optimum koşullar altında diğer yarışmacı iyonların varlığında bile yüksek oranda biyosorpsiyon verimi elde edilebilir.

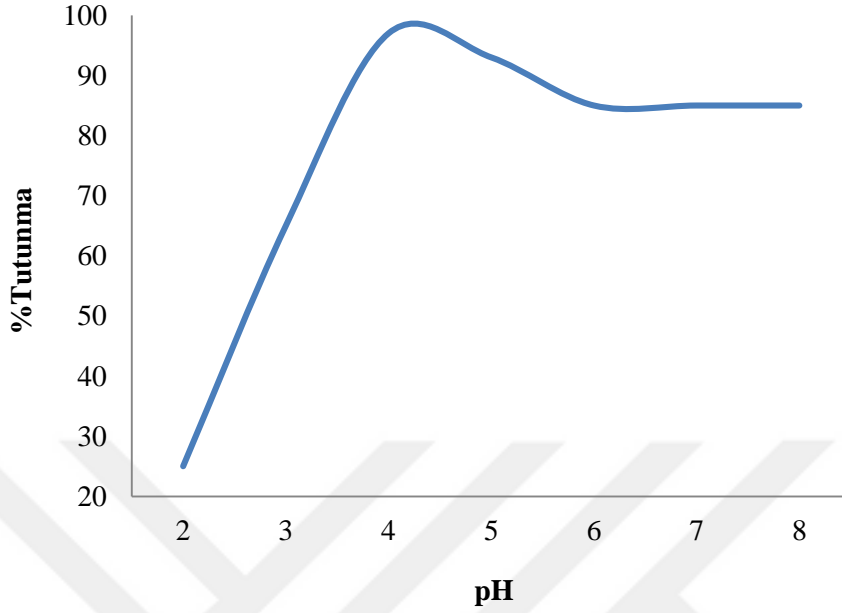
9.2. Pb(II) İçin Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

9.2.1. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi

Bölüm 8.3.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her pH için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.8'de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.8'de verilmiştir.

Çizelge 9.8. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum pH'ın belirlenmesi.

pH	%Tutunma	±SD	%RSD
2	24,600	0,020	1,050
3	65,400	0,039	4,380
4	97,200	0,014	1,880
5	92,800	0,040	2,140
6	84,588	0,060	1,540
7	84,500	0,030	0,760
8	84,800	0,017	0,450



Şekil 9.8. pH'ın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

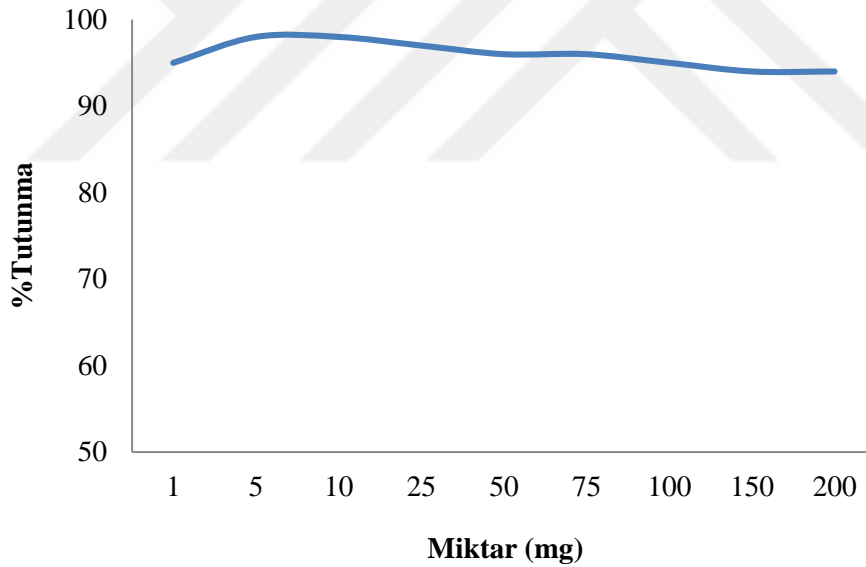
Deney sonuçları incelendiğinde, pH 2'de çok düşük değerde tutunma gözlemlenmiştir. Düşük pH değerlerinde yüzey yükü pozitif olmaktadır. Ortamdaki H^+ iyonları metalden daha fazla olduğundan yüzeye bağlanmak için yarışmaya girmektedirler. Düşük pH'larda bu yarışı kazanan H^+ iyonları olmuştur. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon düşük değerlerde kalmıştır. pH arttıkça yüzey yükü negatif olduğundan H^+ iyonları ayrılarak (Akçelik, 2008) pH 4'e kadar tutunma optimum değere ulaşmıştır. pH 4 ve pH 6 arasında tutunmada düşüş gözlemlenmiş ve bundan sonraki pH 7 ve 8 değerlerinde tutunma dengeye gelmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek tutunma veriminin pH 4'te elde edildiği görülmüştür. Bundan sonraki yapılan tüm deneyler pH 4'te gerçekleştirilmiştir.

9.2.2. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi

Bölüm 8.3.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her biyosorbent miktarı için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.9'da, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.9'da verilmiştir.

Çizelge 9.9. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum biyosorbent miktarının belirlenmesi.

Miktar (mg)	%Tutunma	±SD	%RSD
1	95,008	0,017	1,340
5	98,040	0,022	4,520
10	97,716	0,006	1,020
25	97,140	0,014	1,880
50	96,348	0,006	0,630
75	96,008	0,002	0,190
100	95,220	0,005	0,420
150	94,344	0,017	1,220
200	94,012	0,013	0,880



Şekil 9.9. Biyosorbent miktarının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

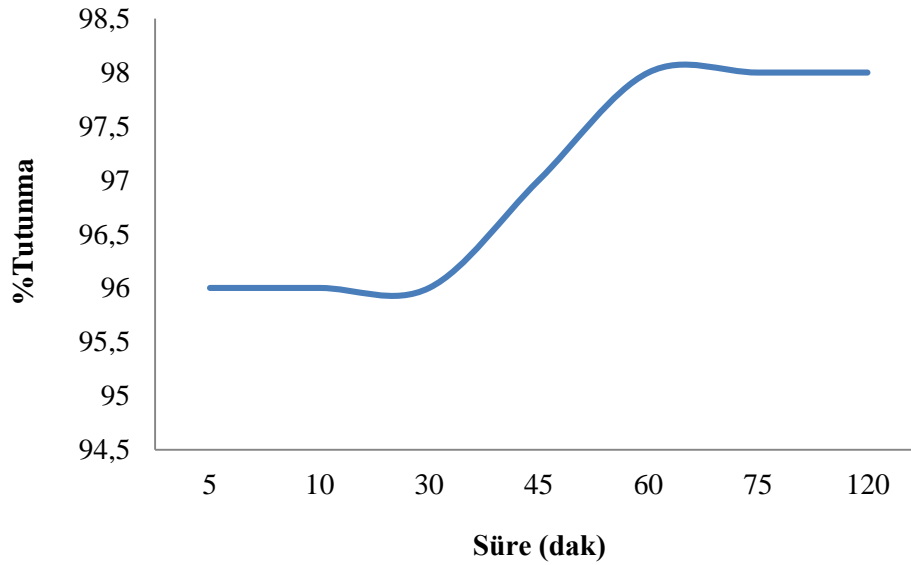
Deney sonuçları incelendiğinde, 5 mg biyosorbent miktarına kadar tutunmanın arttığı görülmüştür. Bu sebeple 5 mg'dan sonra çalışılan çözelti ortamında biyosorbent miktarı arttıkça biyosorpsiyon veriminin de artması ve bir süre sonra denge sağlanmasından (Aksu, 1988; Humphrey ve Milis, 1973) dolayı optimum biyosorbent miktarı 5 mg olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneyler 5 mg *Chlorella vulgaris* ile gerçekleştirilmiştir.

9.2.3. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi

Bölüm 8.3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her temas süresi için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.10'da, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.10'da verilmiştir.

Çizelge 9.10. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi.

Süre (dak)	%Tutunma	±SD	%RSD
5	95,548	0,008	0,700
10	96,124	0,010	0,090
30	96,348	0,006	0,670
45	96,512	0,011	1,250
60	97,948	0,022	4,520
75	97,788	0,012	2,210
120	97,804	0,018	3,210



Şekil 9.10. Temas süresinin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

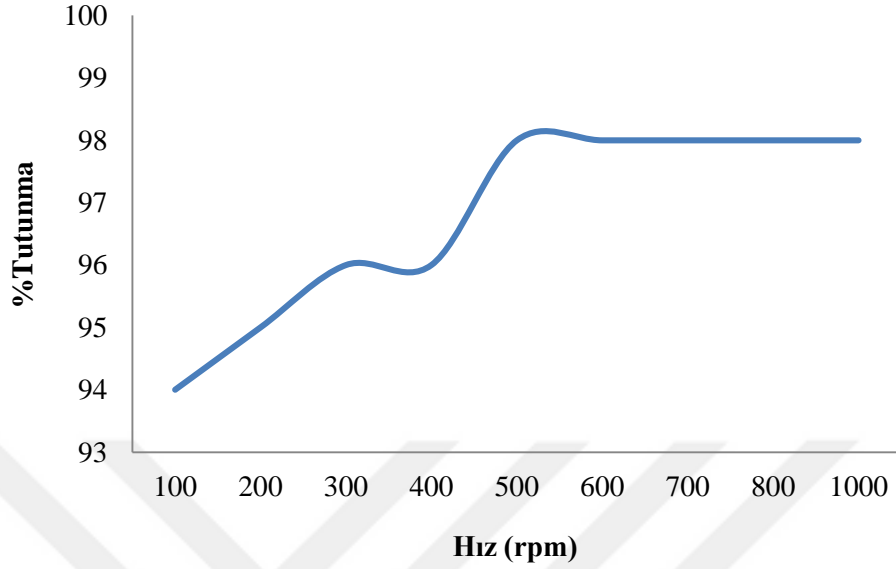
Deney sonuçları incelendiğinde, 30 dakikaya kadar tutunma sabit bir şekilde ilerlemiştir. 30 dakikadan 60 dakikaya kadar tutunmada artış olduğu ve 60 dakikadan sonra tutunma dengeye geldiği görülmüştür. Genel olarak bu tarz çalışmalarda adsorpsiyon işleminin 60 dakikada dengeye geldiği bilinmektedir. Bu sonuçlara göre optimum temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiş ve bundan sonraki tüm deneyler bu sürede gerçekleştirilmiştir.

9.2.4. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi

Bölüm 8.3.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her karıştırma hızı için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.11'de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.11'de verilmiştir.

Çizelge 9.11. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum karıştırma hızının belirlenmesi.

Hız (rpm)	%Tutunma	±SD	%RSD
100	94,276	0,028	1,980
200	94,688	0,006	0,420
300	95,988	0,010	1,340
400	96,364	0,001	0,120
500	97,640	0,010	1,680
600	97,548	0,006	0,880
700	97,752	0,004	0,720
800	97,848	0,004	0,750
1000	98,320	0,003	0,620



Şekil 9.11. Karıştırma hızının Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

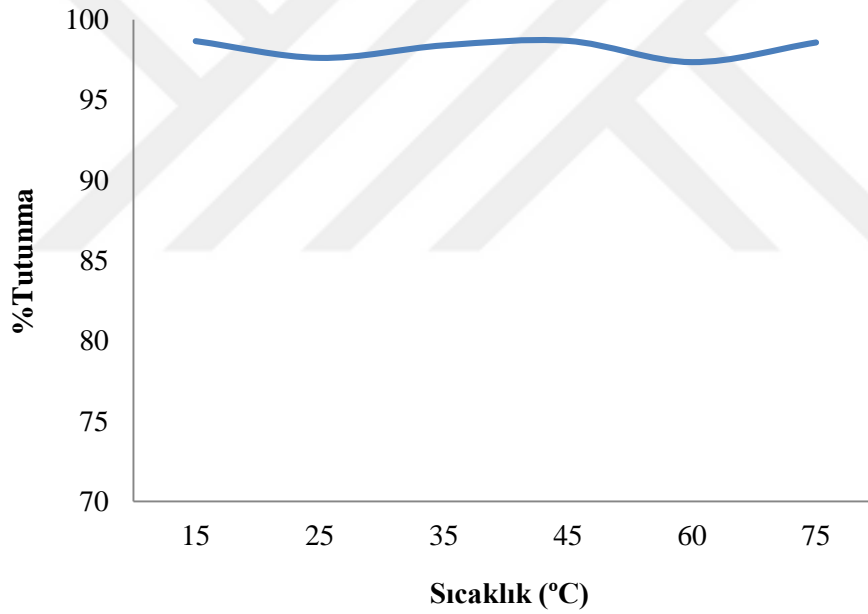
Deney sonuçları incelendiğinde, karıştırma hızı arttıkça, adsorbent ile adsorbat arasındaki iletişimi artırması sebebiyle adsorpsiyon da artmaktadır (Koçer, 2013). 100 rpm hızdan sonra % tutunmanın 500 rpm hızına kadar arttığı ve 500 rpm hızdan sonra tutunmanın dengeye geldiği görülmüştür. Ancak 1000 rpm’de çok az da olsa yükselmiştir. Bu sebeple optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu hızda gerçekleştirilmiştir.

9.2.5. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi

Bölüm 8.3.5’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her sıcaklık için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.12’de, hesaplanan % tutunma değerlerinin biyosorbent miktarına karşı grafiği Şekil 9.12’de verilmiştir.

Çizelge 9.12. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi.

Sıcaklık (°C)	%Tutunma	±SD	%RSD
15	98,656	0,008	2,480
25	97,640	0,008	1,290
35	98,320	0,013	3,180
45	98,640	0,009	2,650
60	97,360	0,011	1,750
75	98,560	0,005	1,430

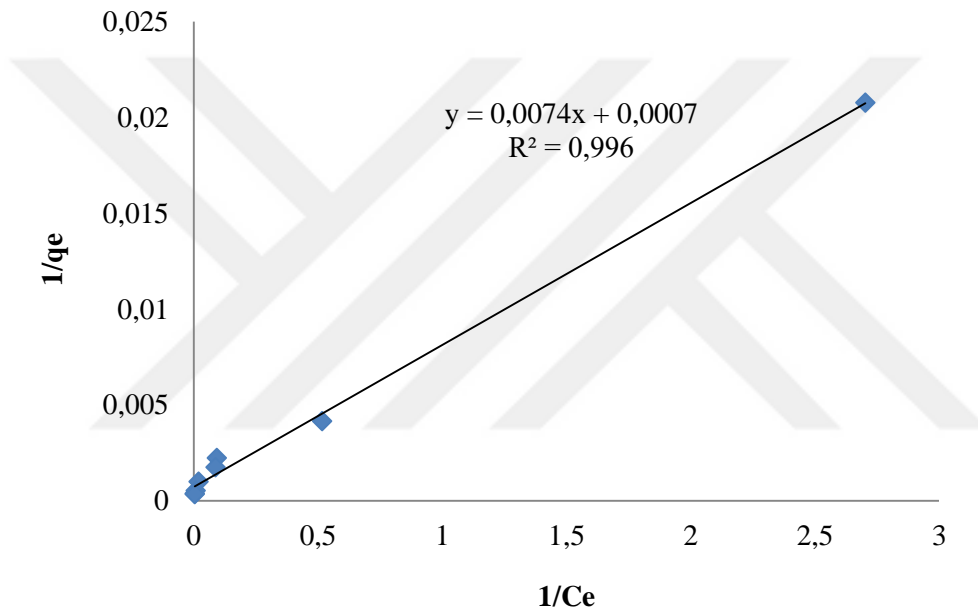


Şekil 9.12. Sıcaklığın Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklıklar arasında çok önemli bir fark görülmemiştir. Oda sıcaklığında çalışmanın daha kolay olacağı düşünülmüş ve optimum sıcaklık 25 °C seçilmiştir. Bundan sonraki tüm deneyler bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

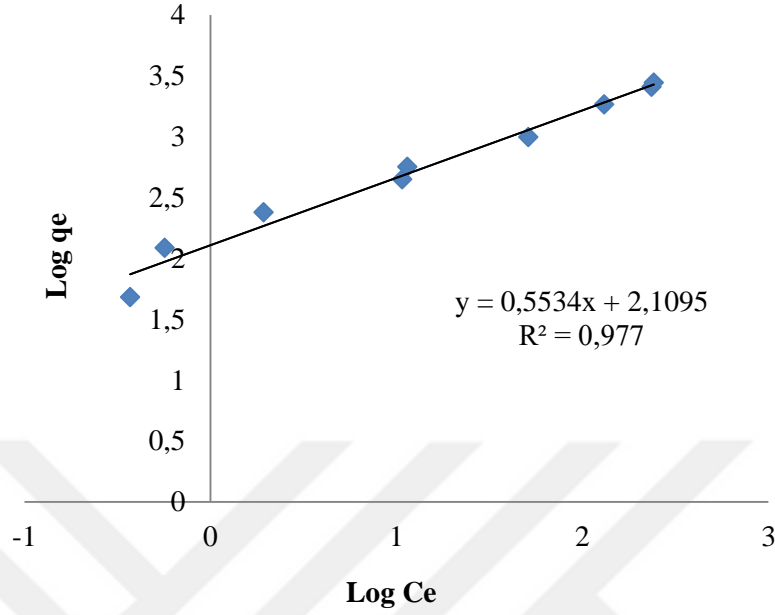
9.2.6. Kapasitenin Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi ve optimum kapasitenin belirlenmesi

Kapasite çalışmasında, bölüm 4.2.1’de anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan $1/q_e$ ye karşı $1/C_e$ grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.13’de görülen 0.996 R^2 değerine sahip doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi elde edilmiştir. Yine bölüm 4.2.1’de anlatıldığı gibi langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 9.13’de verilmiştir.



Şekil 9.13. Pb(II) iyonlarının Langmuir izotermi.

Bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan $\log q_e$ ‘ye karşı $\log C_e$ grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.14’de görülen 0.977 R^2 değerine sahip doğrusallaştırılmış Freundlinch izotermi elde edilmiştir. Yine bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi Freundlinch sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 9.13’de verilmiştir.



Şekil 9.14. Pb(II) iyonlarının Freundlich izotermi.

Çizelge 9.13. *Chlorella vulgaris* kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.

	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
Langmuir	1428,57	0,0946	0,996	$9,35 \times 10^{-3} - 1,18 \times 10^{-4}$
	K_F	n	R^2	
Freundlich	128,68	1,81	0,977	

Çizilen izoterm grafikleri incelendiğinde 0,996 ile en iyi R^2 değeri elde edilen Langmuir izotermi olduğu için adsorpsiyon Langmuir izotermine uygundur. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur ve biyosorbentın tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Elde edilen küçük b sabiti değeri 0,0946 L/ mg daha düşük derişimlerde de adsorpsiyon işleminin gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_{\max}) ise 1428,57 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu değer Cu(II) için hesaplanan 666,70 mg/g Q_{\max} değerinden 2 kat büyüktür. Bu durumda *Chlorella vulgaris* in Pb(II) daha kolay ve

daha fazla adsorpladığı söylenebilir. Ayrıca çoğu biyosorbente göre yüksek bir adsorplama kapasitesine sahiptir. Ayrıca adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmış ve değerlerin $0 < R_L < 1$ aralığına girdiği açıkça görülmüştür. Sonuç olarak adsorpsiyon izoterm tipi elverişlidir.

Freundlich izotermine uymamakla birlikte sabitleri değerlendirildiğinde elde edilen K_F değeri 128,68 büyük olması, biyosorbentin adsorpsiyon işlemine eğilimli ve adsorplama kapasitesinin de büyük olduğunun göstergesidir. Ayrıca bu değerde tıpkı Q_{max} değeri gibi Cu(II) için 35,01 olarak hesaplanan K_F değerinden yüksektir. n 1,81 bulunmuştur.

9.2.7. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi

Bölüm 8.3.7’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda FAAS ile okunan değerler, her karışım için ayrı ayrı olmak üzere tutunma verimi hesaplama bağıntısı kullanılarak % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ayrıntılı şekilde Çizelge 9.14’de verilmiştir.

Çizelge 9.14. Yarışan iyonların Pb(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisinin belirlenmesi.

25 mg/L Metal Çözeltileri Karışımları	% Tutunma	±SD	%RSD
Pb(II) + Cu(II)	97,692	0,018	3,130
Pb(II) + Na(I)	97,372	0,010	1,440
Pb(II) + K(I)	97,612	0,007	1,240
Pb(II) + Mg(II)	98,468	0,017	4,710
Pb(II) + Ca(II)	97,628	0,001	0,080
Pb(II) + Cu(II) + Na(I)	96,856	0,022	2,710
Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I)	96,528	0,016	1,820
Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II)	96,836	0,012	1,520
Pb(II) + Cu(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)	95,456	0,012	1,030
Pb(II) + Na(I) + K(I) + Mg(II) + Ca(II)	97,264	0,013	1,820

Deney sonuçları incelendiğinde, farklı maddelerin adsorpsiyonu sırasında kullanılan Cu(II), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) metallerinin Pb(II) metaline etki etmediklerine ya da adsorpsiyon hızı yüksek olan maddelerin biyosorbentin yüzünü önce kaplayıp diğerlerinin

biyosorpsiyonunu engellemesinden (Filiz, 2007) dolayı Pb(II) ağır metalinin diğer metallere oranla adsorpsiyon hızı daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara göre, *Chlorella vulgaris* kullanılarak sulu çözeltilerden belirlenen optimum koşullar altında diğer yarışmacı iyonların varlığında bile yüksek oranda biyosorpsiyon verimi elde edilebilir.



10. TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünya nüfusunun artması ile birlikte toplumların ihtiyaçları da değişerek artış göstermektedir. Bu ihtiyaçları karşılayabilmek amacıyla endüstriler üretim kapasitelerini sürekli arttırmakta ve çeşitlendirmektedirler. Bu artış ve çeşitlilik ile birlikte üretim sonunda çevreye deşarj edilen atıkların çeşitliliği de artmaktadır. Deşarj edilen bu atıklar, sulara karışarak çevrede yüksek oranda toksik etkili ağır metallerin var olmasına neden olmaktadır. Bu atık suların belirli arıtım yöntemleri kullanılarak arıtılması ve sonrasında deşarj edilmesi oldukça büyük önem taşımaktadır.

Araştırmacılar son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal atık miktarının azaltılması ve atıkların geri kazanılması üzerine çalışmalar yürütmektedirler (Chu, W. L. ve S. M., 2019; Demey, Vincent, ve Guibal, 2018; Jaafari ve Yaghmaeian, 2019; Khan, A.M. ve S.A., 2020; Richards, Dawson, ve Stutter, 2019; Alothman, Z. A. vd., 2019). Bu yöntem, çeşitli organik ve inorganik biyosorbentler kullanılarak ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bu yöntemde, organik biyosorbentlerden cansız biyokütlelerin kullanılması “biyosorpsiyon” olarak tanımlanmaktadır (Zeraatkar vd., 2016). Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirilmesi amacıyla etkili ve daha ekonomik malzemelere ihtiyaç duyulmuş bu amaçla bitki, mantar, bakteri, alg gibi düşük maliyetli malzemelerin incelenmesine yönelmiştir. (Bilen, 2012; Sheba ve Nandini, 2016; Sulaymon, 2014).

Biyosorpsiyon yöntemi, atık sulardan metal giderimine uygulanabilirliği diğer yöntemlerle kıyaslandığında biyolojik çevreye uygunluğu, yeni kirlilikler üretmemesi, etkin olması, ekonomik olması ve uygulaması ile kolay bir yöntem olarak önerilebilmektedir (Stucki vd., 1988). Özellikle algler son yıllarda oldukça ön plana çıkmıştır (Cheng, Show, Lau, Chang, ve Ling, 2019; Chu, W. L. ve Phang, 2019; Furuhashi vd., 2019; Jiang vd., 2019; Lee K.Y., vd., 2019). Yapılan çalışmalar bir alg türü olan *Chlorella vulgaris*'in endüstriyel ve kentsel atıklarda biyosorbent olarak atık sularda bulunan birden fazla metalin aynı anda gideriminde kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Şentürk ve yıldız 2018).

Bu çalışmada, batch sisteminde (kesikli sistem) *Chlorella vulgaris* kullanılarak biyosorpsiyon tekniği ile Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin giderilmesi için yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Metalleri tayin etmek amacıyla FAAS kullanılmıştır. Bu amaçla, *Chlorella vulgaris* yeterli miktarda çoğaltılmış ve kurutulmuş ve kurutulmuş toz haline getirilmiştir. Elde edilen

Chlorella vulgaris biyokütlesinin karakterizasyonu FT-IR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin *Chlorella vulgaris* ile biyosorpsiyonu işlemini gerçekleştirmek için öncelikle optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla pH, biyosorbent miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Ayrıca biyosorbentın kapasitesini belirlemek amacıyla kapasite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yabancı iyonların biyosorpsiyon üzerine etkisini araştırmak için ise yarışmalı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda *Chlorella vulgaris* alg türü için biyosorpsiyon çalışma pH'sı tüm çalışmalarda 4-6 arasında değişmiştir (Aksu ve Kutsal, 1990; Chu K. H. ve Hashim, 2004; Dönmez, Aksu, Öztürk, ve Kutsal, 1999; El-Naas, Al-Rub, Ashour, ve Marzouqi, 2007; König-Peter, Kılar, Felinger, ve Pernyeszi, 2015; Şentürk ve Yıldız, 2018). Şentürk ve Yıldız (2018)'ın çalışmasında ise optimum pH 8 olarak belirlenmiştir. pH değerlerinin bazik olması, bazik ortamda metallerin hidroksitleri halinde çökme riskini ortaya çıkarabilmektedir (Akçelik, 2008). Yaptığımız bu çalışmada Cu(II) metali için pH 6'da, Pb(II) metali için pH 4'de en yüksek tutunma verimi elde edilmiş ve optimum pH olarak belirlenmişlerdir. pH'lar bazik olmadığı için böyle bir sorun oluşmamıştır. Ayrıca literatürdeki diğer çalışmalar ile de uyum sağlamaktadır (Aksu ve Kutsal, 1990; Chu K. H. ve Hashim, 2004; Dönmez, Aksu, Öztürk, ve Kutsal, 1999; El-Naas, Al-Rub, Ashour, ve Marzouqi, 2007; König-Peter, Kılar, Felinger, ve Pernyeszi, 2015; Şentürk ve Yıldız, 2018). Diğer parametreler bu pH'larda çalışılmıştır. pH değerlerinin düşük olması, bazik bölgede bazı elementlerin hidroksit veya oksitleri halinde çökmeleri ile çıkabilecek sorunları ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca bu pH değerleri ayarlanması ve çalışılması açısından da büyük avantaj sağlamıştır. Sonuçlar yapılan çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Aksu ve Kutsal, 1990; Chu K. H. ve Hashim, 2004; Dönmez, Aksu, Öztürk, ve Kutsal, 1999; El-Naas, Al-Rub, Ashour, ve Marzouqi, 2007; König-Peter, Kılar, Felinger, ve Pernyeszi, 2015; Şentürk ve Yıldız, 2018). Biyosorpsiyon işleminde metallerin tutunma verimini etkileyecek en önemli parametrelerden birisi, metallerin içerisinde bulunduğu çözeltinin pH'sıdır. Çünkü adsorpsiyon olayı çözelti pH'sından etkilenir. pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, metal iyonlarının bağlayıcı siteler için hidronyum iyonları ile rekabeti olarak açıklanabilir.

Biyosorpsiyon işleminde minimum biyosorbent ile maksimum verim elde etmek çalışmanın kolaylığı maliyeti ve süresi açısından önemlidir. Bu istenilen duruma uygun sonuçlar çalışmanın kalitesini arttırmaktadır. Ayrıca literatür içinde iyi bir örnek teşkil etmektedir. Chu ve Hashim (2004)'in çalışmasında Cu(II) için 0,50 g/L biyosorbent miktarı kullanılmıştır. König-Peter ve arkadaşlarının (2015) çalışmasında ise Pb(II) için 1 g/L biyosorbent miktarı

kullanılmıştır. El-Naas ve arkadaşları (2007) çalışmalarında Pb(II) için 2,00 g/L biyosorbent miktarı kullanmıştır. Yaptığımız çalışma ile karşılaştırıldığında bizim Cu(II) için 5 mg (0,20 g/L), Pb(II) için de 5 mg (0,20 g/L) biyosorbent miktarı kullandığımız görülmektedir. Her iki metal içinde aynı değerin tespit edilmesi biyosorbentin metal tutma özelliğinin geniş ve yüksek olduğunun bir göstergesidir. Diğer parametreler bu miktar ile çalışılmıştır. Belirlenen bu optimum değer, alg üretim koşullarının zorluğu, süresinin uzun olması sebebiyle çalışmanın sürdürülebilirliği üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir.

Temas süresinin belirlenmesi biyosorpsiyon verimine doğrudan etki etmesi sebebiyle önemlidir (Filiz, 2007). İlk temas sırasında adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızı azalır. Ayrıca sürenin kısa olması zaman tasarrufu açısından önemlidir. Sonuçlar göre, Cu(II) metali için 45 dakika, Pb(II) metali içinde 60 dakikada en yüksek tutunma verimi elde edilmiş ve optimum temas süresi olarak belirlenmişlerdir. Diğer parametreler bu temas süresinde çalışılmıştır. Sürenin kısa olması zaman tasarrufu açısından önemlidir. Çalışmamızda belirlenen süreler; El-Naas ve arkadaşlarının (2007) Pb(II) için buldukları süre olan 90 dakikaya göre çok düşüktür. Fakat König-Peter ve arkadaşlarının (2015) belirlediği optimum süre hem Cu(II) hem de Pb(II) için 20-25 dakika olarak belirlenmiştir. Bu sürenin yapılan tez çalışmasında elde edilen sürenin altında olduğu görülmüştür. Chu ve Hashim (2004)'in çalışmasında Cu(II) için 300 dakika süre çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında Cu(II) için 45 dakika Pb(II) için 60 dakikadan sonra adsorpsiyonun dengeye gelmesinden dolayı daha yüksek değerlerde çalışılmamıştır.

Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına göre etkilenmektedir. Çoğunlukla karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon artmaktadır (Koçer, 2013). Bu nedenle karıştırma hızı arttıkça biyosorbent ile adsorbat arasındaki iletişimin artmasından dolayı daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu yüzden yüksek verim elde edebilmek için optimum karıştırma hızının belirlenmesi önemlidir. Literatürdeki verilere göre uygulanan karıştırma hızları Cu(II) için 150 rpm (Petrovic, A. ve Simonic, 2016), Pb(II) için 200 rpm (Inthorna, D., Sidtitoona, N., Silapanuntakula, ve Incharoensakdib, 2002) olarak belirlenmiştir. Chu ve Hashim (2004)'in çalışmasında Cu(II) için 200 rpm hız kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında en yüksek tutunma veriminin elde edildiği karıştırma hızı Cu(II) metali için 500 rpm, Pb(II) metali içinde 500 rpm olarak saptanmış ve optimum hız olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık adsorpsiyon için önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızına etki etmektedir. Çoğunlukla, sıcaklık arttığında adsorpsiyonun reaksiyon hızı artmaktadır (Koçer, 2013). Bu tez

çalışmasında optimum sıcaklık, Cu(II) metali için 60 °C, Pb(II) metali içinde 25 °C olarak belirlenmiştir. Cu(II) metalinde en yüksek tutunma verimi 60 °C sıcaklık uygulamasında %95,030 olarak saptanmıştır. Pb(II) metalinde ise farklı sıcaklık uygulamaları sonrası tutunma verimi incelendiğinde değerlerin birbirlerine çok yakın seyrettiği saptanmıştır. Çalışılan farklı sıcaklık değerleri arasında tutunma verimi üzerine etkinin %1 gibi düşük bir değer olması sebebi ile Pb(II) metali oda sıcaklığı olan 25 °C’de çalışılmıştır. Dönmez ve arkadaşları (1999) çalışmasında Cu(II) için 25 °C sıcaklıkta çalışmıştır. Şentürk ve Yıldız (2018) çalışmasında Cu(II) için 28 °C sıcaklıkta çalışmıştır. Aksu ve Kutsal (1990) çalışmasında Cu(II) için 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. El-Naas ve arkadaşları (2007) çalışmalarında Pb(II) için 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır.

Kapasite, bir biyosorbentin kalitesini belirleyecek önemli bir parametredir. Çözeltinin derişimi arttıkça, biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşana kadar doğru orantılı artmıştır ve bir noktadan sonra dengeye ulaşmıştır. Her iki metal içinde adsorpsiyon Langmuir izoterminde uygundur ve tek tabakalıdır. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur ve biyosorbentin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla elde edilen küçük b sabiti değeri $6,41 \times 10^{-3}$ ve 0,0946 L/mg daha düşük derişimlerde de adsorpsiyon işleminin gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) ise sırasıyla 666,70 ve 1428,57 mg/g olarak belirlenmiştir. Pb(II) için hesaplanan değeri, Cu(II) nin değerinden 2 kat büyüktür. Bu durumda *Chlorella vulgaris* in Pb(II)’u daha kolay ve daha fazla adsorpladığı söylenebilir. Ayrıca çoğu biyosorbente göre yüksek bir adsorplama kapasitesine sahiptir. Ayrıca adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmış ve değerlerin $0 < R_L < 1$ aralığına girdiği açıkça görülmüştür. Sonuç olarak adsorpsiyon izoterm tipi elverişlidir. Freundlich izoterminde uymamakla birlikte sabitleri değerlendirildiğinde, Pb(II) için bulunan 128,68 olan K_F değerinin büyük olması, biyosorbentin adsorpsiyon işlemine eğilimli ve adsorplama kapasitesinin de büyük olduğunun göstergesidir. Ayrıca bu değerde tıpkı Q_{max} değeri gibi Cu(II) için 35,01 olarak hesaplanan K_F değerinden yüksektir. Bu sonuçlara göre *Chlorella vulgaris*’in iyi adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar biyosorpsiyon kapasitesinin artan atom numarası ile birlikte arttığını göstermektedir (Akçelik, 2008; Özer, A. ve Özer, 2003; Holan, Z. R. ve Volesky, B., 1994). Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının atom numaraları $^{82}\text{Pb} > ^{29}\text{Cu}$ şeklindedir. Bu tez çalışması verilerine göre, artan atom numarası ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı söylenebilir. Nitekim Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) 1428,57 mg/g iken ise Cu(II) iyonları için 666,70

olarak belirlenmiştir. Kapasitenin büyük olması, biyosorbentin adsorplama kapasitesi büyük olmasının bir sonucudur. Daha iyi bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirebilmek için bu değer büyük olması istenilmektedir. Bu çalışmada elde edilen veriler, literatür örnekleri incelendiğinde, yapılan diğer çalışmalardan yüksek bulunmuştur (Aksu ve Kutsal, 1990; Chu K. H. ve Hashim, 2004; Dönmez, Aksu, Öztürk, ve Kutsal, 1999; El-Naas, Al-Rub, Ashour, ve Marzouqi, 2007; König-Peter, Kılar, Felinger, ve Pernyeszi, 2015; Şentürk ve Yıldız, 2018). *C.vulgaris* türü ile yapılan çalışmalarda Dönmez ve arkadaşlarının (1999) çalışmasında Cu(II) için kapasite 40 mg/g bulunurken, El-Naas ve arkadaşları (2007) Pb(II) için kapasiteyi 45,60 mg/g olarak bulmuşlardır. Literatürdeki en yüksek kapasite değerlerini Pb(II) için Şentürk ve Yıldız tespit etmiştir. Pb(II) için ise literatürdeki en yüksek kapasite değeri König-Peter ve arkadaşları (2015) tarafından bulunmuştur. Yapılan araştırmalar bazı fiziksel / kimyasal ön işlemlerin, biyokütlenin geçirgenliğini ve yüzey yüklerini etkileyebileceğini göstermektedir. Biyokütlenin alkaliler, asit deterjanları ve ısı ile ön işleme tabi tutulmasının biyokütle tarafından metal alım miktarını artırabildiği bildirilmiştir. Bu tez çalışmada Pb(II) ve Cu(II) iyonları için elde edilen yüksek tutunma verimliliğinin ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinin toz olarak kullanılan algin üretim ve elde edilmiş şekliyle kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., ve A. H., 2014; Ahalya, N., Ramachandra, T. V., ve R. D., 2003).

Ortamdan gelebilecek yabancı iyonların biyosorpsiyon üzerine etkisini araştırmak içinde yarışmalı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yarışan iyonların Cu(II) biyosorpsiyonu verimi üzerine etkisi incelemek için, Cu(II), Pb(II), Na(I), Mg(II), K(I) ve Ca(II) iyonlarını içeren 10 adet karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Belirlenen tüm optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu durumda deneyin sonucuna göre; Cu(II)'ın tutunmasına en çok etki edenden, en az etki edene doğru şu şekilde sıralama yapılmıştır: Na(I) > K(I) > Mg(II) > Pb(II) > Ca(II). Bu sonuçlara göre sodyum hariç tutulursa, *Chlorella vulgaris* kullanılarak sulu çözeltilerden belirlenen optimum koşullar altında diğer yarışmacı iyonların varlığında bile yüksek oranda Cu(II) biyosorpsiyon verimi elde edilebilir. Pb(II) için yapılan deney sonuçları incelendiğinde ise farklı maddelerin adsorpsiyonu sırasında kullanılan Cu(II), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) metallerinin Pb(II) metaline etki etmediklerine ya da adsorpsiyon hızı yüksek olan maddelerin biyosorbentin yüzünü önce kaplayıp diğerlerinin biyosorpsiyonunu engellemesinden dolayı Pb(II) ağır metalinin diğer metallere oranla adsorpsiyon hızı daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara göre, *Chlorella vulgaris* kullanılarak sulu

çözeltilerden belirlenen optimum koşullar altında diğer yarışmacı iyonların varlığında bile yüksek oranda Pb(II) biyosorpsiyon verimi elde edilebilir.

Uygulanan optimum koşullarda Cu(II) için tutunma verimi % 95,030 ve adsorpsiyon kapasitesi 666,70 mg/g olarak bulunmuş ve diğer yarışmacı iyonların varlığında bile yüksek oranda biyosorpsiyon verimi elde edilmiştir. Yine tüm optimum koşullar uygulandığında Pb(II) için % 97,640 tutunma verimi ve 1428,57 mg/g adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır yarışmacı iyon etkisi tespit edilmemiştir. Bu tez çalışması ile *Chlorella vulgaris*'in yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine, yüksek bir tutunma verimine ve düşük biyosorbent miktarına sahip olduğu optimum koşullar ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., ve A. H., S., (2014), Biosorption of heavy metals: A review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 4, 74-102.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., ve R. D., K., (2003), Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7, 71-79.
- Ahmad, M. T., Shariff, M., Yusoff, F. M., Goh, Y. M., ve Banerjee, S., (2018), Applications of microalga *Chlorella vulgaris* in aquaculture. *Reviews in Aquaculture*, 1-19.
- Ahmed, I., Iqbal, H., ve Dhama, K., (2017), Enzyme-Based Biodegradation of Hazardous Pollutants – An Overview. *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences*, 5(4), 402-411. doi: 10.18006/2017.5(4).402.411
- Akçelik, Ö., (2008), Ağır Metallerin *Saccharomyces cerevisiae* Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi.
- Akikol, İ., (2005), Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Aksoy, M. S., (2009), Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Aksu, Z., (1988), Atık Sulardaki Ağır metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzendeki Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi. (Doktora Tezi), Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z., (1998), Biosorption of Heavy Metals by Microalgae in Batch and Continuous Systems. Chapter 3, 37-53.
- Aksu, Z., ve Kutsal, T., (1990), A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. *Environment Technology*, 11, 979-987.
- Alemdar, S., (2011), Biyosorpsiyon Yöntemi İle Kadmiyum Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- Alluri, H. K., Ronda, S. R., Settalluri, V. S., Bondili, S. J., Suryanarayana, V., ve Venkateshwar, P., (2007), Biosorption: An Eco-friendly Alternative for Heavy Metal Removal. *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924-2931.
- Allothman, Z. A., Bahkali, A. H., Khiyami, M. A., Alfadul, S. M., Wabaidur, S. M., Alam, M., ve Alfarhan, B. Z., (2019), Low cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater. *Separation Science and Technology*, 1-10.
- Asan, C., (2013), Gri Suların Yeniden Kullanımında Membran Biyoreaktör (MBR) Uygulamaları. (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Atalay, E., (2011), Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun(II) ve Bakır(II) Adsorpsiyonunda Kullanılması. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Bahadır, T., (2005), Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Bakar, C., ve Baba, A., (2009), Metaller Ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. *1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp/ Nevşehir.
- Baruth, E. E., (2005), Water Treatment Plant Desing. *McGraw-Hill*.
- Beijerinck, M., (1890), Kulturversuche mit Zoochlorellen, Lichenengonidien und anderen niederen Algen. *Botanische Ztg*, 48:729.
- Bilen, E., (2012), Bazı Makro Algelerin Eser Element Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Bolatkhan, K., (2009), Kurutulmuş Alg Hücresi İle Metal Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Brennan, L., ve Owende, P., (2010), Biofuels from Microalgae: A Review of Technologies for Production, Processing, and Extractions of Biofuels and Co-Products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 557-577.
- Burczyk, J., ve Hesse, M., (1981), The Ultrastructure of The Outer Cell Wall-layer of Chlorella Mutants with and without Sporopollenin. *Plant Syst Evol*, 138:121–37.
- Burczyk, J., Zych, M., Loannidis, N. E., ve Kotzabasis, K., (2014), Polyamines in Cell Walls of Chlorococcalean Microalgae. *Zeitschrift für Naturforschung*, 69, 75-80.
- Calderon, R. L., (2000), The Epidemiology of Chemical Contaminants of Drinking Water. *Food and Chemical Toxicology*, 38, S13-S20. doi: [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00133-7)
- Cheng, S. Y., Show, P. L., Lau, B. F., Chang, J. S., ve Ling, T. C., (2019), New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. *Trends in Biotechnology*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.04.007>
- Chu, K. H., ve Hashim, M. A., (2004), Quantitative Analysis of Copper Biosorption by the Microalga Chlorella vulgaris. *Environmental Engineering Science*, 21(2).
- Chu, W. L., ve Phang, S. M., (2019), Biosorption of Heavy Metals and Dyes from Industrial Effluents by Microalgae. In M. A. Alam ve Z. Wang (Eds.), *Microalgae Biotechnology for Development of Biofuel and Wastewater Treatment* (pp. 599-634). Singapore: Springer Singapore.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chu, W.L., ve S. M., P., (2019), Biosorption of Heavy Metals and Dyes from Industrial Effluents by Microalgae. *Microalgae Biotechnology for Development of Biofuel and Wastewater Treatment*, 599-634.

Coşkun, S., (1998), Sulardan Kurşunun Kil Mineralleri Kullanılarak Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Çağlarımak, N., ve Hepçimen, Z., (2010), Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi.

Çakmak, Z. E., (2013), Mikroalgelerde Nötral Lipid İçeriğinin Arttırılması Üzerine Bir Araştırma, Türkiye.

Demey, H., Vincent, T., ve Guibal, E., (2018), A novel algal-based sorbent for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 332, 582-595. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.083>

Demir, Ö., Yıldız, M., Sercan, Ü., ve Arzum, C. Ş., (2017), Atıksuların Geri Kazanılması ve Yeniden Kullanılması. *HU Muh. Der.*, 02, 1-14.

DeZuane, J., (1997), Handbook of Drinking Water Quality. *John Wiley ve Sons*, Kanada, 2, 72-85.

Ditfurth, H. V., (1972), Im Anfang war der Wasserstoff. *Hamburg: Hoffmann und Campe*, 2. Aufl.

Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., ve Kutsal, T., (1999), A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, 34, 885-892.

DPT., (1995), Bakır. *VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara.

DPT., (2001), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu. Yayın No: 2628, Ankara.

Durmaz, F., (2008), Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi. (Doktora Tezi, Konya), Selçuk Üniversitesi.

Duygu, D., Udoh, A. U., Ozer, T., Akbulut, A., Erkaya, İ., Yıldız, K., ve Guler, D., (2012), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Identification of *Chlorella vulgaris* Beijerinck 1890 and *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kützing 1833. *African Journal of Biotechnology*, 11(16), pp. 3817-3824.

Edberg, A., (2010), *Growth of Chlorella Vulgaris at high carbon dioxide levels in Swedish light conditions*. (Master of Science Thesis), Umeå Institute of Technology.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Egemen, Ö., (2000), Çevre ve Su Kirliliği. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları* İzmir, 3. Baskı, 42.

El-Naas, M. H., Al-Rub, F. A., Ashour, I., ve Marzouqi, M. A., (2007), Effect of Competitive Interference on the Biosorption of Lead(II) by *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 1391–1399.

Eroğlu, V., (2002), Atıksuların tasfiyesi. *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul.

Etcı, Ö., (2008), Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi).

Fawell, J. K., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., ve Toft, P., (2006), Guidelines for Drinking-Water Quality. *World of Health Organization*, Singapore.

Fawell, J. K., Lund, U., Mintz, B., Galal-Gorchev, H., Helmer, R., Bonnefoy, X., Sheffer, M., (2003), Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, Sweden.

Fawell, J. K., Ohanian, E., Giddings, M., Toft, P., Magara, Y., ve P.Jackson., (2004), Copper in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. *World of Health Organization*, Sweden.

Filiz, E., (2007), Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Furuhashi, Y., Honda, R., Noguchi, M., Hara-Yamamura, H., Kobayashi, S., Higashimine, K., ve Hasegawa, H., (2019), Optimum conditions of pH, temperature and preculture for biosorption of europium by microalgae *Acutodesmus acuminatus*. *Biochemical Engineering Journal*, 143, 58-64. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.12.007>

Gadd, G. M., (1993), Microbial Formation and Transformation of Organometallic and Organometalloid Compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 11(4), 297-316.

Gavrilescu, M., (2004), Removal of Heavy Metals from Environment by Biosorption. *Eng. Life Sci.*, 4(3), 219-232.

Resmi Gazete, (31 Aralık 2004), *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*.

Gülüzar, Ö., ve Tuli, A., (2016), Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı, Adana, Türkiye, 5(4):502-521.

Güneren, E., (2010), Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Güzel, F., (1991), Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi. (Doktora Tezi), Dicle Üniversitesi.

Hahn, H. H., Hoffmann, E., ve Odegaard, H., (1996), Chemical Water and Wastewater Treatment IV. *International Gothenburg Symposium 23-25 September*, Edinburgh, Scotland.

Harrison, R. M., ve Laxen, D. P. H., (1984), Lead Pollution: Causes and Control. *Cambridge University Press*, England, 2.

Hoek, C. V. D., Mann, D., ve Jahns, H., (1995), Algae: An Introduction to Phycology. *United Kingdom: Cambridge University Press*.

Holan, Z. R., ve Volesky B., (1994), Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1001–1009.

Horan, N. J., (1990), Biological Wastewater Treatment Systems. *Theory and Operation*, England.

<https://utex.org/products/modified-bolds-3n-medium>. (2016).

Humphrey, A. G., ve Milis, N. F., (1973), Adsorption, Biochemical Engineering. *2nd ed, Academic Press*, Tokyo, 434.

Inthorna, D., Sidtitoona, N., Silapanuntakula, S., ve Incharoensakdib, A., (2002), Sorption of mercury, cadmium and lead by microalgae. *ScienceAsia*, 28, 253-261.

İleri, R., Sümer, B., ve Şengörür, B., (1994), Atıksulardaki Bakır(II) İyonlarının Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması. *Çevre Dergisi*, 11, 16-21.

Jaafari, J., ve Yaghmaeian, K., (2019), Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere*, 217, 447-455. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.205>

Jaishankar, M., Mathew, B. B., Shah, M. S., ve Gowda, K. R. S., (2014), Biosorption of Few Heavy Metal Ions Using Agricultural Wastes. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2(1), 1-6.

Järup, L., (2003), Hazards of metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(167-182).

Jiang, X., Zhou, X., Li, C., Wan, Z., Yao, L., ve Gao, P., (2019), Adsorption of copper by flocculated *Chlamydomonas microspheara* microalgae and polyaluminium chloride in heavy metal-contaminated water. *Journal of Applied Phycology*, 31(2), 1143-1151. doi: 10.1007/s10811-018-1636-6

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jr, A. W. A., Gunning, B. E. S., ve John, P. C. L., (1972), Sporopollenin in The Cell Wall of Chlorella and Other Algae: Ultrastructure, Chemistry, and Incorporation of ¹⁴Cacetate, Studied in Synchronous Cultures. *Planta*, 107:1–32.

Kaplan, D., (2013), Absorption and Adsorption of Heavy Metals by Microalgae.

Karakaya, G., (2008), Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Dumlupınar Üniversitesi.

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., ve Timur, S., (2004), Metallerin Çevresel Etkileri. II. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 137:46-53.

Khan, A. M., ve S. A., G., (2020), Removal and Recovery of Heavy Metal Ions Using Natural Adsorbents. *Modern Age Waste Water Problems*, 251-260.

Knezevic, D., (2016), Unicellular Algae from the Genus Chlorella Grown Under Various Conditions-Potential for Use as Feed. (Master Thesis), Norwegian University.

Koçer, O., (2013), Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Kilis 7 Aralık Üniversitesi.

König-Peter, A., Kılar, F., Felinger, A., ve Pernyeszi, T., (2015), Biosorption Characteristics of Spirulina and Chlorella Cells for the Accumulation of Heavy Metals. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80(3), 407-419.

Kuchitsu, K., Oh-hama, T., Tsuzuki, M., ve Miyachi, S., (1987), Detection and Characterization of Acidic Compartments (vacuoles) in Chlorella vulgaris 11 h Cells by ³¹P-in vivo NMR Spectroscopy and Cytochemical Techniques. *Arch Microbiol*, 148:83–7.

Kurt, Ç., (2018), Led Aydınlatmada Farklı Dalga Boylarının Botryococcus Braunii Yetiştiriciliğinden Elde Edilen Biyokütlenin Özelliklerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi.

Kutsal, T., ve Aksu, Z., (1996), Atıksulardaki Kurşun(II), Krom(VI) ve Bakır(II) İyonlarının Giderilmesinde "Bacillus subtilis" Kullanılması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 20, İstanbul.

Larsdotter, K., (2006), Wastewater treatment with microalgae – a literature review. *Series*, 62(31-38).

Lee, K. Y., Lee, S. H., Lee, J. E., ve Lee, S. Y., (2019), Biosorption of radioactive cesium from contaminated water by microalgae Haematococcus pluvialis and Chlorella vulgaris. *Journal of Environmental Management*, 233, 83-88. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.022>

Lee, R. E., (2008), *Phycology*. 4th ed. Cambridge, England; New York: Cambridge University Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lewinsky, A. A., (2007), Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. *Nova Science Publishers*, New York.

Liang, L. H., ve Bor-Yann, C., (2004), Biosorption of Zn(II) and Cu(II), by The Indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chemical Engineering Journal*, 195-201.

Mackenzie, L. D. (2015), Su ve Atıksu Mühendisliği Tasarım Esasları ve Uygulamaları, (Çeviri Editörü: İ. Toröz). *Nobel Yayıncılık*, 1176 s.

Mall, I., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., ve Mishra, I. M., (2005), Adsorptive Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses. *Colloids and Surfaces*, 264, 17-28.

Nemcova, Y., ve Kalina, T., (2000), Cell Wall Development, Microfibril and Pyrenoid Structure in Type Strains of *Chlorella vulgaris*, *C. kessleri*, *C. sorokiniana* Compared with *C. luteoviridis* (trebouxiophyceae, chlorophyta). *Algological Studies*, 100(95-105).

Özer, A., ve Özer, D., (2003), Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*, B100, 219-229.

Özer, D., (2000), Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi.

Petrovic, A., ve Simonic, M., (2016), Removal of heavy metal ions from drinking water by alginate-immobilised *Chlorella sorokiniana*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13, 1761–1780.

Pintilie, L., Torres, C. M., Teodosiu, C., ve Castells, F., (2016), Urban Wastewater Reclamation for Industrial Reuse: An LCA Case Study. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1-14.

Ponnuswamy, I., Madhavan, S., ve Shabudeen, S., (2013), Isolation and Characterisation of Green Microalgae for Carbon Sequestration, Wastewater Treatment and Bio-fuel Production. *International Journal of Bio-Science and Bio-Technology*, 5, 17–26.

Ranjan, R., Naresh, R., Patra, R. C., ve Swarup, D., (2006), Erythrocyte Lipid Peroxides and Blood Zinc and Copper Concentrations in Acute Undifferentiated Diarrhoea in Calves. *Vet Res Commun*, 30:249-54.

Rath, B., (2011), Microalgal Bioremediation: Current Practices and Perspectives. *Journal of Biochemical Technology*, 3.

Richards, S., Dawson, J., ve Stutter, M., (2019), The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants. *Journal of Environmental Management*, 231, 275-281. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.019>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Richmond, A., (2004), Microalgal Culture. *Biotechnology and Applied Phycology, 4 : Blackwell Science Ltd.*

Rittman, B. E., ve McCarty, P. L. (2001), Environmental Biotechnology: Principles and Applications. *McGraw-Hill International Editions, 695-725.*

Rodrigues, M. A. B., (2011), Evaluation of Chlorella (Chlorophyta) As Source of Fermentable Sugars via Cell Wall Enzymatic Hydrolysis. *Enzyme Research, 2011, 1-5.*

Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P., ve Vaca-Garcia, C., (2014), Morphology, Composition, Production, Processing and Applications of Chlorella vulgaris: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 35, 265-278.*

Sağlam, N., ve Cihangir, N., (1995), Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyon Çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, 157-161.*

Sarıkaya, Y., (1993), *Fizikokimya* (Vol. Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara).

Scheper, T., Faurie, R., ve Thommel, J., (2008), Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology, Springer, 109.*

Schmoll, O., Howard, J., Chilton, J., ve Chorus, I., (2006), Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-Water. *World Health Organization, 1, IWA Publishing, England.*

Sharma, R., Singh, G. P., ve Sharma, V. K., (2012), Effects of culture conditions on growth and biochemical profile of Chlorella. *Journal of Plant Pathology ve Microbiology, 3, 1-6.*

Sheba, M. C., ve Nandini, G. K. M., (2016), *Heavy Metal Lead Removal by Biosorption – A Review.*

Shorrocks, V. M., (1984), Copper and Human Health. *USA, Copper Development Association Press.*

Siegel, F. R., (2002), Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals. *Verlag Berlin Heidelberg, New York.*

Silóniz, M. I., Balsalobre, L., Alsa, C., Valderrama, M. J., ve Peinado, J. M., (2002), Feasibility of Copper Uptake by The Yeast *Pichia guilliermondii* Isolated from Sewage Sludge. *Research in Microbiology, 153, 173-180.*

Skoog, D. A., Holler, F. J., ve Nieman, T. A., (2001), Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing. *Bilim Yayıncılık, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 192-227.*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Solomon, E. P., Berg, L. R., ve Martin, D. W., (1999), *Biology*. 5th ed.. Fort Worth: Saunders College Publishing.

Stucki, J. W., Goodman, B. A., Schwermann, U., (1988), *Iron in Soils and Clay Minerals*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.

Sulaymon, A., (2014), Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3, 74-102.

Şengül, F., ve Küçükgül, Y., (1990), Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları*, İzmir, 160-167.

Şentürk, T., ve Yıldız, Ş., (2018), Bazı Esansiyel Metallerin *Chlorella vulgaris* ile biyolojik arıtımı. *MCBÜ Sosyal Bilimler Dergisi*, 16,1.

Takashi, Y., ve Kenji, S., (1982), Comparative Studies on *Chlorella* Cell Walls: Induction of Protoplast Formation. *Archives of Microbiology*, 132(10-13).

Tamasi, G., ve Cini, R., (2004), Heavy Metals in Drinking Waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible Risks from Arsenic for Public Health in The Province of Siena. *Science of The Total Environment*, 327(1), 41-51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.011>

Tasmakıran, A. F., (2010), Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Boyaların Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., ve Sutton, D. J., (2012), Heavy Metal Toxicity and The Environment. *Experientia supplementum* (2012), 101, 133-164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Tok, S., (2009), Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi.

Tomaselli, L., (2004), The microalgal cell. In *Handbook of Microalgal Culture*. Blackwell, Oxford, UK, 3-19.

Tsezos, M., ve Volesky, B., (1982), The Mechanism of Uranium Biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 385-401.

Tümen, F., Bildik, M., Cici, M., ve Solmaz, B., (1992), Ergani Bakır İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli. *Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, C. 16. S.11. s 43.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ullah, S., Zuberi, A., Alagawany, M., Farag, M. R., Dadar, M., Karthik, K., Iqbal, H. M. N., (2018), Cypermethrin Induced Toxicities in Fish and Adverse Health Outcomes: Its Prevention and Control Measure Adaptation. *Journal of Environmental Management*, 206, 863-871. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.076>

Ülküseven, N., (1993), Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi.

Vural, H., (1993), Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler. *Çevre Dergisi*, 8, 3-8.

Wang, C. Y., Fu, C., ve Liu, Y., (2007), Effects of using light-emitting diodes on the cultivation of *Spirulina platensis*. *Biochemical Engineering Journal*, 37(21-25).

Wang, J., ve Chen, C., (2009), Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>

Wang, L. K., Hung, Y. T., ve Shamma, N. K., (2005), Physicochemical Treatment Processes. *Humana Press*, Totowa, New Jersey.

Welz, B., (1985), *Atomic Absorption Spectrometry*. Federal Republic of Germany, 43-44, 69-75, 294- 295, 353-354, Weinheim, Germany.

Yalçın, H., (1995), *Su Teknolojileri*. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Yayınları, Ankara.

Yalçın, H., ve Gürü, M., (2002), *Su Teknolojisi*. Palme Yayıncılık, Ankara, 1-3, 372, 427.

Yalçın, S., (2004), Doğal ve Sentetik Çözeltilerden Krom(III) ve Krom(VI) Giderilmesi, Önderiştirilmesi ve Türülenmesi. (Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi.

Yamamoto, M., Fujishita, M., Hirata, A., ve Kawano, S., (2004), Regeneration and Maturation of Daughter Cell Walls in The Autospore-forming Green Alga *Chlorella vulgaris* (Chlorophyta, Trebouxiophyceae). *J Plant Res*, 117:257-64.

Yamamoto, M., Kurihara, I., ve Kawano, S., (2005), Late Type of Daughter Cell Wall Synthesis in One of the Chlorellaceae, *Parachlorella kessleri* (Chlorophyta, Trebouxiophyceae). *Planta*, 221:766-75.

Yıldız, S., Dere, T., ve Çekim, M., (2014), Biyosorpsiyon Yöntemi ile Cu⁺² Gideriminde Aktivasyon İşlemi ve Ortam pH'sının Giderim Verimine Etkisi.

Yıllığı, T. İ., (2004), T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Ankara.

Yılmaz, P., (2006), Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yvonne, N., ve Tomas, K., (2000), Cell Wall Development, Microfibril and Pyrenoid Structure in Type Strains of *Chlorella vulgaris*, *C. kessleri*, *C. sorokiniana* compared with *C. luteoviridis* (Trebouxiophyceae, Chlorophyta). *Arch Hydrobiol*, 100:95–105.

Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R., ve McHenry, M. P., (2016), Potential Use of Algae for Heavy Metal Bioremediation, A Critical Review. *J. Environ. Manag.*, 181, 817-785.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILMAZ, Hasan İlkay
Doğum tarihi ve yeri : 03.01.1990
e-mail : hasanilkayyilmaz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi	-
Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi	2016
Lise	İTO Vakfı Süleyman Taştekin A.M.L.	2018

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-----	-----	-------

Yabancı Dil : İngilizce

Yayınlar : -