

2000-00057



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

YDABÇAG-203

1957040

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

**AĞIR METALLERİN *P. CHRYSOSPORIUM*
VE *C. VERSICOLOR* İLE
BİYOSORPSİYONU - ATIK ÇAMURUN
BİYOSORBENT OLARAK KULLANILMASI**

Sonuç Raporu

YDABÇAG-203

1957040

Proje Yürütücüsü : Doç.Dr. Ülkü Yetiş
Araştırmacılar : Doç. Dr. Filiz B. Dilek
Prof. Dr. Gülay Özcengiz
Ayla Dölek
Neslihan Ergen
Alev Erbay

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü

Ağustos 1998

ANKARA

ÖNSÖZ

YDABÇAG-203 Kod No'lu "Ağır Metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile Biyosorpsiyonu - Atık Çamurun Biyosorbent olarak Kullanılması" başlıklı proje çalışmasının sonuç raporu olan bu doküman; giriş, literatür taraması, yöntem, bulgular ve sonuçlar bölümlerinden oluşmaktadır.

Proje çalışmaları kapsamında 3 adet yüksek lisans tezi tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen tez çalışmaları aşağıda sıralanmaktadır. İlk tezde *C. versicolor*; ikinci ve üçüncü tezde ise *P. chrysosporium* ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Halen, söz konusu çalışmalar bir diğer TÜBİTAK projesi (YDABÇAG-482) kapsamında devam ettirilmektedir.

1. Alev Erbay, "Heavy Metal removal by White-rot Fungi", M.S. Thesis, METU, 1997.
2. Neslihan Ergen, "Biosorption of Heavy Metals by White-rot Fungi", M.S. Thesis, METU, 1997.
3. Ayla Dölek, "Boisorption Using White-rot Fungi", M.S. Thesis, METU, 1997.

Proje bulgularını içeren makale hazırlama ve sunum faaliyetleri belirli bir aşamaya gelmiş bulunmaktadır. İlk olarak, Eylül 1997 tarihinde İtalya-Sorrento'da gerçekleştirilen bir sempozyumda bir bildiri sunulmuştur. Ayrıca, Haziran 1998'de Kanada'da yapılan bir konferansta iki adet bildiri sunulmuştur. Söz konusu yayınlara ilişkin detaylar aşağıda sunulmaktadır.

1. Erbay, A., Yetiş, Ü., Dilek, F.B., and Özcengiz G., "Heavy Metal Biosorption by *P.versicolor*", proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, October 4-9, 1997, Italy .
2. Yetiş Ü., Özcengiz G., Dilek, F.B., Erbay, A., Dölek, A., Ergen, N., "Heavy Metal Biosorption by *Polyporous versicolor* and *Phanarobchaete chrysosporium*", Water Quality International'98-19th IAWQ Biennial International Conference" da sunulmuş ve Water Science and Technology dergisinde basılmak üzere kabul edilmiştir.

3. A. Dölek, Ü. Yetiş, F. B.Dilek, "Lead Sorption by *Phanerochaete chrysosporium*", Water Quality International'98-19 th IAWQ Biennial International Conference" da sunulmuştur.

Söz konusu yayınlara ek olarak, başka makalelerin de yazım çalışmaları sürmektedir. Tüm bu araştırmalara olanak sağlayan TÜBİTAK'a desteğinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1.1
2. Literatür Taraması	2.1
3. YÖNTEM	3.1
3.1 Biyokütle Üretimi	3.1
3.2 Analitik Yöntemler	3.1
3.2.1 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	3.2
3.3 Adsorpsiyon Dengesi Çalışmaları	3.2
3.4 Biyokütle Ön-işlemleri	3.3
3.5 Metaller	3.3
4. BULGULAR	4.1
4.1 <i>P. chrysosporium</i> ile Elde Edilen Bulgular	4.1
4.1.1 <i>Phanerochaete chrysosporium</i> 'un Durgun Fazdaki Hücreleri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Bulgular	4.1
4.1.1.1 <i>P. chrysosporium</i> 'un Çeşitli Ağır Metalleri Adsorplama Etkinliğinin Karşılaştırması	4.1
4.1.1.2 Kurşun Biyosorpsiyonu	4.12
4.1.1.2.1 Temas Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	4.12
4.1.1.2.2 Pb(II) Denge Çalışması-Biyosorpsiyon İzotermi	4.17
4.1.1.2.3 Sallama Hızının Etkisi	4.20
4.1.1.2.4 Başlangıç Pb(II) Konsantrasyonu ve Sıcaklık Etkisi	4.21
4.1.1.2.5 Başlangıç Ortam pH'sının Etkisi	4.22
4.1.1.3 Ni(II) Biyosorpsiyon Çalışması	4.26
4.1.1.3.1 Temas Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi	4.27
4.1.1.3.2 Ni(II) Denge Çalışması-Biyosorpsiyon İzotermi	4.30
4.1.1.3.3 Sallama Hızının Etkisi	4.33

4.1.1.3.4 Başlangıç Ni(II) Konsantrasyonu ve Sıcaklık Etkisi _____	4.34
4.1.1.3.5 Başlangıç Ortam pH'ının Etkisi _____	4.37
4.1.2 <i>Phanerochaete chrysosporium</i> 'un Logaritmik Büyüme Fazındaki Hücreleri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Bulgular _____	4.39
4.1.2.1 Kurşunun Toksik Etkisini Araştırmaya Yönelik Çalışmalar _____	4.39
4.1.2.2 Canlı, Aktif Olmayan ve Ölü Hücrelerle Yapılan çalışmalarla İlgili Bulgular _____	4.41
4.1.2.2.1 Canlı, Aktif olmayan ve Ölü Fungusların Pb Adsorpsiyon _____	4.42
4.1.2.2.2 Canlı, Aktif olmayan ve Ölü Fungusların Pb Adsorpsiyon Kinetiği _____	4.42
4.1.2.2.3 Canlı Hücrelerle Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları _____	4.43
4.1.2.3 Aktif Olmayan Fungusların Pb(II) Biyosorpsiyonu _____	4.45
4.1.2.3.1 Ortam pH'ı ve Buffer Kullanımının Biyosorpsiyona Etkisi _____	4.48
4.1.2.3.2 Sıcaklığın Biyosorpsiyon Üzerindeki Etkisi _____	4.51
4.1.2.3.3 Fungus Konsantrasyonunun Kurşun Biyosorpsiyonuna Etkisi _____	4.53
4.1.2.3.4 Sallama Hızının Pb Biyosorpsiyonuna Etkisi _____	4.54
4.1.2.3.5 Kültür yaşının Biyosorpsiyona Etkisi _____	4.55
4.1.2.3.6 Ön-işleme Tekniklerinin Kurşun Arıtımına Etkisi _____	4.56
4.2 C. versicolor İle Elde Edilen Bulgular _____	4.59
4.2.1 <i>C. versicolor</i> 'un Değişik Metalleri Adsorplama Kabiliyeti _____	4.59
4.2.2 Nikel Biyosorpsiyonu _____	4.64
4.2.2.1 Kontak Süresinin Ni(II) Biyosorpsiyonuna Etkisi _____	4.64
4.2.2.2 Denge Çalışmaları - Ni(II) Biyosorpsiyon İzotermi _____	4.68
4.2.2.3 Sallama Hızının Etkisi _____	4.75
4.2.2.4 Başlangıç Nikel Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi _____	4.75
4.2.3 Kurşun Biyosorpsiyonu _____	4.76
4.2.3.1 Temas Süresinin Pb(II) Biyosorpsiyonuna Etkisi _____	4.77
4.2.3.2 Pb(II) Biyosorpsiyon İzotermi _____	4.81
4.2.3.3 Sallama Hızının Etkisi _____	4.87
4.2.3.4 Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi _____	4.88
4.2.3.5 Ortam pH'sının Etkisi _____	4.91
5. SONUÇLAR _____	5.1

5.1 chryso sporium ile Yapılan Biyosorpsiyon Deneylerinden Elde

Edilen Sonuçlar _____ 5.1

5.1.1 *Phanerochaete chryso sporium*'un Durgun Fazdaki Hücreleri ile Yapılan

Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar _____ 5.1

5.1.2 *Phanerochaete chryso sporium*'un Logaritmik Büyüme Fazındaki Hücreleri ile

Yapılan Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar _____ 5.2

5.2 *C.versicolor*'un Durgun Fazdaki Hücreleriyle Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon

Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar _____ 5.4

6. REFERANSLAR _____ 6.1

Ağır Metallerin *Polyporus Versicolor* ve *Phanerochate chrysosprium* ile Biyosorpsiyonu -Atık Biyoçamurun Biyosorbent Olarak Kullanımı

ÖZET

Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan biyolojik metodlar, metallerin geri kazanımında kimyasal ve fiziksel teknolojilere çevre koruma ve ekonomik açıdan alternatif oluşturmaktadırlar. Tüm Dünya'da büyük miktarlardaki atıksuların arıtılması için, üretimin çeşitli evrelerinde ortaya çıkan biyokütle kaynaklarının, biyolojik tekniklerin maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla araştırılması gerekmektedir. Son yıllarda araştırmalar ağır metallerle kirletilmiş olan atıksuların mikroorganizmalarla arıtılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, kağıt ve kağıt hamuru endüstriyel atıksuları gibi klorlu organik bileşikler içeren atıksuların arıtılmasında etkin beyaz çürükçül funguslar, *Polyporus vesicolor* ve *Phanerochate chrysosprium* biosorbent olarak kullanılmıştır.

Phanerochate chrysosprium ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle aynı operasyonel koşullarda Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Cr(III) metalleri için adsorpsiyon testleri yapılmıştır. En yüksek kapasite Pb(II) ile; en düşük kapasite Ni(II) ile elde edilmiştir. Bunun üzerine, bu iki metal detaylı adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon dengesi çalışmaları için seçilmiştir. Bu çalışmalarda, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve çalkalama hızı gibi operasyonel parametrelerin adsorpsiyon hızı ve adsorptif kapasite üzerine etkileri araştırılmıştır. Tüm bu testlerde durgun fazdaki hücreler kullanılmıştır.

Durgun fazdaki *Phanerochate chrysosprium* hücreleri ile gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu çalışmalarında, artan Pb(II) konsantrasyonuna bağlı olarak denge zamanının azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık ve adsorptif kapasite arasında bir ilişki bulunmadığı belirlenmiş; tüm sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonu Freunlich modeline uygunluk göstermiştir. Maksimum kapasite, 35°C'de 116.6 mg/g olarak saptanmıştır. Pb(II) adsorptif kapasitesi, sallama hızı ile doğru orantılı olarak artış göstermiş ve 200 rpm'de optimum değerine ulaşmıştır.

Yine durgun fazdaki *Phanerochate chrysosprium* ile gerçekleştirilen Ni(II) biyosorpsiyonunun, 60 dakikalık bir süre içinde tamamlandığı ve bütün sıcaklıklarda adsorpsiyonun Freunlich izotermine uygunluk gösterdiği bulunmuştur. En yüksek adsorptif kapasite olan 149.1 mg/g'a 35°C de, yüksek metal konsantrasyonlarında ulaşılmıştır. Çalkalama hızının Ni(II) biyosorpsiyonuna çok belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bu özellik, büyük ölçekli uygulamalar için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Başlangıç pH değerinin 6.5-7.5 aralığında tutulması koşulunda, Ni(II) adsorpsiyon kapasitesinin olumlu yönde etkilendiği belirlenmiştir. Adsorptif kapasite ve adsorpsiyon hızı, pH 7.5 de maksimum değere ulaşmıştır.

Phanerochate chrysosprium ile gerçekleştirilen çalışmaların ikinci aşamasında, daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi göstermeleri nedeniyle, logaritmik büyüme fazındaki hücreler kullanılmış ve bu hücrelerle Pb(II) adsorpsiyonu daha detaylı olarak araştırılmıştır. Bu sırada; canlı, ölü ve inaktif hücrelerin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış, daha detaylı olarak çeşitli işletme değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. Canlı *Phanerochate chrysosprium* hücreleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerinde; Pb(II) nin, hücrelerin büyümesini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Canlı, aktif olmayan ve ölü *Phanerochate chrysosprium* hücreleri ile yapılan karşılaştırmalı Pb(II) adsorpsiyon testleri, en yüksek kapasite ve adsorpsiyon hızına aktif olmayan hücrelerin; en düşük değerlere ise, ölü hücrelerin sahip oldukları görülmüştür. Pb(II) bağlanması olayının her üç tip hücre için de Freundlich adsorpsiyon modeli ile tarif edilebildiği görülmüş; bu, adsorpsiyonun düzgün olmayan bağlanma yüzeylerinde gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen bulgular, adsorpsiyonun yarısının biyoakümülyasyon, diğer yarısının ise biyosorpsiyon ile olduğunu göstermiştir. Aktif olmayan hücrelerle gerçekleştirilen çalışmalarda, ortam pH'ı, sallama hızı, sıcaklık ve başlangıç biyokütle derişiminin adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH=5 'de ulaşılrken, adsorpsiyonun sıcaklığa ciddi oranda bağlı olmadığı gözlenmiştir. Daha katı, daha boncuksu yapıdaki yaşlı hücrelerin, kolon uygulamaları için daha uygun iken, genç olanlara göre daha az bir adsorptif kapasiteye sahip olmaları dezavantajının ortadan kaldırılmasına yönelik olarak yaşlı hücrelere çeşitli yüzey işleme teknikleri uygulanmıştır. Hem asit hem de baz uygulamasının bu hücrelerin kapasitesini artırdığı gözlenmiştir.

Polyporus Versicolor'ın durgun fazdaki hücrelerinin değişik metalleri adsorplama kapasitesinin; Pb(II)>Ni(II)>Cr(III)>Cd(II)>Cu(II) biçiminde azaldığı bulunmuştur. Ni(II) için bulunan 49 mg/g lık adsorptif kapasitenin, literatürde daha önce Ni(II) için diğer biyokütlerle rapor edilmiş en yüksek değerden yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile tarif edilebildiği görülmüştür. En iyi sıcaklık, 30°C olarak bulunmuş, adsorpsiyon hızının düşük başlangıç Ni(II) derişimlerinde daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Pb(II) ile gerçekleştirilen çalışmalarda, 93 mg/g'lık maksimum kapasiteye 25°C'da ulaşılmıştır. *Polyporus Versicolor* ile Pb(II) adsorpsiyonunun, ortam pH'sına bağlı olarak değiştiği ve en yüksek kapasiteye pH; 6.0-6.5 da ulaşıldığı görülmüştür. Pb(II) adsorpsiyonunun, Langmuir modeli ile de tanımlanmakla birlikte, Freundlich modeli ile daha iyi tanımlandığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, ağır metaller, *Polyporus Versicolor*, *Phanerochate chrysosprium*, beyaz çürükçül funguslar, atık çamur.

Heavy Metal Biosorption by *Polyporus Versicolor* and *Phanerochate Chrysosporium* - The Use of Waste Sludge as Biosorbent

ABSTRACT

Biological methods for removing heavy metals are in competition with chemical and physical technologies by providing an alternative means of metal recovery for economic reasons and/or environmental protection. The huge volumes of industrial effluents to be treated around the world, require an extensive review of biomass resources from various production stages to minimize the costs of the biological techniques. In recent years the aim of investigations has increasingly been oriented towards the practical use of microorganisms in the treatment of wastewater polluted by heavy metals. In this study, *Polyporus versicolor* and *Phanerochate Chrysosporium* a commonly used white-rot fungus in the treatment of chlorinated organics originating from various industries, are used as biosorbent considering handling of biomass from waste sludge of industrial wastewater treatment plants.

Biosorption studies using *P. chrysosporium* were performed for Cu(II), Cr(III), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) at the same operational conditions and the effectiveness of the fungus to remove these heavy metals was investigated. It was found that *P. chrysosporium* was most effective in removing Pb(II) and least effective in removing Ni(II) from aqueous solutions. Thus, detailed adsorption kinetics studies were performed for these two metals and the effects of operational parameters such as initial metal concentration, temperature, pH and mixing intensity on adsorption rate and adsorptive capacity were investigated. In all these experiments, cells at their stationary growth phase were used.

In the experimental studies for Pb(II), it was observed that the equilibrium time decreased with increasing Pb(II) concentration. No relation was observed between temperature and adsorptive capacity; however, adsorption was found to follow Freundlich adsorption model at all temperatures tested. The maximum capacity was observed at the temperature of 35°C as 116.6 mg/g. Pb(II) adsorptive capacity was found to increase as the mixing intensity increases till the mixing intensity of 200 rpm.

Ni(II) sorption by *P. chrysosporium* was observed to be completed within 60 min of time. Ni(II) adsorption was also found to follow Freundlich adsorption model at all temperatures tested. The maximum capacity was observed at the temperature of 35°C as 149.1 mg/g at high initial Ni(II) concentrations. No clear effect of mixing intensity on Ni(II) biosorption was seen. The optimum pH for Ni(II) adsorption appeared to be 7.5, where both the adsorption rate and the adsorption capacity were maximum.

In the second phase of the studies with *P. chrysosporium*, the cells in the logarithmic growth phase were used as they exhibited higher adsorption capacities. The Pb(II) adsorptive capacities of dead, live and resting cells were compared and the effects of various operational parameters were investigated. The toxic effect of Pb(II) on the growth of cells was obvious during the tests with live cells. On the other hand, the resting cells

exhibited the highest adsorption capacity and adsorption rate whereas live cells did the lowest ones. Freundlich adsorption model was satisfactory in describing the biosorption by living, resting and dead cells. Both bioaccumulation and biosorption were effective in Pb(II) removal. The optimum pH was found to be 5.0 for Pb(II) sorption by resting cells. However, adsorption was found to be independent of temperature. Older fungi being more compact was thought to be more suitable for column applications and therefore was subjected to acid and alkali treatment to increase its capacity. These pretreatment techniques resulted in an increase in sorptive capacity of older fungi; however, the capacity of virgin young fungi was never attained with the acid treatment.

Polyporous versicolor was found to have adsorption capacities, on a mass-per-mass basis, with a decreasing order of Pb(II)>Ni(II)>Cr(III)>Cd(II)>Cu(II). The maximum adsorptive capacity of 49 mg/g, attained for Ni(II) was higher than that reported in the literature with the other microorganisms. Both Freundlich and Langmuir models were successful in describing the sorption of Ni(II) by *Polyporous versicolor*. Temperature influenced Ni(II) adsorption and the optimum temperature appeared to be 30°C within the range studied (20-35 °C). The rate of adsorption was higher at lower initial Ni(II) concentrations. The maximum Pb(II) adsorptive capacity of about 93 mg/g dry biomass was attained at the temperature of 25°C. The adsorption capacity of *Polyporous versicolor* was maximum at the pH of 6.0-6.5. The Freundlich adsorption model showed a better fit than the Langmuir adsorption model.

KEYWORDS : Biosorption, *Polyporous versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, heavy metals, white-rot fungi, waste sludge.

1 GİRİŞ

İster doğal ister insan aktiviteleri sonucu olsun, ağır metallerin ve radyonükleidlerin varlığı çevre açısından önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Hergün büyük miktarlarda ağır metal, metal işleme yapılan endüstriyel aktiviteler sırasındaki işletim yetersizlikleri sonucu alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Ağır metallerin yarattığı en önemli problem bu metallerin besin zincirinde birikerek olarak insana kadar ulaşmaları ve doğada kalıcı olmalarıdır.

Ağır metallerin, yukarıda belirtilen toksik etkilerinin yanısıra, ticari değerleri nedeniyle de atıksulardan geri kazanılması gereği gündemdedir. Başlıca geri kazanım teknikleri; kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgeme ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektro-kimyasal arıtım ve uçurucu geri kazanımdır. Bu geleneksel metal arıtım teknikleri, düşük konsantrasyonlarda (1-100 mg/l) çözünmüş metal içeren atıksuların arıtılmasında yetersiz veya çok pahalı olmaktadır. Örneğin, atıksu arıtımında iyon değiştiricilerin kullanılması, bu malzemenin çok pahalı olmasından dolayı uygun değildir. Bunun yanısıra, kimyasal çöktürme gibi bazı arıtım teknikleri de bazı işletme problemlerine yol açmaktadır. Altın, gümüş gibi değerli metallerin hem kaynaklarından hem de atıksulardan geri kazanılması gereksinimi, bu metallerin geri kazanılması için alternatif metodların geliştirilmesini gerekli kılmaktadır (Volesky, 1987).

Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin arıtımında diğer geleneksel metodlara alternatif olarak mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılması son yıllarda geliştirilen ve ümit verici sonuçların elde edildiği bir metottur. Çözünmüş metallerin mikrobiyal biyokütlenin kimyasal aktivitesine bağlı olarak mikroorganizmalar tarafından adsorplanması ve/veya kompleks oluşturmasına dayanan bu yeni yöntem biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Volesky ve Holan,1995). Her ne kadar birbirlerinin yerine kullanılsalarda; biyoaktümülasyon, metallerin canlı mikrobiyal hücreler tarafından aktif olarak tutulması veya hücre içinde biriktirilmesi olayı; biyosorpsiyon ise, aktif olmayan ya da ölü hücrelerle pasif olarak genellikle hücre yüzeyinde gerçekleşen metal tutunumudur (Corder ve Reeves, 1994). Bakteriler, yosunlar, mantarlar ve mayalar ağır

metalleri ve benzeri bileşikleri (radyonükleidler, organometalik bileşikler, metaloidler ve metal partikülleri) yüksek verimle biriktirme kabiliyetine sahiptirler.

Mikroorganizmaların hücre duvarlarının temel yapı taşlarından olan polisakkarid, protein ve yağların bünyelerinde buldukları metal bağlama özelliğine sahip karboksilik asit, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi fonksiyonel gruplar sayesinde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksleşme ve mikro çökeltme gibi mekanizmalarla metalleri bağladıkları pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Kuyucak and Volesky, 1986, 1987, 1988; Tsezos ve Volesky, 1981; Volesky, 1987)

Değişik çalışmalarda, pekçok mikroorganizma kullanılmış ve çeşitli metallerin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Örneğin, Fourest ve diğ.(1994) *Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehi* ve *Penicillium chrysogenum* ile; Brady ve diğ. (1994) ölü maya ile; Mullen ve diğ.(1989) *Bacillus cereus*, *B.subtilis*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* ile; Holan ve Volesky (1994) kahverengi deniz algleri ile, Corder ve Reeves (1994) *Cyanobacteria* ile çalışmışlardır. Bazı araştırmacılar fermentasyon endüstrisi atık biyokütlesini kullanırken bazıları metal adsorpsiyonu amacına yönelik olarak büyütülmesi gereken mikroorganizmaları kullanmışlardır.

Biyosorpsiyon çalışmalarında mikroorganizmaların atık-biyokütlelerinin değerlendirilmesi ekonomik yönden ayrı bir üstünlük sağlamaktadır. Bu çerçevede, bu çalışma kapsamında, kağıt sanayii-beyazlatma prosesi atıksularının arıtımında yaygın olarak kullanılan "beyaz-çürükçül fungus"ların atık-biyokütlelerinin biosorbant olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Böylece, hem ağır metal içeren atıksulardan metal uzaklaştırımı gerçekleştirilmiş olacak hemde bir başka endüstrinin atıksularının biyolojik yöntemle arıtımı sonucu ortaya çıkan biyoçamur atılmadan önce bir başka amaca daha hizmet etmiş olacaktır.

Çalışmada biyosorbent olarak, kağıt sanayi atıksularının arıtılmasında kullanılan *Phanerochaete chrysosporium* ve *Coriolus versicolor* türü beyaz çürükçül funguslar kullanılmıştır. Bu fungusların metabolik yönden canlı (aktif, yarı aktif) ve ölü hücrelerinin ağır metalleri adsorpsiyon ve/veya hücre içine alım yollarıyla biriktirme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Ölü biyokütle kullanımında, metallerin toksik etkilerinin

söz konusu olmayışı, besin temini ve kültürün muhafazasına gerek kalmayışı gibi avantajlar mevcutsa da, canlı biyokütle kullanılarak metal biriktirilmesinde metallerin hücre içi protein ve organellere bağlanması; partikül halinde stoplazmada biriktirme; hücre dışında çökelti ve kompleks oluşumu gibi çok sayıda değişik mekanizmalar sayesinde daha fazla metal biriktirilebilmektedir.

Birinci aşamada, söz konusu fungusların Pb, Ni, Cu, Co, Zn adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra, bu funguslarca en çok ve en az etkin biçimde giderilebilen metaller olan Pb ve Ni, daha detaylı olarak ele alınmış; adsorpsiyon kinetikleri değişik sıcaklık ve pH'larda, değişik işletme koşulları altında incelenmiştir. Daha sonra, her metal-fungus sistemi için en uygun adsorpsiyon modeli; diğer bir deyişle adsorpsiyon izotermi belirleme çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmaları sırasında; pH, sıcaklık, başlangıç biyokütle konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi işletme değişkenlerinin metal bağlama kapasitesine etkileri araştırılmıştır.

2 Literatür Taraması

Hücre duvarına, hücre-dışı polisakkaridlere veya hücre yüzeyindeki başka maddelere tutunma şeklinde gerçekleşen ve metabolizmaya bağlı olmayan metal tutma mekanizması genellikle canlı ve ölü hücrelerde görülmektedir ve oldukça hızlıdır. Mikrobiyal hücre duvarları çok etkin metal biyosorbentleridir ve başlangıçtaki hızlı tutunumu artan miktarlardaki inorganik metal birikimi izlemektedir. Bazı bakterilerde bu inorganik metal birikimi hücre kuru ağırlığının % 50'sini geçebilmektedir. Kültür koşullarına bağlı olarak hücre duvarı kompozisyonunda meydana gelen değişiklikler mikroorganizmanın biyosorptif kapasitesinde ve seçiciliğinde farklılıklara sebep olmaktadır. Hücre duvarının etkin olduğu bu metabolizmaya bağlı olmayan metal tutulması, hücre yüzeyinde çökelme, kompleks oluşturma, katyon değişimi ve kristalizasyon şeklinde gerçekleşmektedir (Gadd, 1990).

Metabolizmik hücre içi alım veya taşınım canlı hücrelerde görülmekte ve toksik semptomları da beraberinde getirmektedir. Bazı durumlarda hücre içi alım, toksik etkileşimin hücre duvarında meydana getirdiği geçirgenlik artışının bir sonucudur. Kurşun, uranyum ve toryum gibi metallerin tutunumu genellikle yüzeye bağlanma şeklinde olmaktadır. Metal hücre içine difüz ettiğinde, belli organeller içinde birikmekte ya da metalotionin gibi proteinlere bağlanmaktadır.

Çözünmüş metallerin yanısıra, çinko tozu, metal sülfidler ve ferrik hirdoksit gibi partiküller de hücre tarafından tutulabilmektedir. H₂S üreten mikroorganizmalar, metalleri çözünmeyen sülfidler şeklinde hücre içinde veya yüzeyinde çöktürebilmektedir. Pekçok mikroorganizma, demir metabolizmasında yer almalarının yanısıra Ga, Ni, Th, U ve Cu gibi metalleri de bağlama özelliğine sahip, yüksek seçicilikte demir bağlayan moleküller üretmektedirler. Bazı mikroorganizmalar Ag⁺'i Ag⁰'a indirgeyerek bu metali de hücre içinde veya duvarında biriktirebilme yeteneğine sahiptirler. Bazı mikrobiyal direnç mekanizmalarında metaller oksidasyon, indirgeme, metilasyon veya dimetilasyon yoluyla enzimatik olarak dönüştürülmektedir (Gadd, 1992).

Biyosorpsiyon çalışmaları için çevresel etkileri açısından önem taşıyan metaller iki kategoriye ayrılabilirler. Bunlardan biri, toksik metaller ve diğeri radionucleidlerdir. Çevresel etkilerine bakıldığında, civa, kurşun ve kadmiyum gibi metallerin büyük önem taşıdığı görülmektedir (Volesky, 1990).

Okyanustalarda bulunan bazı türler ve polisakkarid içerikleri nedeniyle özellikle kahverengi yosunlar metalik iyonları bağlama amaçlı kullanılmak için uygundur (Percival ve McDowell, 1967; Kuyucak ve Volesky, 1990). Yapılan bazı çalışmalara göre (Crist ve diğ., 1988), ağır metallerin biyosorpsiyonu iki aşamalıdır. İlk aşama hızlı (< 4 saniye) yüzey reaksiyonundan, ikinci aşama ise çok daha yavaş (2 saat) metal bağlanmasından oluşmaktadır. İlk aşama anyon değişimine dayanan yüzey adsorpsiyonundan ibaretken, ikinci aşama iyonların hücre içine difüzyonundan meydana gelmektedir. Crist ve diğ. 1990 yılında yayınladıkları çalışmalarında, Cu(II)'nin sadece iyon değişimi ile değil, buna ek olarak *Vaucheria*'nın karboksilik gruplarıyla kovalent bağ oluşturarak adsorplandığını göstermiştir.

Canlı mikroorganizma hücreleri, değişik akümülyasyon mekanizmaları nedeniyle, metallerin bağlanmasında etkili olmak için birçok avantaja sahiptir. Ancak, hücrelerin yaşamlarını sürdürüp çoğalabilmeleri için gerekli şartlar sağlanmak durumundadır. Ayrıca, optimum metal bağlama kapasitesine ulaşılması için gerekli şartlar, canlı hücreler için toksik olabilirler (Collins ve Stotzky, 1989). Ağır metallerin, metabolizmaya bağlı olmayan, hücre duvarlarına veya başka materyallere bağlanması canlı ve ölü hücrelerde görülmekte ve genelde hızlı gerçekleşmektedir. Kurşun, uranyum ve toryum gibi birçok metalin biokütle tarafından akümüle edilmesi yüzey adsorpsiyonu şeklindedir.

1984 yılında yayınladıkları çalışmalarında Tobin ve diğ. *Rhizopus arrhizus*'un pek çok metal katyonunu adsorplayabildiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını ise katyonlar ile biyokütle üzerindeki fosfat, karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik çekim olarak açıklamış ve pek çok metal için en iyi adsorpsiyonun pH 4'te gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Aynı mikroorganizmanın biyosorpsiyon mekanizmasını çalışan Tsezos ve Volesky (1981), uranyum biyosorpsiyonunda temel mekanizmanın uranyum iyonları ile *Rhizopus arrhizus*'un hücre

duvarındaki kitinin kompleks oluşturması ve ardından bu kompleksin uranyum adsorpsiyonuna devam etmesi olarak açıklamışlardır. Gene aynı mikroorganizma ile bakır adsorpsiyonunu alışan Rome ve Gadd (1987) alışmalarında biyo-adsorpsiyonun 4-25°C aralığında sıcaklıktan çok az etkilendiğine işaret etmişler ve adsorpsiyon izotermi BET olarak belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar, *Cladosporium resinae* ve *Penicillium italicum* mikroorganizmalarının biyoadsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğunu ifade etmişlerdir. Ağır metal adsorpsiyonu denge halinin Langmuir ya da Freundlich izoterm eşitlikleri ile tanımlanabileceği aşağı yukarı bu konuda çalışan diğer tım araştırmacılar tarafından da işaret edilmiştir (Alibhai ve diğ., 1985; Mattuschka ve Straube, 1993, Aksu ve diğ., 1990). Ancak,doğal olarak farklı mikroorganizmaların farklı metalleri adsorblama kapasiteleri birbirinden çok farklı bulunmuştur. Dünyada, değişik özelliklere sahip biyokütellerin çeşitli metalleri bağlama kapasiteleri üzerinde yapılan alışmalar Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tipik aktif çamur bakterisi *Zooglea ramigera* ile de pek çok araştırmacı çalışmalar yapmış ve bu mikroorganizmanın iyi bir biyosorbant olduğuna işaret etmişlerdir. Kutsal ve diğ. (1990), Cr(VI) iyonlarının bu mikroorganizma tarafından pH 2' de en iyi adsorplandığını ve adsorbsiyon hızının 25-50°C arasında en yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Tım bu çalışmalardan farklı olmak üzere, Artola ve Rigola (1992), metal gideriminde bir arıtma tesisinden elde ettikleri aktif çamuru doğrudan ve suyu giderildikten sonra kullanmışlar, 90-98 % Zn giderimi sağlamışlardır.

Metal arıtımında kullanılan biyosorbentlerin adsorptif kapasitelerini arttırmak için mikroorganizmalar metal adsorpsiyon deneylerinden önce bazı n işlemlere tabi tutulmaktadırlar. Bu n işlemler sırasında genellikle asit ve bazik zeltiiler kullanılmıştır. HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃ (Hu ve diğ.,1996; Huang ve diğ.,1990; Huang ve diğ., 1996; Fourest ve diğ.,1992; Kuyucak ve Volesky,1989) ve NaOH (Fourest ve Roux, 1992; Luef ve diğ., 1991; Hu ve diğ.,1996) bu amaçla kullanılan başlıca asit ve alkali solusyonlarıdır. Bunlara ek olarak, CaCl₂ (Fourest vd., 1992; Kuyucak ve Volesky, 1995), KSCN (Kuyucak ve Volesky, 1989), etanol, metanol,aseton ve kloroform (Hu ve diğ., 1996; Kuyucak ve Volesky, 1989) gibi kimyasallar da kullanılmaktadır. Bu n işleme tekniklerinin amacı adsorpsiyon mekanizmasına bağlı olarak mikroorganizmanın yüzey

özelliklerini değiştirmektedir. Bu değişiklikler, NaOH uygulaması (Fourest ve Roux, 1992; Luef ve diğ., 1991) ile yüzeydeki negatif yükün arttırılması, asit uygulaması (Huang ve diğ., 1990; Huang ve diğ., 1996) ile yüzeyde adsorpsiyona uygun yeni yüzeylerin açılması, veya $CaCl_2$ (Fourest ve diğ., 1994; Kuyucak ve Volesky, 1995) ile iyon değişimi özelliğinin geliştirilmesi şeklinde olmaktadır. Ön işlemler sırasında kullanılan bu kimyasallardan en iyi sonuçları asit ve alkaliler vermektedir.

Hacettepe ve Fırat Üniversite'lerinde bazı araştırmacılar, 1988'den bu yana çeşitli mikroorganizmaların (2 yeşil alg türü, 1 aktif çamur bakterisi, 1 fungus türü ve ekmekek mayası) ölü kütlelerinin biyosorbent olarak kullanımı üzerinde çalışmaktadırlar. Hacettepe Üniversitesi'nde yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında genellikle *C.vulgaris* (yeşil alg), *Z.ramigera* (aktif çamur bakterisi) ve *R.arrhizus* (fungi) kullanılmaktadır. *C.vulgaris* ile yapılan deneylerde bu organizmanın kurşun adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek ve adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu bulunmuştur (Aksu ve Kutsal, 1991). Ölü alg ve bakterilerle yapılan bakır sorpsiyonu çalışmalarında ise önemli çevresel parametrelerin (pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu gibi) adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir (Aksu ve diğ., 1992). Fungi ile yapılan bir başka çalışmada ise bu organizmanın bakır ve nikel adsorplama kapasiteleri seri kesikli kaplarda araştırılmış ve yüksek adsorplama kapasiteleri elde edilmiştir (Sağ ve Kutsal, 1995). Yapılan bu çalışmalarda adı geçen organizmanın metal adsorplama karakterinin en iyi şekilde Freundlich izotermi ile ifade edildiği belirlenmiştir. Aktif çamur bakterisi ile yapılan başka bir çalışmada ise bu organizmanın Pb, Cu, Ni ve Fe adsorplama özelliği ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmeye çalışılmış, kurşun ve demirin diğer metallere oranla daha iyi adsorplandığı ve adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermilerinin her ikisine de uyduğu belirlenmiştir (Sağ ve Kutsal, 1995).

3 YÖNTEM

3.1 Biyokütle Üretimi

Çalışmada biyosorbent olarak, *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* türü beyaz çürükçül funguslar kullanılmıştır. *P. chrysosporium* üretmek için Sabaraud Dextrose Agar üzerinde üretilmiş stoklar kullanılmıştır. 250 ml steril sıvı besin ortamı (Tablo 3.1) içeren 500 ml'lik erlenlere aseptik koşullarda ekim yapılmıştır. Besi yerinin pH'sı 1N H₂SO₄ kullanılarak 4.5 olarak ayarlandıktan sonra, sıvı kültürler sallamalı inkübatörde 35°C de, 200 rpm'de belirli bir süre için sallanmaya bırakılmıştır. Bu süre üreme eğrisinden, durgun fazdaki funguslar için 6 gün, logaritmik büyüme fazındaki funguslar için 41 saat olarak belirlenmiştir.

C. versicolor büyüme ortamı olarak ise kompozisyonu Tablo 3.2'de verilen sıvı besin ortamı kullanılmıştır. *C.versicolor* ile yapılan deneylerde durgun fazdaki funguslar kullanılmıştır.

Tablo 3.1. *P. chrysosporium* için Besiyeri Kompozisyonu

Bileşen	Konsantrasyon, g/l
KH ₂ PO ₄	2
MgSO ₄	0.5
CaCl ₂	0.1
NH ₄ Cl	0.12
Glucose	10.0
Thiamine	0.001

3.2 Analitik Yöntemler

Biyokütle ölçümleri sıvı kültür örneklerinin 0.45µ membran filtre kağıdından süzülmesi yoluyla gravimetrik olarak yapılmıştır. Kesikli kaplarda büyütülen mikrobiyal kütleden yaş olarak belirli bir miktar tartılmış ve bu kütle adsorpsiyon kaplarına transfer edilmiştir. Adsorpsiyon kaplarına transfer edilen kuru mikrobiyal kütle miktarı ise, aynı miktar yaş

biyokütlede yapılan kuru ağırlık ölçümü ile belirlenmiştir. Metal ölçümleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. *C. versicolor* için Besiyeri Kompozisyonu

Bileşen	Konsantrasyon, g/l
KH ₂ PO ₄	2
MgSO ₄	0.5
CaCl ₂	0.1
NH ₄ Cl	0.12
Dekstroz	30.0
Thiamine	0.001

3.2.1 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları kesikli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, değişik başlangıç metal konsantrasyonları içeren sentetik atıksu örneklerine belirli miktarda biyokütle ilave ederek, farklı biyokütle/metal oranları elde edilmiş ve metal konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir. Deneyler sırasında istenilen sıcaklık ve sallama hızları sabit sıcaklıktaki sallamalı inkübatörler kullanılarak sağlanmıştır. *P. chrysosporium*'un canlı hücreleri ile yapılan çalışmalarda, büyütme aşamasında mikroorganizmalar logaritmik büyüme fazının ortasına ulaştıklarında direk olarak sıvı üreme ortamına metal dozlanmıştır. Bu çalışmalardan mikroorganizmaların metal adsorplaması için gerekli denge süresi ve mikroorganizmaların metal adsorplama hızları belirlenmiştir. Sıcaklık, pH ve sallama hızı gibi işletme değişkenlerinin adsorpsiyon hızına etkilerini belirlemeye yönelik olarak da kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon testleri sırasında ortam sıcaklığı 15, 20, 25, 30, 35° C; sallama hızı 0, 50, 100, 150 ve 200 rpm olarak değiştirilmiştir. Ortam pH'sının etkisi ise 2 - 7 aralığında çalışılmıştır. Taranan pH aralığı, test edilen metale bağlı olarak değişmektedir.

3.3 Adsorpsiyon Dengesi Çalışmaları

Adsorpsiyon dengesi çalışmaları da kinetik çalışmalarında olduğu gibi kesikli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Farklı metal/biyokütle oranlarına sahip sentetik atıksu içeren kesikli

Örnekler değişik sıcaklıklardaki sallamalı inkübatörlerde, kinetik çalışmalarda belirlenen enge süreleri için inkübe edilmiş ve bu süre sonunda kesikli kaplardan alınan örnekler metal analizine tabi tutulmuşlardır. Metal analizleri için örnekler santrifüj edilmiş ve üstte kalan berrak su ile altta toplanan biyokütle ayrı ayrı metal analizine tabi tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen veriler adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

3.4 Biyokütle Ön-işlemleri

Ön-işlem teknikleri 41 saatlik ve 7 günlük *P. chrysosporium*'un aktif olmayan hücreleri üzerinde uygulanmıştır. Bu deneylerde iki tip ön-işlem tekniği kullanılmıştır: asit (yüzeydeki yabancı maddelerin temizlenmesi ve hücre duvarında yeni adsorpsiyon yüzeylerinin açılması) ve alkali (yüzeydeki negatif yükün arttırılması) uygulaması. Asit uygulaması için seyreltik perklorik asit (5×10^{-3} M $HClO_4$), alkali uygulaması için de 0.1 M NaOH kullanılmıştır. Asit uygulaması sırasında, üreme ortamından ayrılan funguslar değişik zaman süreleri için asitle yıkanmıştır (Huang ve diğ., 1990). Alkali uygulamasında ise funguslar 1 saat 0.1 M NaOH içerisinde bekletilmiştir ve bu süre sonunda deiyonize saf su ile nötral pH'ya ulaşıncaya kadar yıkanmıştır (Luef ve diğ., 1991). Her iki ön-işlemden sonra funguslar filtrasyon ile çözeltilerden ayrılmış ve adsorpsiyon deneyleri için Pb çözeltilerinin içine bırakılmıştır.

3.5 Metaller

Çalışmanın ilk aşamasında *P. chrysosporium* ve *C. versicolor*'un adsorpsiyon sırasındaki metal seçiciliğini araştırmak amacıyla Cu, Cr, Cd, Pb ve Ni metalleri ile çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra Ni ve Pb ile detaylı çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan metal tuzları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Biyosorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Metal Tuzları

Metal	Metal Tuzu
Cu	CuSO ₄
Cr	Cr(NO ₃) ₃
Cd	CdCl ₂
Pb	Pb(NO ₃) ₂
Ni	NiCl ₂

BULGULAR

4.1 *P. chryso sporium* ile Elde Edilen Bulgular

Aşağıdaki bölümlerde *P. chryso sporium*'un büyüme eğrisinin durgun fazındaki hücreleri ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

4.1.1 *Phanerochaete chryso sporium*'un Durgun Fazdaki Hücreleri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Bulgular

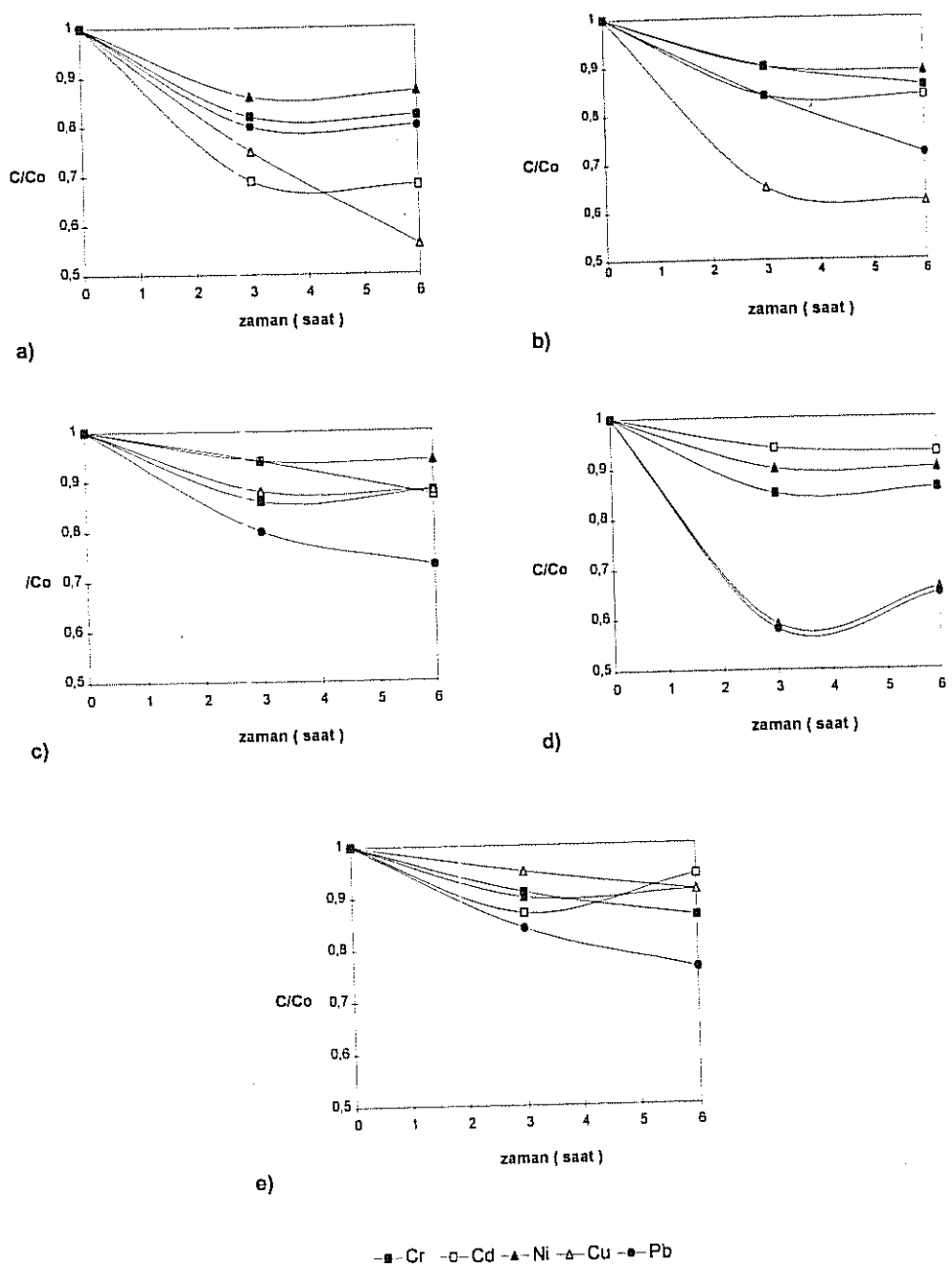
Aşağıdaki bölümlerde *P. chryso sporium*'un durgun fazdaki hücreleri ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

4.1.1.1 *P. chryso sporium*'un Çeşitli Ağır Metalleri Adsorplama Etkinliğinin Karşılaştırması

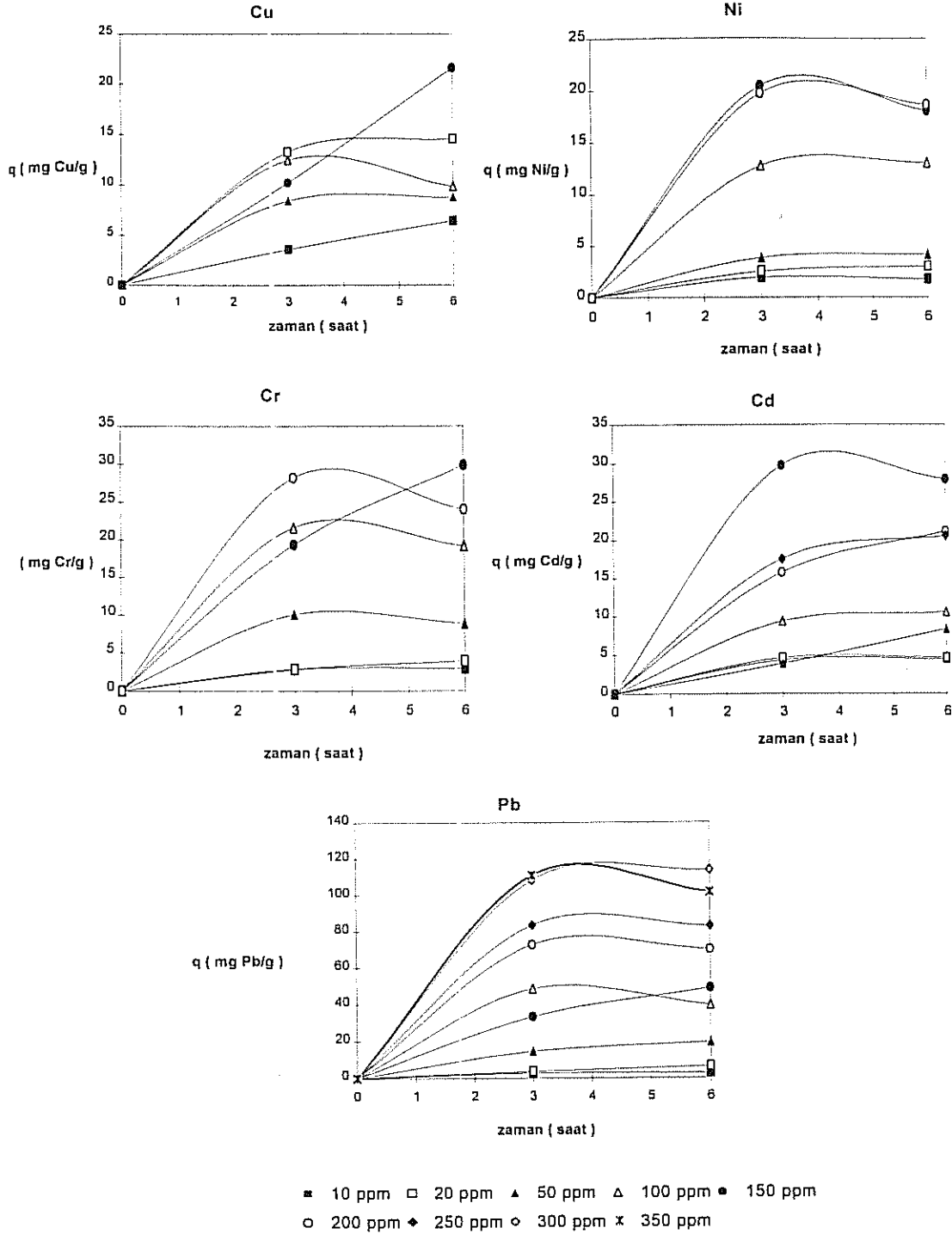
P. chryso sporium ile metallerin ortamdaki uzaklaştırılması konusunda ön çalışma olarak Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi farklı metallerin adsorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi zamana bağlı değişimi incelenmiş ve *Phanerochaete chryso sporium* hücreleri tarafından biriktirilen metal miktarı tespit edilmiştir. Farklı başlangıç metal iyon konsantrasyonlarındaki biyosorpsiyon kinetiği çalışmalarının sonuçları Şekil 4.1' de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi metal adsorpsiyon hızı farklı metallerle farklılık göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon hızı Pb(II) ile, en düşük adsorpsiyon hızı ise Ni(II) ve Cu(II) ile elde edilmiştir. Pb(II)'nin adsorpsiyon hızı artan başlangıç metal iyon konsantrasyonu ile artış gösterirken Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyon hızı tersi bir eğilim göstermektedir. Diğer taraftan Cr(III) ve Ni(II) adsorpsiyon hızlarının, başlangıç metal iyon konsantrasyonuna bağımlı olmadığı görülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitelerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Pb(II) artımında biyosorpsiyon, artan başlangıç Pb(II) konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Cr(III), Cd(II) ve Ni(II) adsorptif kapasiteleri de artan başlangıç metal iyon konsantrasyonu ile artmakla birlikte yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında kısmi

eri bırakım gözlemlendi. Kısmi geri bırakım daha önceki bir çalışmada vurgulanmıştır (Pighi ve diğ., 1989).



Şekil 4.1. *Phanerochaete chrysosporium*'un durgun fazdaki hücreleri tarafından ağır metal tutunumunun değişik başlangıç metal konsantrasyonlarında zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm.



Şekil 4.2. Test edilen metallerin değişik başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanma kapasitelerinin zamana bağlı değişimi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.5-6.5$, 150 rpm)

32 farklı mantar çeşidi ile yapılan çalışmada bu mantar türlerinin çeşitli metal iyonlarını biriktirme özellikleri test edilmiştir. Ag^+ metalinin selektif olarak biriktirildiği gözlenmiştir. Cu(II) , Cd(II) , Ni(II) ve Pb(II) gibi iki değerlikli iyonlarda kısmi geri bırakım gözlenmesine rağmen tek değerlikli Ag^+ iyonu organizmaya bağlı olarak

lmıştır. Adı geçen araştırmacıların hipotezine göre metal stresi, metallerle kompleks apma özelliğine sahip organik asit üretimiyle sonuçlanan fermentasyonu arttırmaktadır Hoffmann ve diğ., 1976). Şekil 4.2'den elde edilen diğer bir önemli sonuç ise bütün etaller için dengeye 3 saatte ulaşıldığıdır.

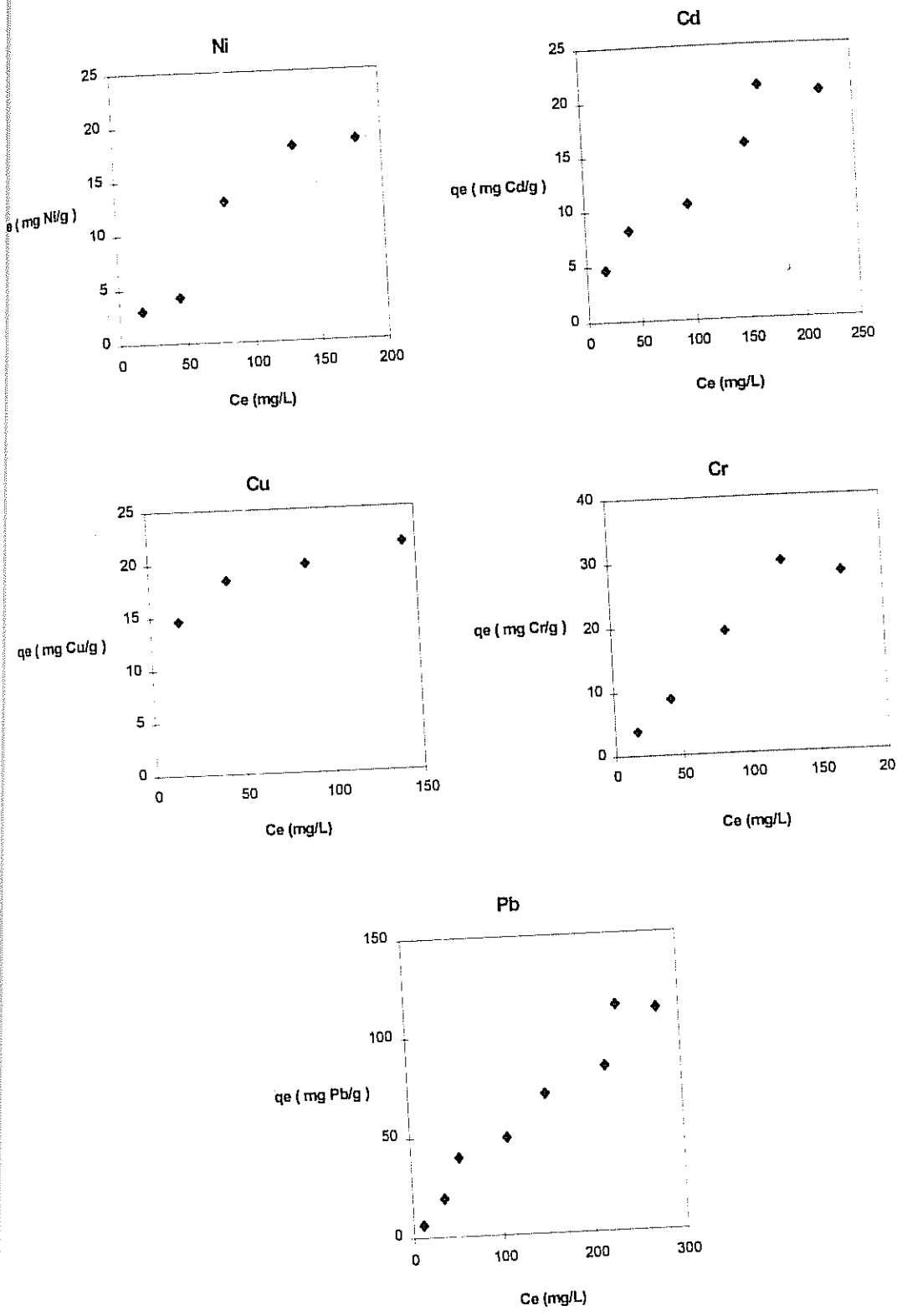
er metal için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.3'te verilmektedir. Şekil 4.3'te *Phanerochaete chrysosporium*' un Pb(II) seçiciliği açıkça görülmektedir. Cu (II) iyosorpsiyonu dengeye düşük metal konsantrasyonlarında ulaşmaktadır. Sonuçlara göre *Phanerochaete chrysosporium*'un değişik metalleri adsorplama kabiliyeti şu şekilde değişmektedir : Pb(II) > Cr (III) > Cu (II) = Cd (II) > Ni (II). Adsorptif kapasite sıralaması kullanılan biyokütle türüne göre oldukça spesifiktir. Örneğin, bu sıralama *Streptomyces noursei* ile yapılan bir çalışmada şu şekildedir: Ag (I) > Cr (III) > Pb(II) > Cu (II) >> Zn (II) > Cd (II) > Co (II) > Ni(II). Bu sonuca göre Ni, Cd, Co ve Zn bağlanması çok etkin değildir ve pratik kullanım için uygun bulunmamıştır (Mattuschka ve Straube, 1993). Nakajima ve Sakaguchi (1986)'ye göre Zn, Mn, Co, Ni ve Cd'dan farklı olarak Pb, Cu, U ve Hg aktinomisitler tarafından daha iyi biriktirilmektedir. 30°C'de ve 1 saatlik temas için sorpsiyon kapasiteleri şu şekilde verilmiştir: Cr (III), 10.6; Pb(II), 36.5; Cu (II), 9.0; Cd (II), 3.4; ve Ni(II), 0.8 mg/g kuru ağırlık. Bu sıralama bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sıralamayla benzerlik göstermekle birlikte elde edilen adsorptif kapasite değerleri sözü edilen çalışmanın sonuçlarından yüksektir. Pighi ve diğ. (1989) *Penicillium chrysogenum* hücreleri ile yaptıkları çalışmada adsorptif kapasite sıralamasını şu şekilde bulmuşlardır: Ag (I) > Cu (II) > Pb(II) > Ni(II) > Cd (II). Ölü *Ascophyllum nodosum* ile yapılan bir başka çalışmada ise 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip, pH' ı 5 olan solüsyondan metal alımı şu şekilde sıralanmıştır: U (VI) > Cu (II) > Cr (III) > Pb(II) > Zn (II) > Co (III) > Ni(II) > Ca (II) (Kuyucak ve Volesky, 1988). Bu sonuçlara göre Ni(II) biyosorpsiyonu biyokütle türünün farklılığına rağmen oldukça düşük kalmıştır.

Bu çalışmada elde edilen arıtım yüzdeleri Tablo 4.1'de verilmektedir. En yüksek arıtım Pb(II) ile elde edilmiş ve başlangıç metal konsantrasyonuna bağımlı kalmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık diğer bütün metaller için arıtım artan metal iyon konsantrasyonu ile azalmaktadır. Birçok yosun türü metal bağlanması yönünden -

çelenmiştir. Chan ve diğ. (1991) *Chlorella pyrenoidosa* ve *Chlorella* HKBC-C3'u Cu(II) ve Ni(II) arıtımında biyosorbent olarak kullanmış ve Cu(II)' in her iki organizma tarafından benzer hızla arıtıldığı (>68% arıtım 72 saat için) gözlenmiştir. Ni(II) de bu iki organizma tarafından yaklaşık aynı hızla arıtılmış (<20% arıtım 72 saatte) fakat Cu(II) arıtımından düşük bir sonuç elde edilmiştir. Mattuschka ve Straube (1993) tarafından *Saccharomyces noursei* ile yapılan bir başka çalışmada 1 mmol/dm³ başlangıç metal iyon konsantrasyonu ile şu arıtım yüzdeleri elde edilmiştir: Cr (III), 72; Pb(II), 62; Cu (II), 49; Cd (II), 10 ve Ni(II), 5. Aksu ve diğ. (1992) Cu (II) adsorpsiyonu için bir yeşil yosun türü olan *Chlorella vulgaris* ve aktif çamur bakterisi olan *Zooglea ramigera* ile yaptıkları çalışmada *Chlorella vulgaris* ile düşük başlangıç konsantrasyonlarında yüksek arıtım yüzdesi elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* ile Cd (II) arıtımı diğer ağır metallerle karşılaştırılmış ve adı geçen mikroorganizmanın metalleri adsorplama kapasitelerinin şu şekilde sıralandığı görülmüştür : Cu (II) > Cd (II) ~ Pb(II) ~ Zn (II) > Co (II) (Huang ve diğ., 1988).

Tablo 4.1. Değişik metallerle farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen arıtım yüzdeleri

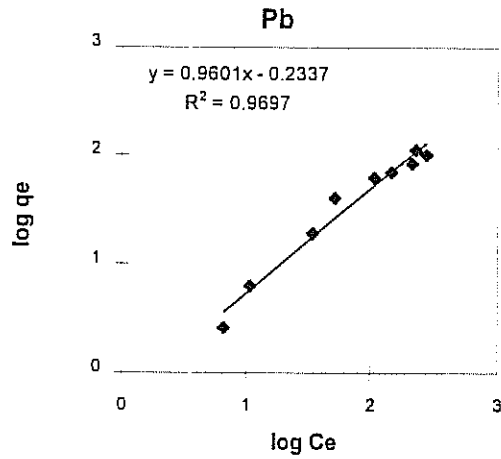
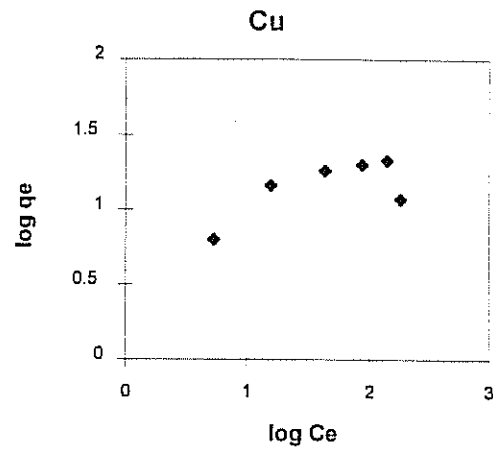
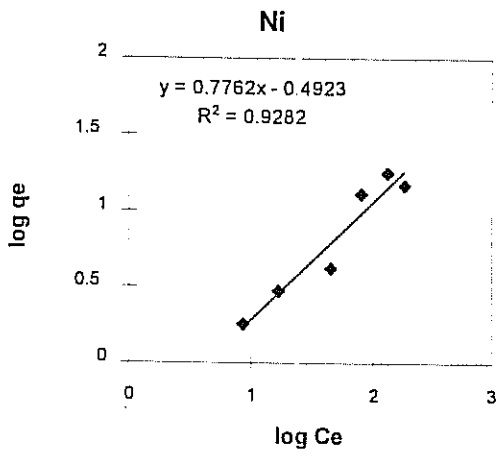
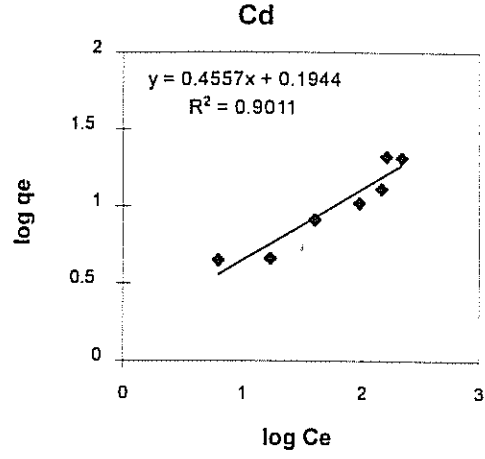
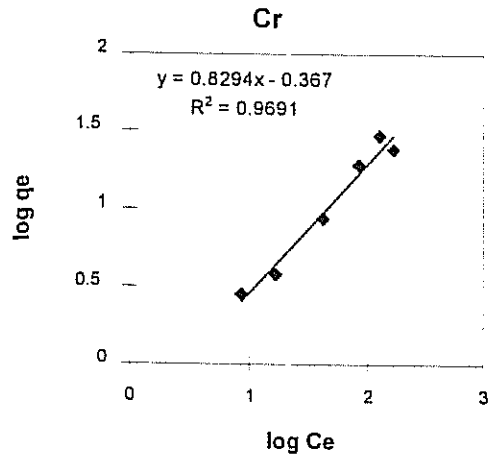
Co, mg/L	Arıtım, %				
	Cr (III)	Ni(II)	Cd (II)	Cu (II)	Pb(II)
10	17.97	12.24	15.34	43.73	20.71
20	13.52	10.69	12.13	38.27	27.40
50	12.20	5.84	6.86	11.89	26.81
100	13.18	9.68	5.42	6.92	33.13
150	13.60	8.24	7.92	9.14	23.61
200	8.62	6.40	5.86		20.23
250					24.64
300					19.68



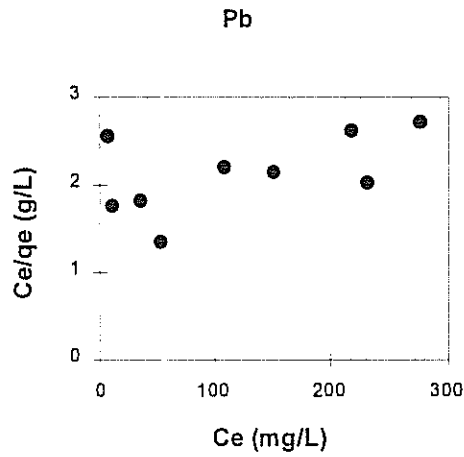
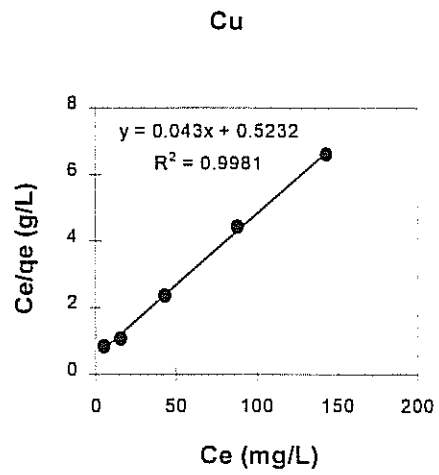
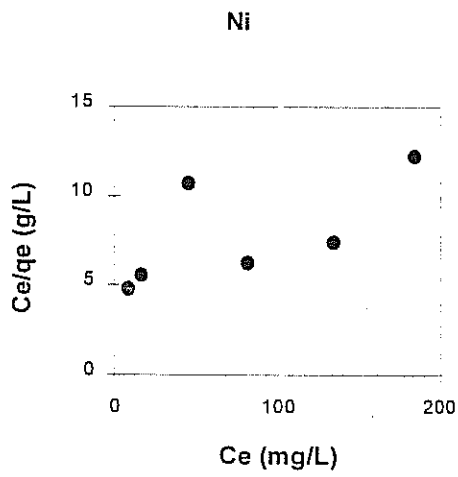
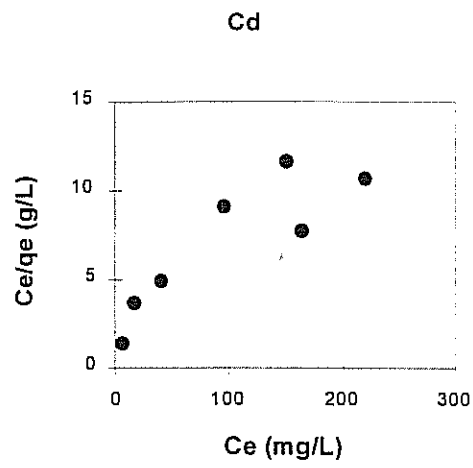
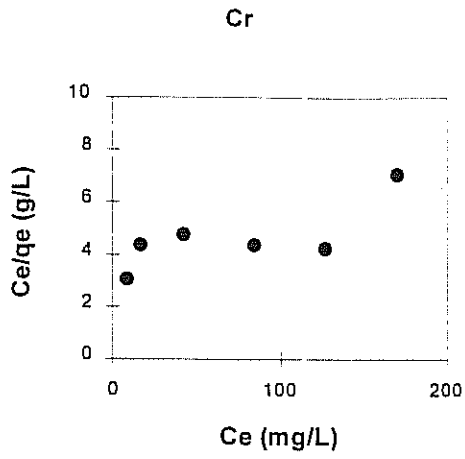
Şekil 4.3. Değişik metaller için adsorpsiyon izotermi (T = 25°C, pH = 5.5-6.5, 150 rpm).

Bu çalışmada elde edilen biyosorpsiyon denge verilerinin adsorpsiyon modellerine uygunluğu Şekil 4.4 ve 4.5'te incelenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, *Phanerochaete chrysosporium* tarafından Cr (III), Cd (II), Ni(II) ve Pb(II) sorpsiyonları Freundlich modeline uygunluk gösterirken Cu (II) biyosorpsiyonu Langmuir modeline uygunluk göstermiştir.

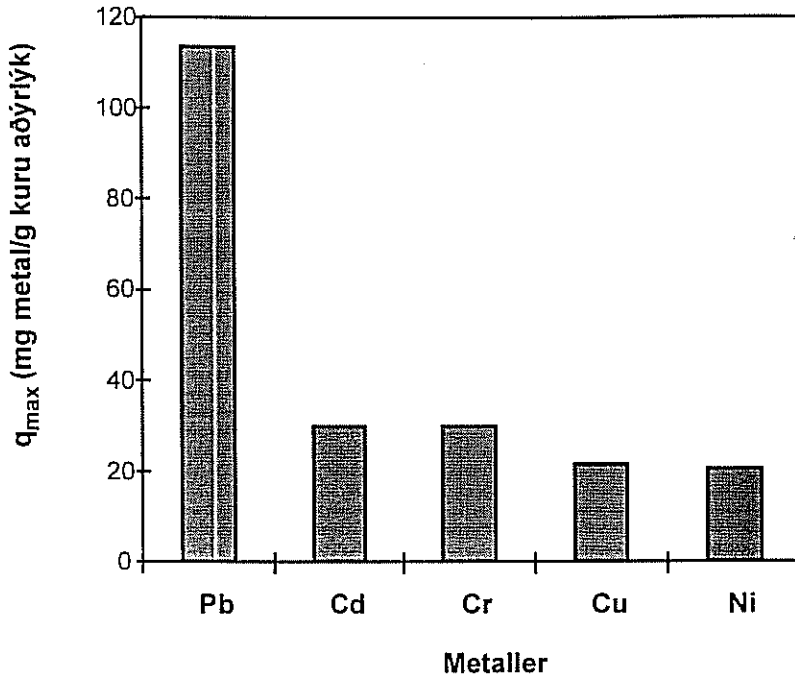
Şekil 4.6 ve Tablo 4.2'de q_{max} değerleri ile metallerin iyonik yarıçapları verilmektedir. q_{max} değerlerinin sıralaması $Pb(II) > Cr(III) = Cd(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklindedir. Adı geçen metallerin iyonik yarıçapları da şu şekilde sıralanmaktadır: $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cr(III)$. Bu sonuçlara göre Cr (III) dışında q_{max} ve iyonik yarıçap arasında bir korrelasyon vardır. Aynı şekilde, Tobin ve diğ. (1984)'nin yaptıkları bir çalışmada Cr (III) beklenenden daha büyük miktarda adsorbe edilmiştir. Cotton ve Wilkinson (1966)'a göre Cr (III) sıvı ortamlarda oksijen-anyonlarla kompleks yapılar oluşturmaktadır. Bu kompleks yapıların gerçek yükü 3'den küçüktür ve gerçek yarıçapı Cr (III) iyonundan oldukça büyüktür. Aynı çalışmada *Rhizopus arrhizus* ile yapılan deneylerde, 15 elementten 10'unda q_{max} değerleri ile iyonik yarıçap arasında korrelasyon gözlenmiştir. Bu bulguların aksine Pighi ve diğ. (1989) 32 mantar türünü kullanarak yaptıkları çalışmada bu iki olgu arasında bir bağıntı bulamamışlardır. Elde ettikleri q_{max} değerleri şu şekildedir: Cu (II), 10.3; Pb(II), 62.7; Ni(II), 5.1; Cd (II), 5.6 mg/g. *Phanerochaete chrysosporium* ile elde ettiğimiz değerler bu değerlerden daha yüksektir. Aynı zamanda Ni(II) için elde edilen q_{max} değeri diğer sonuçlarla karşılaştırıldığında bizim sonucumuzun daha yüksek olduğu görülmüştür. Wang ve Wood (1984) *Scenedesmus* hücrelerini nikel adsorpsiyonunda kullanarak maksimum bağlanma kapasitesini 6.12×10^{-5} g/g kuru ağırlık olarak bulurken Corder ve Reeves (1994) otoklavda öldürülmüş *Nostoc* hücreleri ile 0.009 olarak bulmuştur.



Şekil 4.4. Değişik metaller için Freundlich adsorpsiyon izotermeleri
($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.5\text{-}6.5$, 150 rpm)



Şekil 4.5. Değişik metaller için Langmuir adsorpsiyon izotermi (T = 35°C, pH = 5.5-6.5, 150 rpm).



Şekil 4.6. *P. chrysosporium*'un maksimum biyosorptif kapasitesi
(T = 35°C, pH = 5.5-6.5, 150 rpm).

Vymazal (1990)'ın incelemesine göre *Cladophora glomerata* hücrelerinin adsorpsiyon kapasite sonuçları: Cr (III), 168; Pb(II), 159.1; Cu (II), 149.7; Zn (II), 126.1; Cd (II), 119.1; Ni(II), 96.4 ve Co (II), 86.9 µg/g. şeklindedir. Bu sıralama bizim sıralamamızla benzerlik gösterse de *P. chrysosporium* kullanılarak beş metalle elde edilen değerler daha yüksektir.

Tablo 4.2. Maksimum biyosorptif kapasiteler ve metallerin iyonik yarıçapları

Metal	q _{max} (mg metal/g kuru ağı.)	iyonik yarıçap (Å°)
Pb(II)	113.7	1.20
Cd (II)	29.7	0.97
Cr (III)	29.8	0.63
Cu (II)	21.5	0.72
Ni(II)	20.4	0.69

Tablo 2.1'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında Pb(II) adsorpsiyon kapasite değerimiz çok yüksek bir değer sayılamaz (113 mg/g). Literatürde bundan yüksek ve düşük sonuçlara rastlanmaktadır. Örneğin *Absidia orchidis* 351 mg/g (Holan ve Volesky, 1995), *Rhizopus nigricans* için 166 mg/g. (Bierley ve diğ., 1986), *Bacillus subtilis* için 601 mg/g ve 189 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Bu sonuçların yanısıra başka çalışmalarda daha düşük değerlerde elde edildiği olmuştur. Örneğin Tobin ve diğ. (1984) tarafından *Rhizopus arrhizus* ile adsorptif kapasitesi 91 mg/g olarak bulunmuşken Fourest ve Roux (1992) 55 mg/g olarak bulunmuştur.

Chrysosporium'un Cu (II) adsorplama kapasitesi 20 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürde en yüksek Cu (II) adsorptif kapasitesi *Bacillus subtilis* ile 152 mg/g olarak elde edilmiştir (Beveridge, 1986; Brierley ve diğ., 1986; Brierley ve Brierley, 1993). Maya türleri bu konuda mantar türlerinden daha iyi sonuç vermiştir. *Candida tropicalis*, *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia guilliermondii* gibi maya türleri ile yapılan çalışmalarda elde edilmiş Cu (II) adsorptif kapasite değerleri şunlardır: 80, 17 - 40 ve 11 mg/g (Mattuschka ve diğ., 1993; Volesky ve May-Philips, 1995; Mattuschka ve diğ., 1993). Townsley ve diğ. (1986) çalışmasına göre *Penicillium spinulosum*, *Aspergillus niger* ve *Trichoderma viride* gibi mantar türleri ile yaptıkları araştırmada metal bağlanma kapasitesi değerlerini 0.4 ve 2 mg/g arasında bulmuşlardır.

Holan ve diğ. (1993) *Ascopyllum nodosum* ve *Sargassum natans* ile 215 ve 135 mg/g gibi Cd(II) bağlanmasında iyi sonuçlar elde etmişlerdir. *Candida tropicalis* ve *Saccharomyces cerevisiae* gibi maya hücreleri biyosorbent olarak kullanılarak 60 mg/g ve 20-40 mg/g gibi adsorptif kapasite değerlerine ulaşılmıştır (Mattuschka ve diğ., 1993; Volesky ve diğ., 1993). Cd (II) adsorpsiyonunda mantar türleri yosun ve mayalardan daha düşük sonuçlar vermiştir. Örneğin, Holan ve Volesky (1995) ve Niu ve diğ. (1993) *Penicillium chrysogenum* hücrelerini biyosorbent olarak kullanarak 56 ve 11 mg/g gibi adsorptif kapasite değerleri elde etmişlerdir. Aynı zamanda *Rhizopus arrhizus* ile 30 ve 27 mg/g değerlerine ulaşılmıştır (Tobin ve diğ., 1984; Fourest ve Roux, 1992). *Rhizopus nigricans* ve *Penicillium spinulosum* ile Holan ve Volesky (1995) 19 mg/g ve Townsley ve diğ. (1986) 0.4 mg/g gibi sonuçlar elde etmişlerdir. Literatürdeki değerlerle

laştırıldığında *P. chryso sporium* ile elde ettiğimiz Cd (II) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmadığı görülmektedir.

(II) adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek kapasite *Bacillus* ile 118 mg/g olarak elde edilmiştir (Brierley ve Brierley, 1993). Fakat başka bakteri türleri olan *Streptomyces* *tersei* ve *Candida tropicalis* 1.8 and 4.6 mg/g gibi düşük adsorptif kapasite değerlerine sahiptirler (Mattuschka ve diğ., 1993). Bir başka çalışmada ise *Rhizopus arrhizus*'un (II) adsorplama kapasitesi 31 mg/g olarak elde edilmiştir (Tobin ve diğ., 1984). *P. chryso sporium* Cr (III) adsorptif kapasitesi *R. arrhizus*'un adsorptif kapasite değerine eşittir.

(II) bağlanma kapasitesi Holan ve Volesky (1994) tarafından *Sargassum natans* için 44 mg/g olarak bulunmuştur. *Rhizopus nigricans*, *Absidia orchidis*, *Rhizopus arrhizus* ve *Candida tropicalis* ile elde edilen adsorptif kapasite değerleri şu şekilde sıralanabilir: 5, 16 ve 20 mg/g (Holan ve Volesky, 1995; Fourest ve Roux, 1992; Mattuschka ve diğ., 1993). *P. chryso sporium* için elde ettiğimiz Ni(II) bağlanma kapasitesi literatürdeki değerlerden yüksek değildir.

Yukarıda belirtilen çalışmalar, ortam sıcaklığı, pH, sallama hızı ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi değişik işletme koşullarında gerçekleştirildiğinden, mikroorganizma türüne göre adsorptif kapasitedeki farklılıkları belirlememiz oldukça güçtür. Bu nedenle önceden yapılmış çalışmalarla bizim çalışmamızı karşılaştırmak hayli zor olmaktadır.

P. chryso sporium ile yapılan çalışmalarda, Pb(II) ile en iyi arıtım elde edilirken Ni(II) ile en düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu nedenle, daha detaylı adsorpsiyon çalışmaları için bu iki metal seçilmiştir. Literatür taraması sırasında Ni(II) adsorpsiyon kapasitesinin oldukça düşük olduğu görülmüş, bazı parametreleri değiştirerek kapasiteyi arttırmak amacıyla detaylı araştırmalar yapılmıştır.

4.1.1.2 Kurşun Biyosorpsiyonu

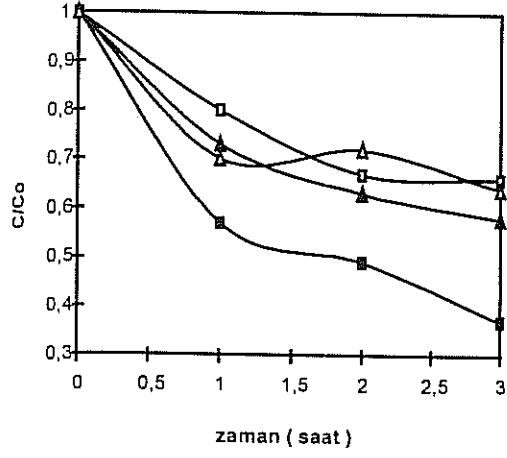
Bu bölümde *P. chryso sporium*'un durgun fazdaki hücreleriyle elde edilen Pb(II) adsorpsiyon sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır.

1.1.2.1 Temas Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

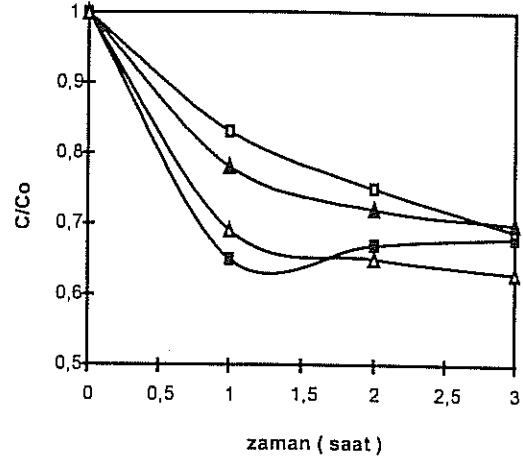
chryso sporium'un Pb(II) biyosorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çeşitli metallerle ilgili genel bir bilgi edinmek için numuneler 0, 3 ve 6. saatte alınmıştır. (Şekil 4.1 ve 4.2). Bu deneylerden elde edilen genel sonuç maksimum adsorpsiyon kapasitesine 3 saatte ulaşıldığıdır. Bu nedenle Pb(II) için temas süresi maksimum 3 saat olarak belirlenmiştir. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda (10, 20, 50 ppm) maksimum kapasiteye ulaşmak için 2 saat gerekirken yüksek konsantrasyonlar için 1 saatin yeterli olduğu görülmüştür.

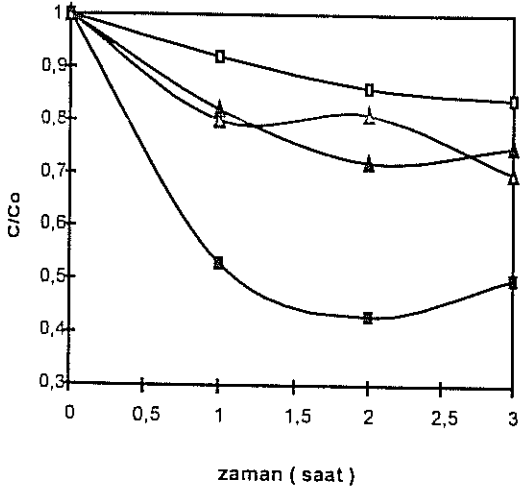
Şekil 4.7 ve 4.8'de de görüldüğü gibi, düşük başlangıç konsantrasyonlarında maksimum adsorptif kapasite 20°C'de elde edilmiş, diğer taraftan yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında maksimum değerlere 35°C'de ulaşılmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi ile sıcaklık arasında bir bağıntı bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Holan ve Volesky (1994)'nin yosunlarla yaptığı çalışmasına göre Pb(II) sorpsiyonu 4°C ile 55°C arasında az miktarda artma göstermiştir. Bununla birlikte *Cholerella vulgaris* ile 15°C, 25°C ve 35°C'de gerçekleştirilen çalışmalarda Pb(II) biyosorpsiyonun yüksek sıcaklıkta daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır (Aksu ve Kutsal, 1991).



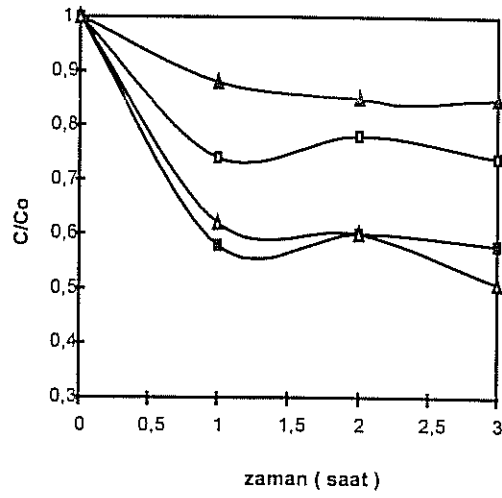
a)



b)

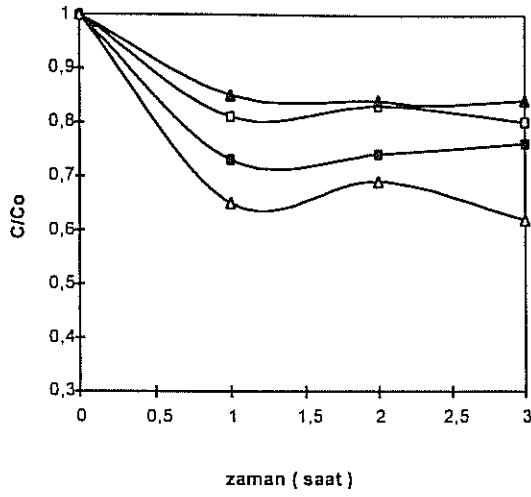


c)

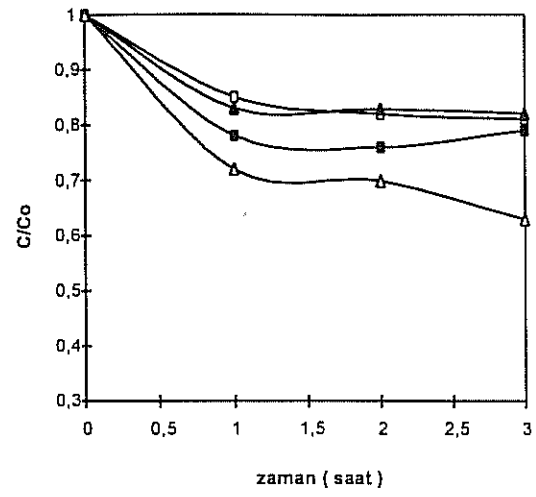


d)

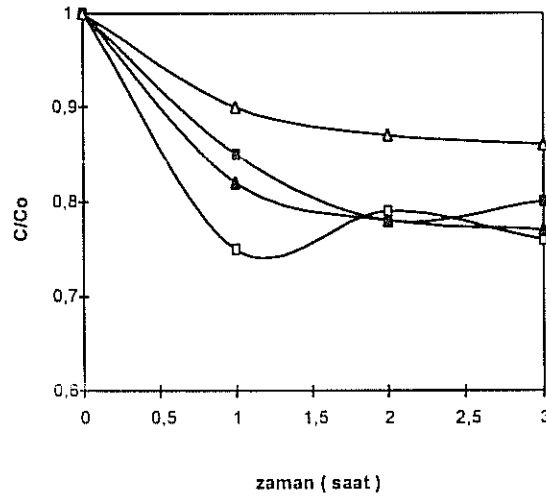
Şekil 4.7. *P. chrysosporium* tarafından Pb(II) artımının değişik başlangıç metal konsantrasyonları ve sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi a) 15 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm f) 200 ppm g) 250 ppm.



e)



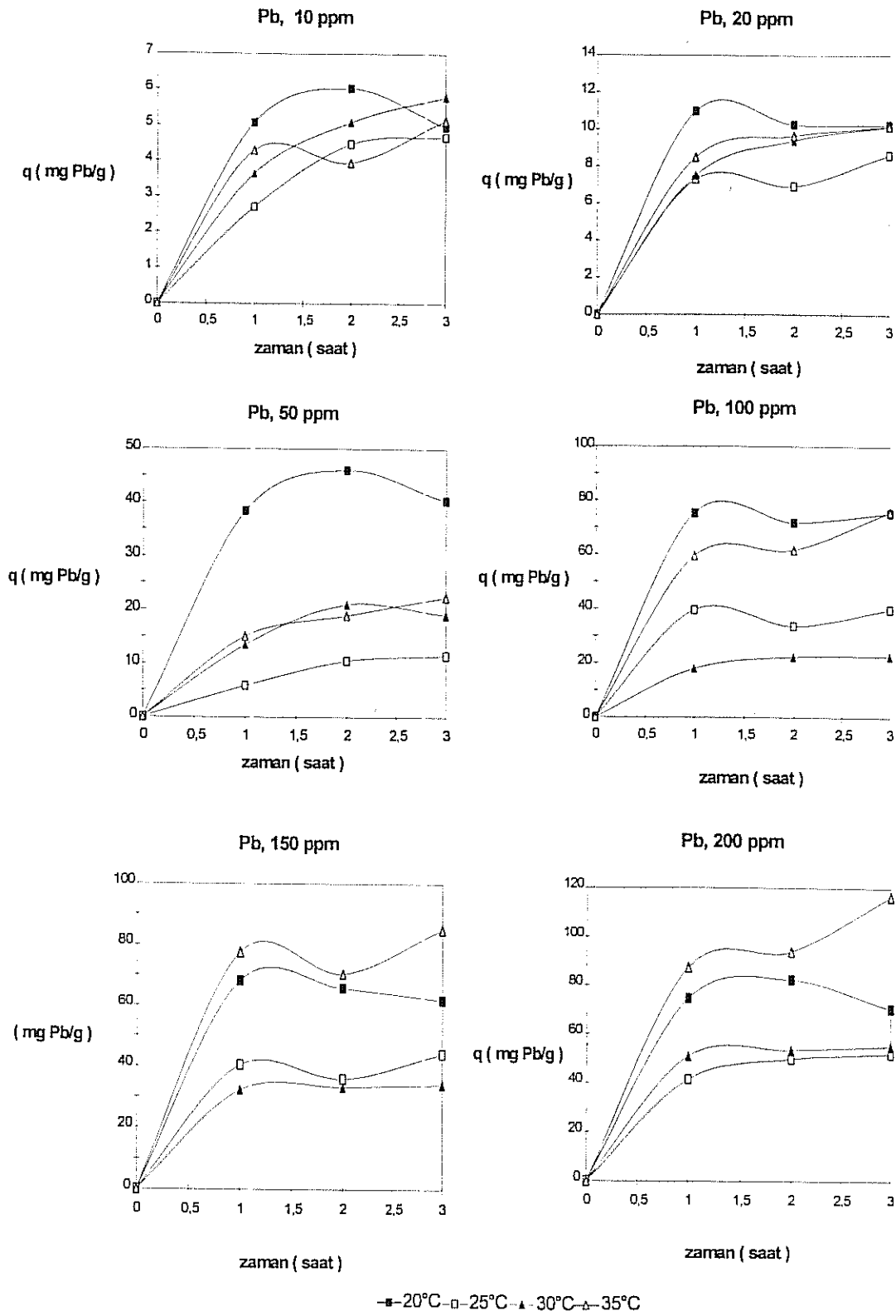
f)



g)

■ 20°C □ 25°C ▲ 30°C ▴ 35°C

Şekil 4.7. Devam *P. chrysosporium* tarafından Pb(II) artırımının değişik başlangıç metal konsantrasyonları ve sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi a) 15 ppm b) 20ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm f) 200 ppm g) 250 ppm.



Şekil 4.8. *P. chrysosporium*'un Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin değişik başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi

1.2.2 Pb(II) Denge Çalışması-Biyosorpsiyon İzotermi

chryso sporium ile 20°C, 25°C, 30°C, ve 35°C'de elde edilen biyosorpsiyon izotermi ilgili Freundlich ve Langmuir model uygunlukları Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonları artarken hücre duvarındaki ligandlara bağlanan Pb(II) iyon miktarı da ligandlar doygun hale gelene kadar artmaktadır (Mullen diğ., 1989). Bütün izoterm verileri Freundlich modeli ile uygunluk gösterdiği halde Langmuir modeline uymamaktadır. Freundlich izoterm parametreleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

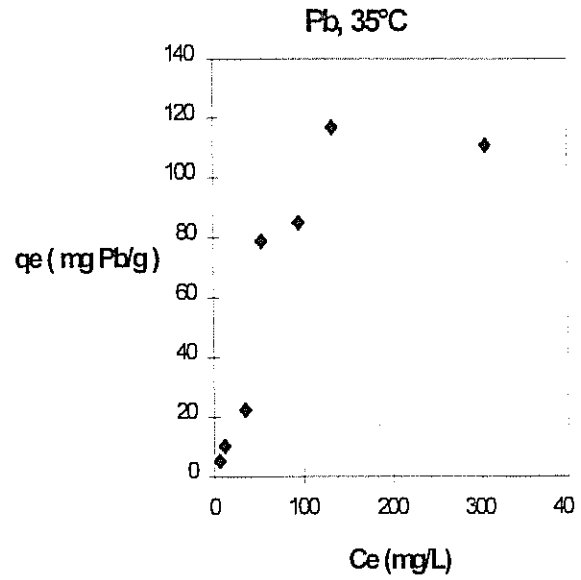
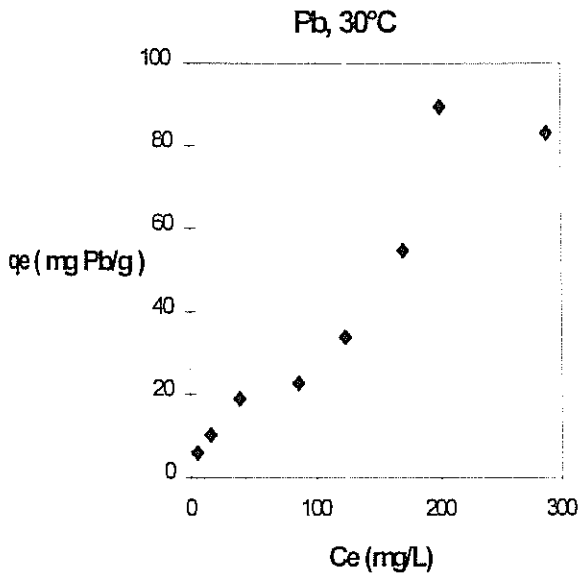
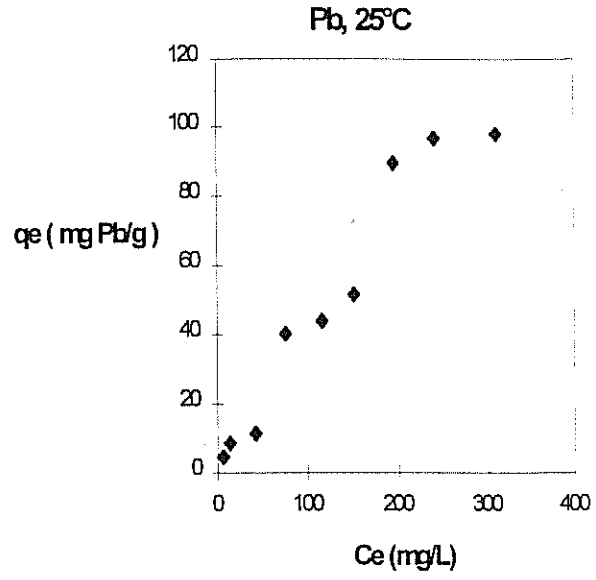
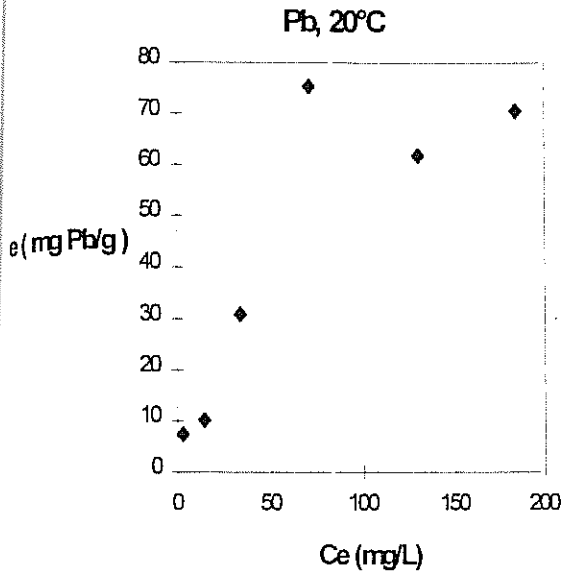
Tablo 4.3. Değişik sıcaklıklarda Pb(II) biyosorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm parametreleri

T (°C)	R ₂	log K	K	1/n
20	0.89	0.50	3.16	0.62
25	0.95	-0.03	0.93	0.82
30	0.93	0.20	1.58	0.68
35	0.90	0.09	1.23	0.88

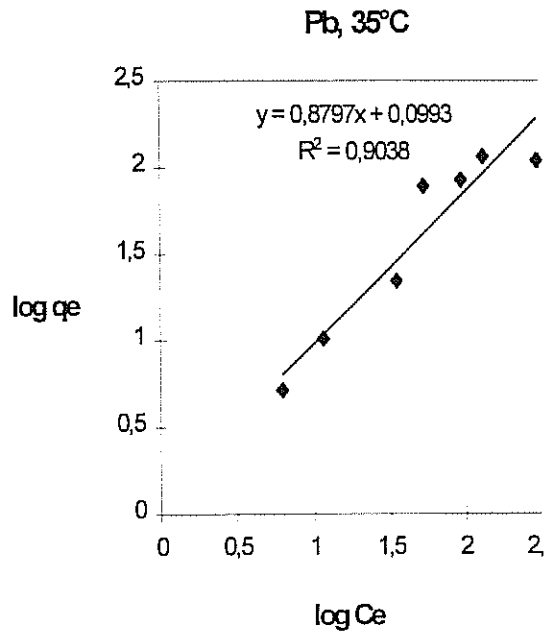
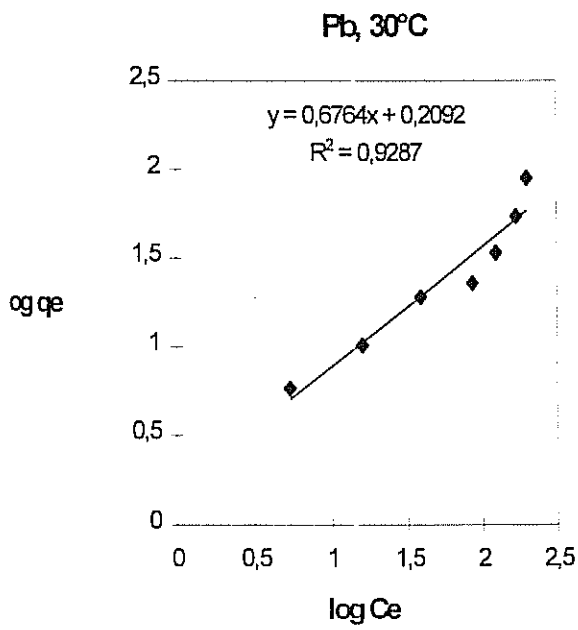
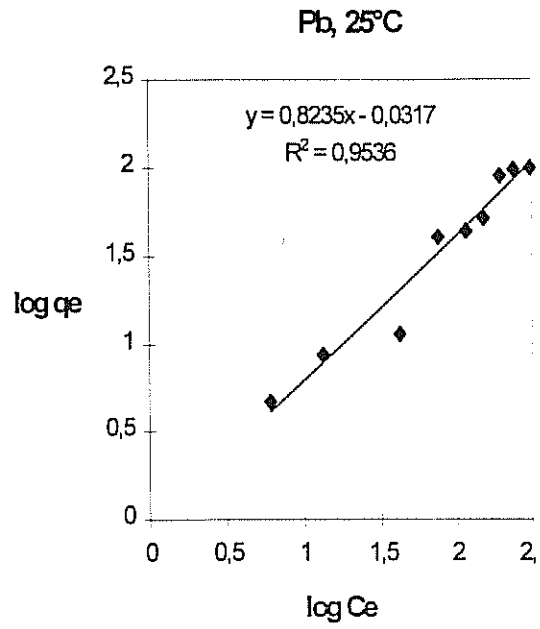
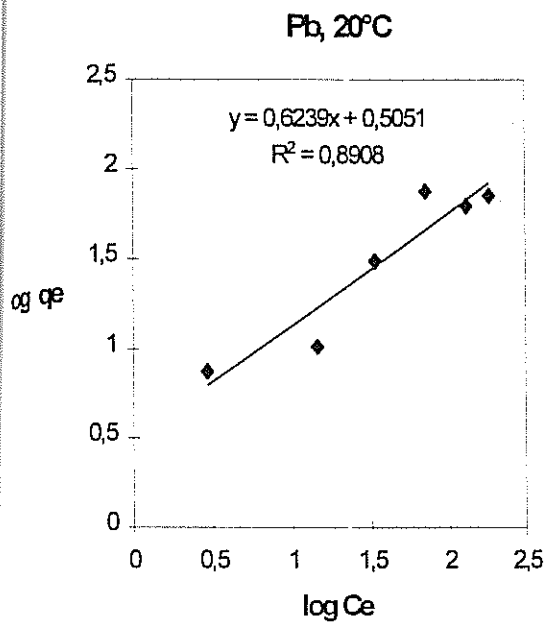
Tablo 4.3'de görüldüğü üzere R₂ değerleri oldukça yüksektir ve bu da deneysel verilerin Freundlich izotermine iyi uyduğunu göstermektedir. 1/n değerleri 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C'de birbirine yakındır ve 0.62 ile 0.88 arasında değişmektedir. Bu da adsorpsiyon mekanizmasının bütün sıcaklıklarda benzer olduğu sunucuna varmamıza neden olmuştur. Maksimum 1/n değeri 35°C'de 0.88 olarak ve maksimum Pb(II) adsorplama kapasitesi de 116.6 mg/g olarak yine 35°C'de elde edilmiştir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. Değişik sıcaklıklarda elde edilen maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasiteleri

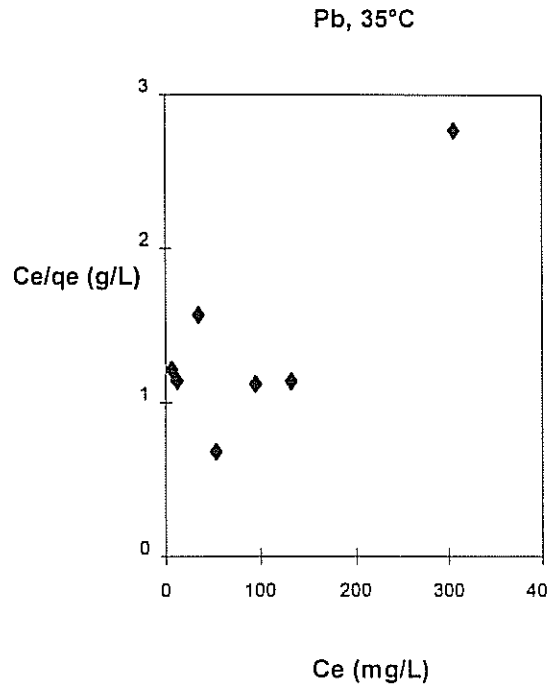
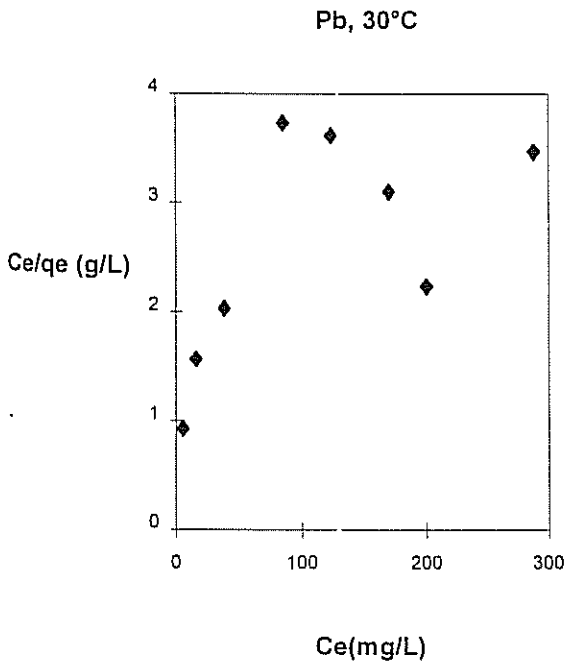
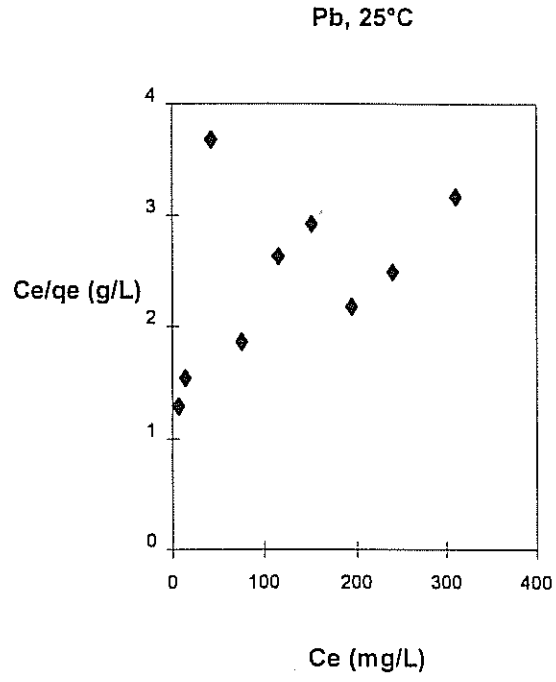
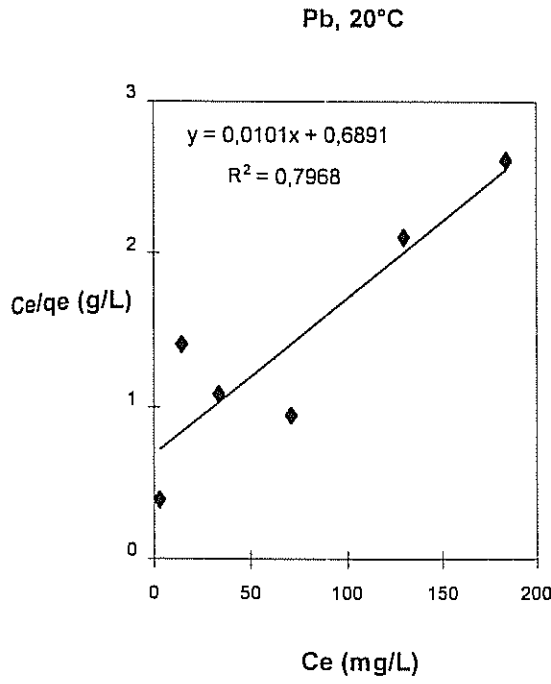
T (°C)	q _{max} (mg metal / g kuru ağı.)
20	75.24
25	98.10
30	89.40
35	116.61



Şekil 4.9. Değişik sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyon izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).



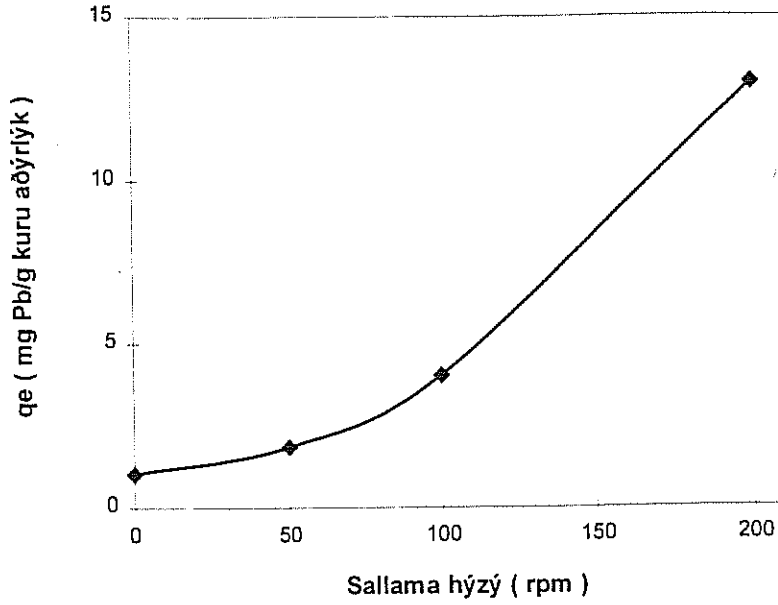
Şekil 4.10 . Değişik sıcaklıklarda Pb(II) Freundlich izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).



Şekil 4.11. Değişik sıcaklıklarda Pb(II) Langmuir izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).

4.1.1.2.3 Sallama Hızının Etkisi

Sallama hızının etkisini incelemek için 20 mg/L başlangıç Pb(II) iyon konsantrasyonu ile 25°C'de 0 ile 200 rpm arasında değişen sallama hızlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12 ve 4.13). Biyosorpsiyon kapasitesi artan sallama hızına bağlı olarak artış göstermiş ve 200 rpm optimum sallama hızı olarak belirlenmiştir.

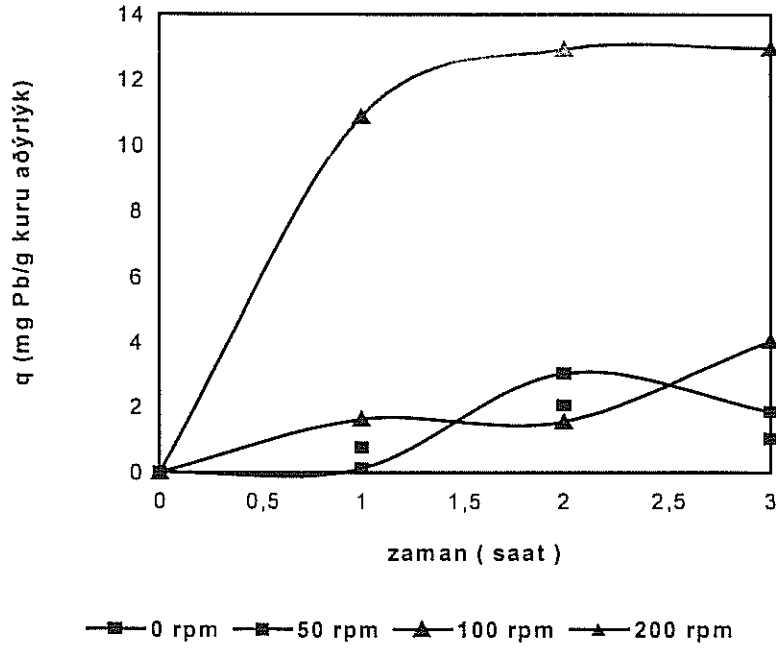
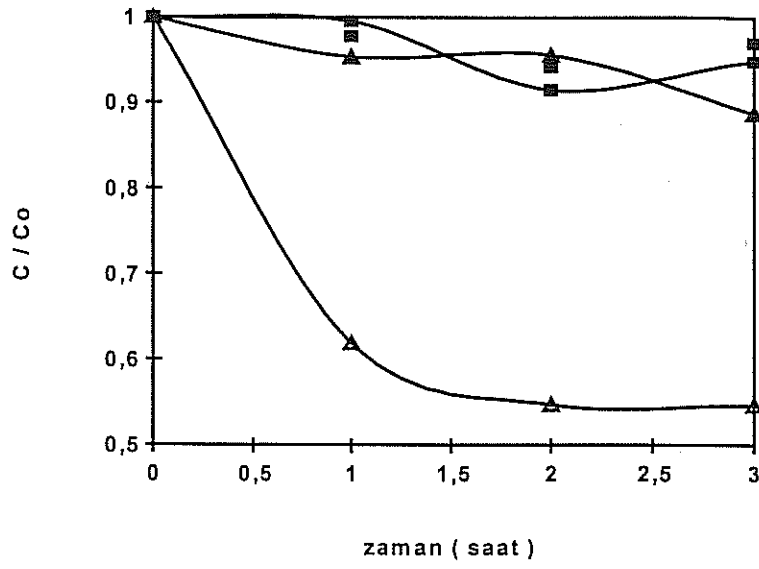


Şekil 4.12. Pb(II) denge biyosorpsiyon kapasitesinin sallama hızına bağlı değişimi
($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.3$).

4.1.1.2.4 Başlangıç Pb(II) Konsantrasyonu ve Sıcaklık Etkisi

Şekil 4.14'de 20°C , 25°C , 30°C ve 35°C 'de Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı değişimi verilmiştir. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonu arttıka adsorpsiyon kapasitesi artmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35°C 'de elde edilmiştir.

Duşuk başlangıç metal konsantrasyonlarında sıcaklığın biyosorpsiyon üzerinde etkisi olmamasına rağmen yuşsek konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık 30°C 'ye kadar arttıka duşmektedir (Şekil 4.15). 35°C Pb(II) biyosorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak seçilmiştir.

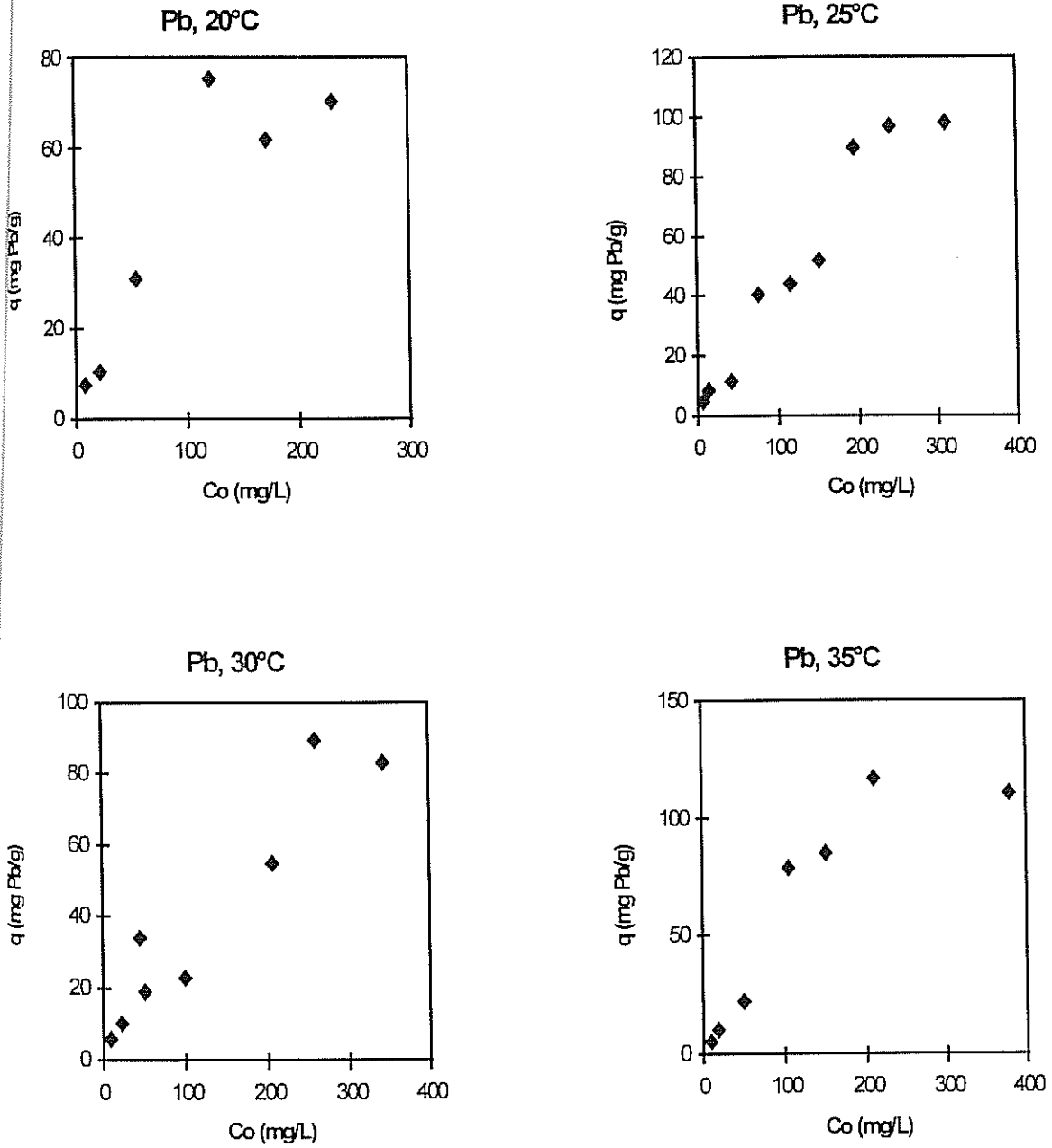


Şekil 4.13. Sallama hızının Pb(II) biyosorptif kapasitesi üzerindeki etkisi

4.1.1.2.5 Başlangıç Ortam pH'sının Etkisi

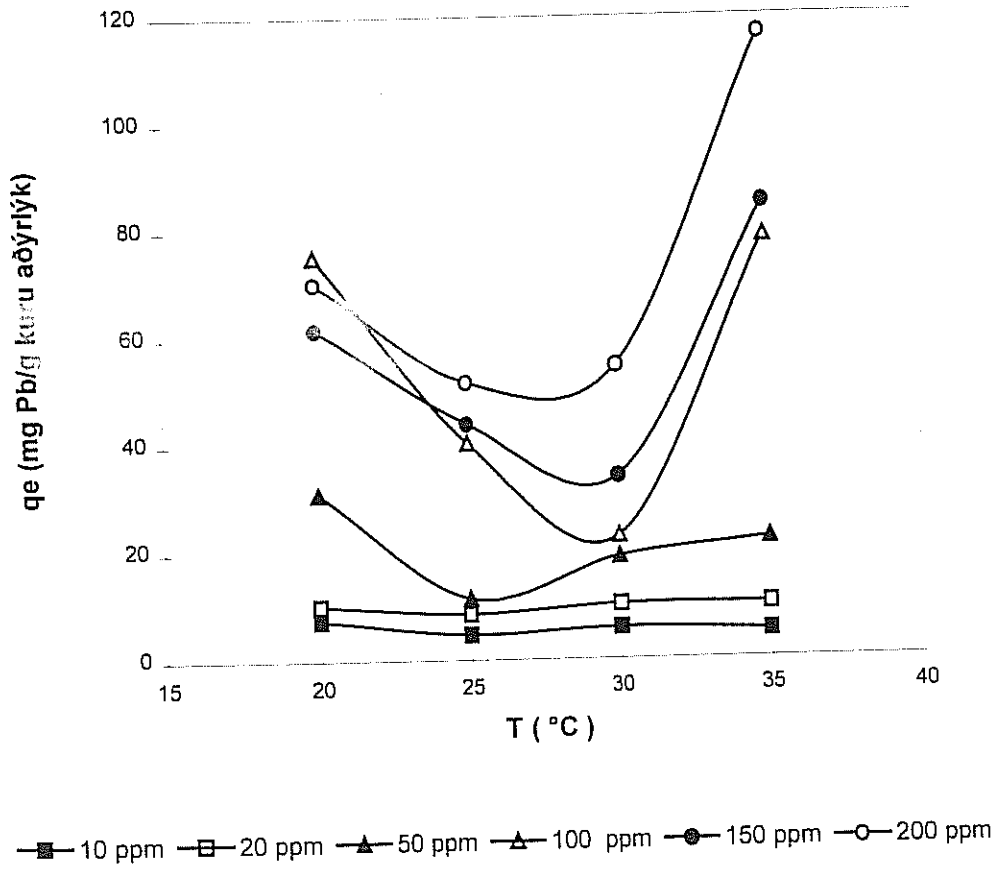
25°C'de, 20 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla, 200 rpm sallama hızı ile pH 4.0 ile 7.5 arasında değişen pH değerlerinde Pb(II) adsorpsiyonu incelendi (Şekil 4. 16).

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, ilk 1 saat içinde hızlı bir metal tutunumu gerçekleşmiş ve adsorptif kapasite pH 4.5'da maksimum değerine ulaşmıştır. Şekil 4. 17'ye göre Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi artan pH ile azalmaktadır.

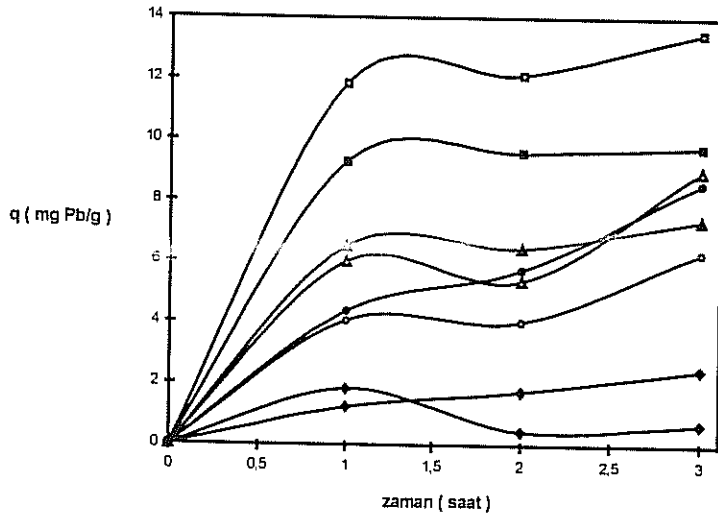
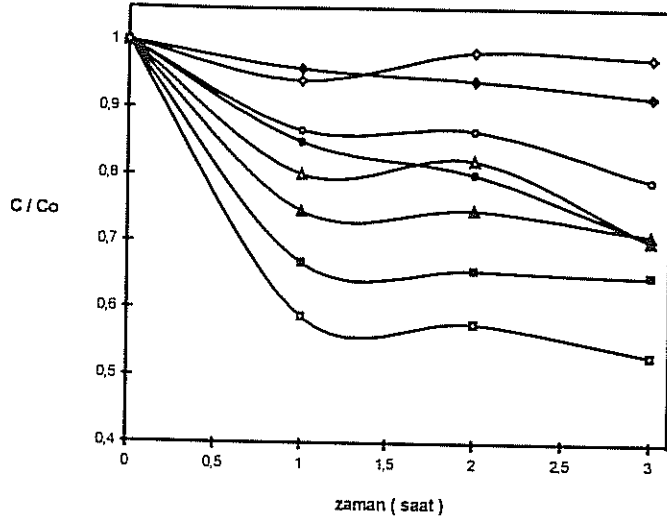


Şekil 4.14. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun değişik sıcaklıklarda adsorptif kapasite üzerindeki etkisi.

Kusu ve Kutsal (1991) çalışmalarında *Cholerella vulgaris* ile Pb(II) arıtımının pH 2 ile 5 arasında daha etkili olduğunu gözlemişlerdir. Bir diğer çalışmada, Holan ve Volesky (1993) iki yosun türü olan *F. vesiculosus* ve *A. nodosum* ile Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin artan pH değeri ile arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmada pH adsorpsiyon kapasitesi de sabit tutulmuş ve 3.5 ile 6 arasında artan değerler denenmiştir. Fourest ve Roux (1992) *R. arrhizus* ile Pb(II) biyosorpsiyonunun protonlardan Ni(II) ve Zn(II), biyosorpsiyonundan daha az etkilendiğini göstermişler ve maksimum adsorpsiyonun pH 7'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag (I) ve Pb(II) ile *R. arrhizus* granülleri kullanılarak sabit pH'da gerçekleştirilen bir çalışmada maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin pH 7.0'de elde edildiğini gözlemişlerdir (Fourest ve diğ., 1994).

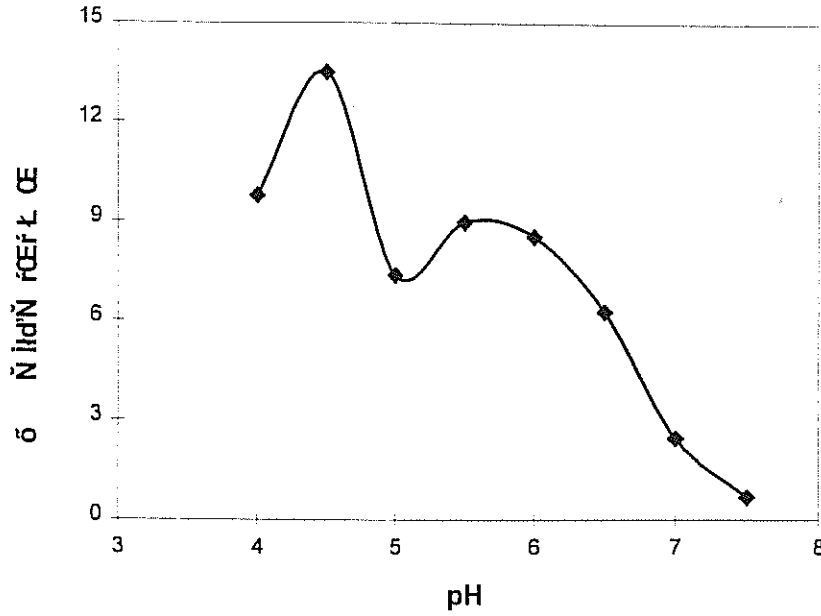


Şekil 4. 15. Değişik sıcaklıklarda başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun biyosorptif kapasite üzerindeki etkisi.



pH 4
 pH 4.5
 pH 5
 pH 5.5
 pH 6
 pH 6.5
 pH 7
 pH 7.5

Şekil 4. 16. Başlangıç ortam pH'ının Pb(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi
 ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, 200 rpm).



Şekil 4.17. Denge Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç ortam pH'ına bağlı değişimi (T = 25°C, Co = 20 mg/L, 200 rpm).

Ölü *Penicillium chrysogenum* hücreleri ile Pb(II) arıtımı incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin pH 4 ile 5 arasında artan pH ile arttığı ve daha yüksek pH değerlerinde azaldığı belirtilmiştir (Niu ve diğ., 1993). Bu çalışmanın sonucu bizim sonucumuzla benzerlik göstermektedir. Tien ve Huang (1987) yüksek ortam pH'larında metal adsorpsiyonundaki bu azalmanın biyokütlenin yapısının zedelenmesinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Artan iyonizasyon ile metaller hücre duvarındaki aktif bölgelere daha sıkı bağlanmakta ve böylece tuz bağlantıları kırılmakta ve bazı organik ligandlarla oluşturulan Pb(II) kompleksleri hücreden ayrılmaktadır.

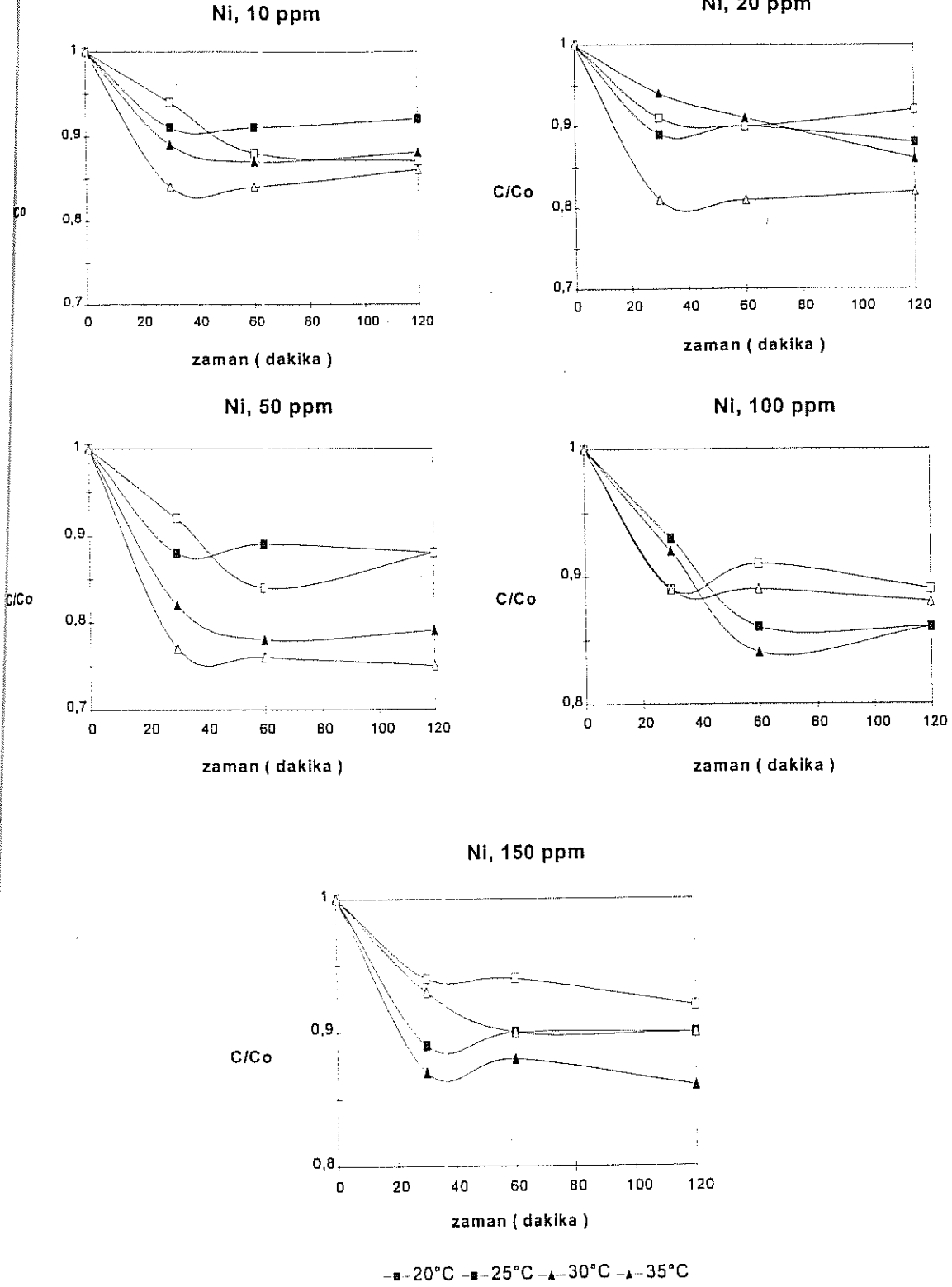
4.1.1.3 Ni(II) Biyosorpsiyon Çalışması

Bu bölümde *P. chrysosporium*'un durgun fazdaki hücreleri ile elde edilen Ni(II) biyosorpsiyon sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır.

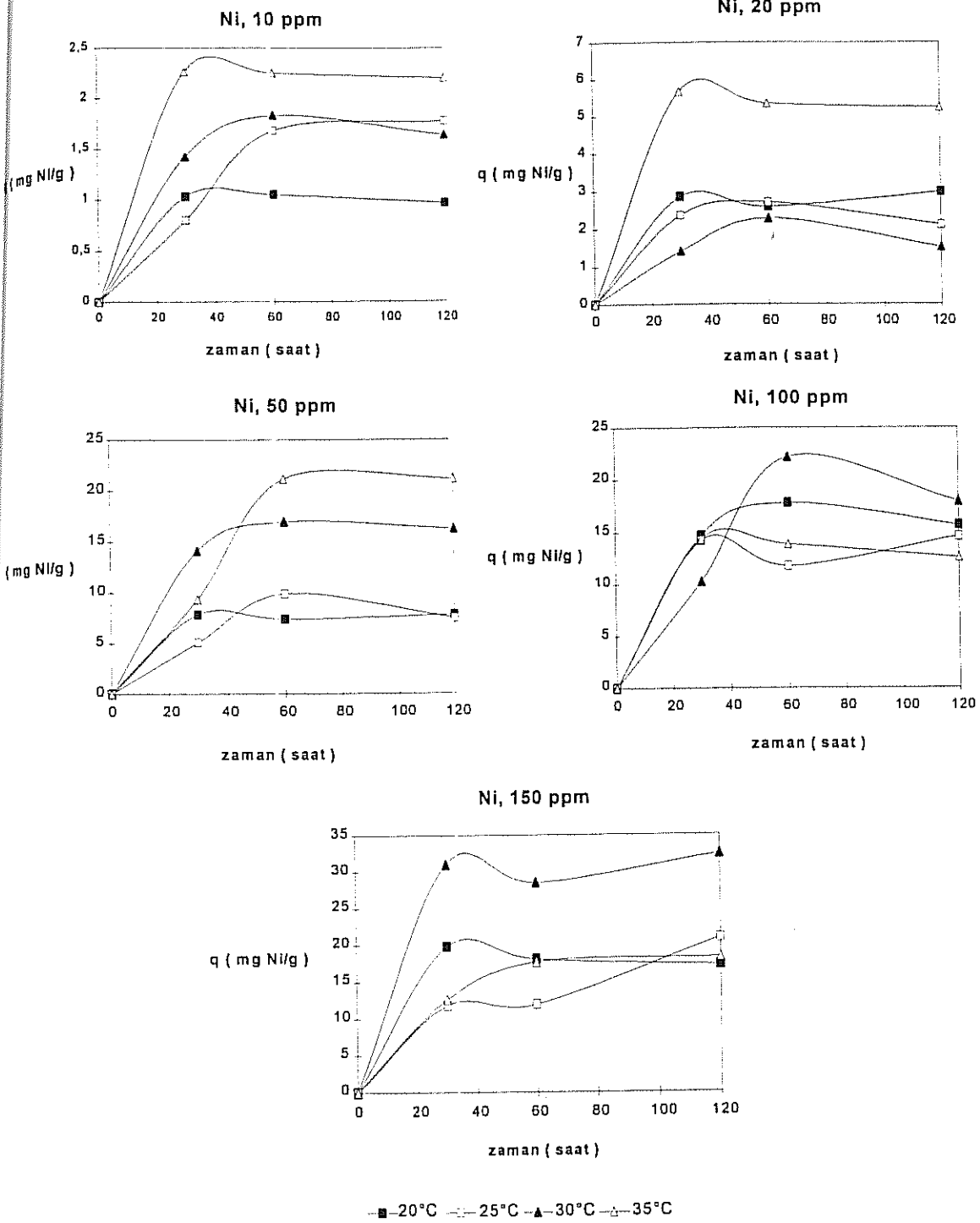
1.1.3.1 Temas Süresinin Biyosorpsiyon Üzerine Etkisi

enelde seyreltik solusyonlarda 30 dakikalık temas zamanı maksimum Ni(II) bağlanması için yeterli olmaktadır, fakat 100 ve 150 ppm gibi yüksek konsantrasyonlar için bu süre 60 dakikaya çıkmaktadır (Şekil 4.18 ve 4.19).

Düşük konsantrasyonlarda 35°C'de en iyi adsorptif kapasiteye ulaşılırken, yüksek konsantrasyonlarda en yüksek Ni(II) adsorpsiyon kapasitesi 30°C'de elde edilmektedir. Başlangıç adsorpsiyon hızı 150 ppm haricindeki bütün başlangıç Ni(II) konsantrasyonları için 35°C'de maksimum değerine ulaşmaktadır.



Şekil 4.18. *P.chrysosporium* ile Ni(II) artımının değişik başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi



Şekil 4.19. *P. chrysosporium*'un Ni(II) adsorpsiyon kapasitesinin değişik başlangıç metal konsantrasyonları ve sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi

4.1.1.3.2 Ni(II) Denge Çalışması-Biyosorpsiyon İzotermi

20°C, 25°C, 30°C, ve 35°C'de *P. chrysosporium* ile elde edilen Ni(II) biyosorpsiyon izotermi ve ilgili Freundlich ve Langmuir modelleri Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de verilmektedir. Deneysel veriler bütün sıcaklıklarda Freundlich sorpsiyon modeline uygunluk gösterirken Langmuir sorpsiyon modeli ile hiçbir sıcaklıkta uygunluk göstermemiştir.

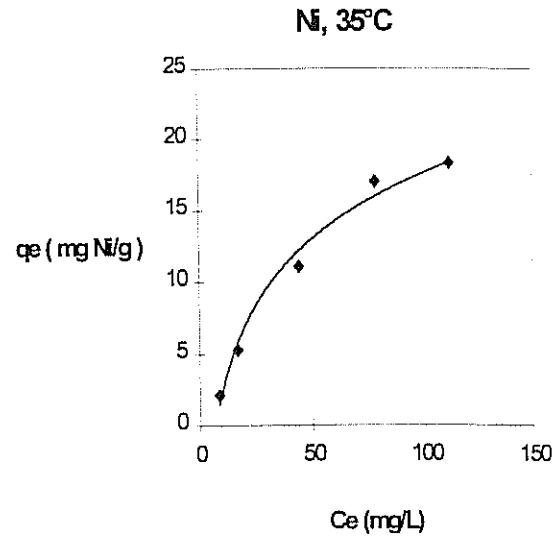
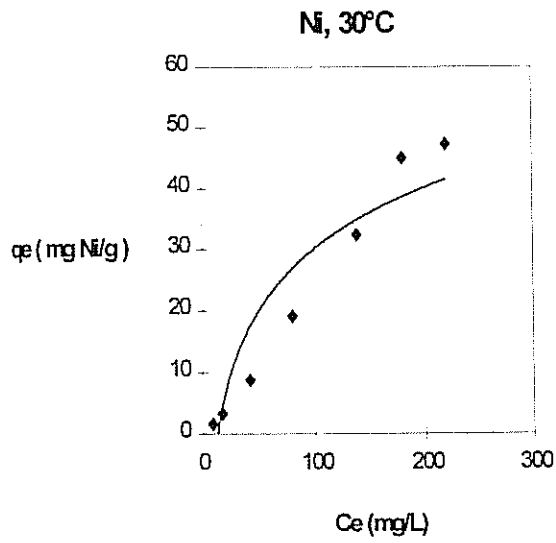
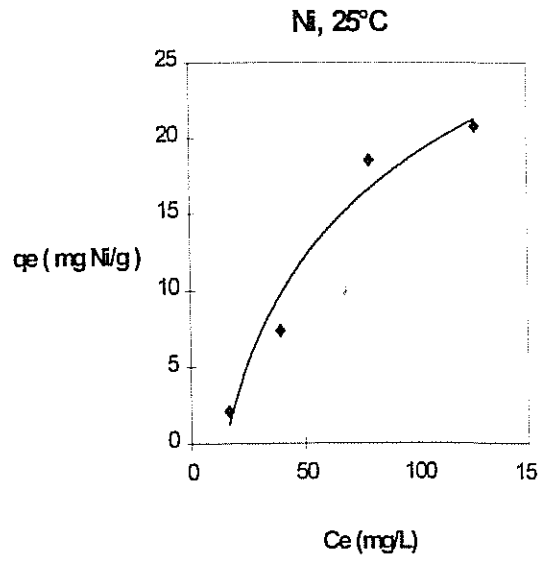
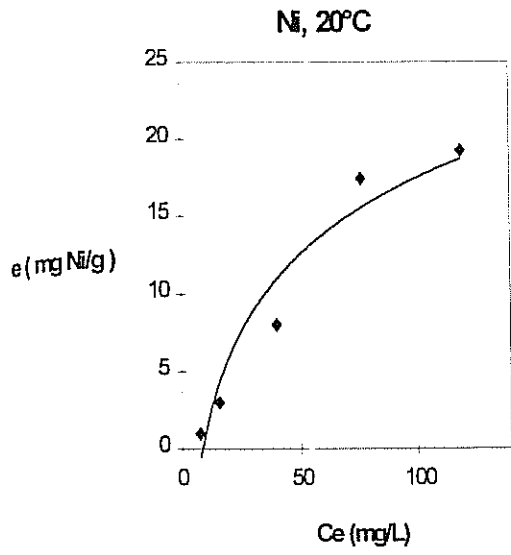
Tablo 4.9. Değişik sıcaklıklarda Ni(II) biyosorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm parametreleri

T (°C)	R ₂	log K	K	1/n
20	0.97	-0.91	0.12	1.11
25	0.97	-0.80	0.15	1.03
30	0.99	-0.79	0.16	1.07
35	0.96	-0.40	0.39	0.85

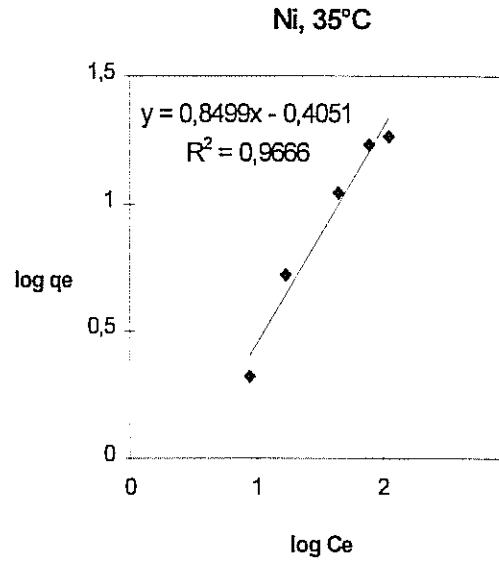
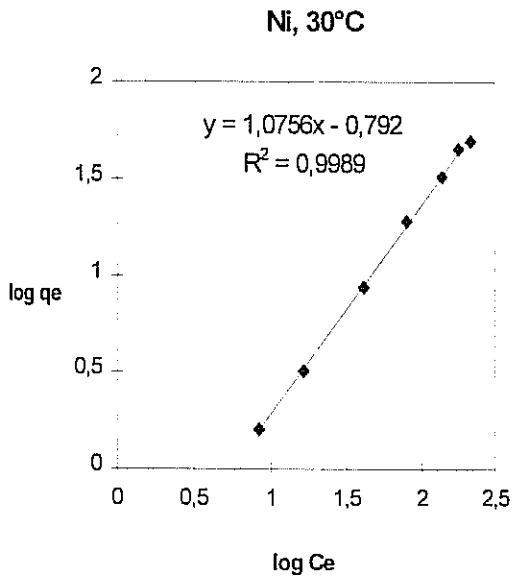
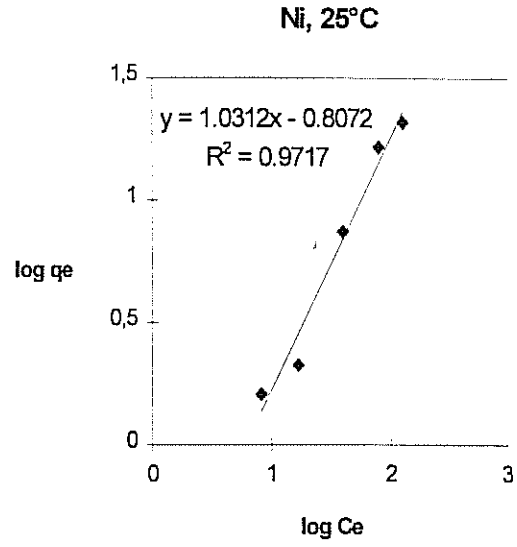
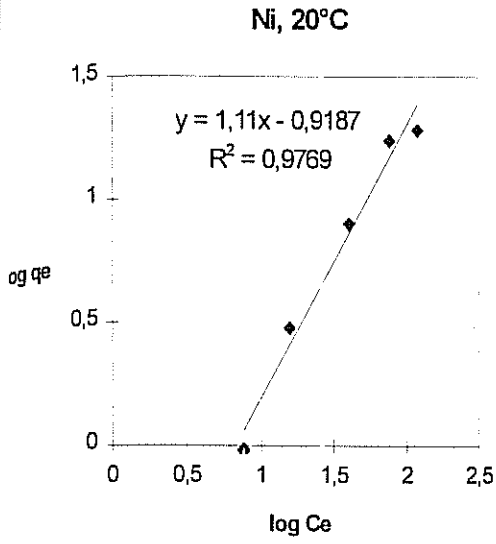
Tablo 4.9 'da görüldüğü üzere 1/n değerleri 0.85 ile 1.11 arasında değişmekte, bu da sorpsiyon mekanizmasının bütün sıcaklıklarda benzer olduğunu göstermektedir (Kennedy ve Pham, 1995). Maksimum adsorptif kapasite *P. chrysosporium* için 30°C'de 49.1 mg/g olarak elde edilmiş ve diğer sıcaklıklarda da bu değer çok değişme göstermemiştir (Tablo 4.10).

Tablo 4.10. Değişik sıcaklıklarda elde edilen maksimum Ni(II) adsorpsiyon kapasiteleri

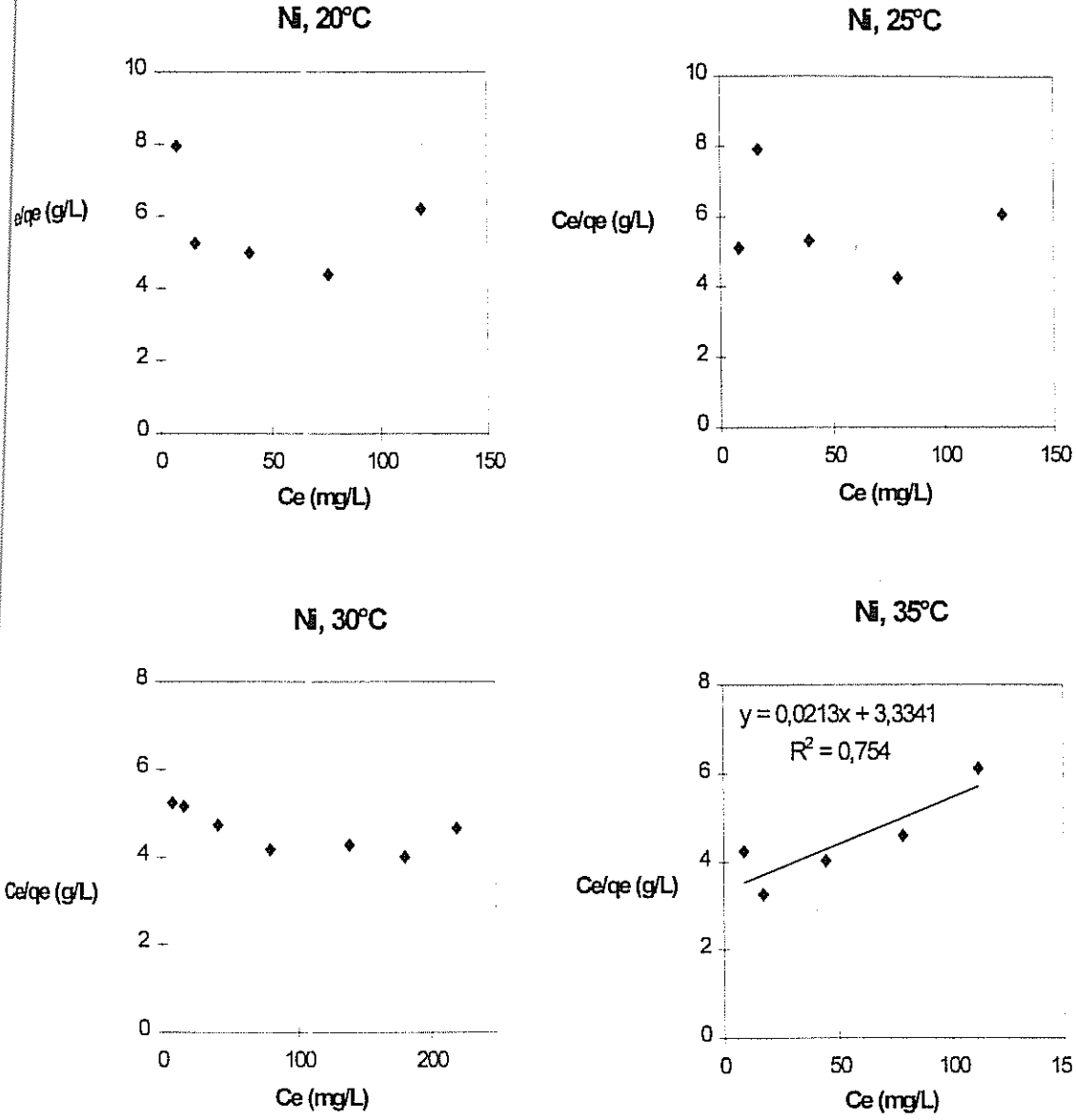
T (°C)	q _{max} (mg metal / g kuru ağı.)
20	19.2
25	20.8
30	49.1
35	18.3



Şekil 4.20. Değişik sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).



Şekil 4.21. Değişik sıcaklıklarda Ni(II) Freundlich adsorpsiyon izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).



Şekil 4. 22. Değişik sıcaklıklarda Ni(II) Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH = 5.5-6.5, 200 rpm).

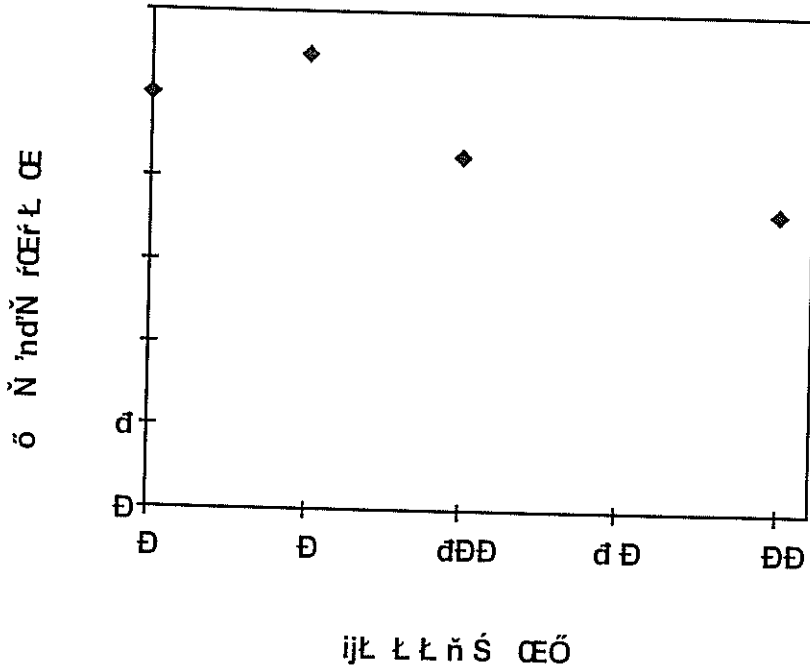
4.1.1.3.3 Sallama Hızının Etkisi

Şekil 4. 23'de *P. chrysosporium* ile Ni(II) artım oranı ve biyosorptif kapasitenin değişen sallama hızlarında zamana bağlı değişimi verilmiştir (0, 50, 100 ve 200 rpm). Farklı sallama hızlarında adsorptif kapasitede anlamlı farklılıklar oluşmamıştır (Şekil 4. 24). Yalnız 50 rpm'lik sallama hızında adsorpsiyon kapasitesinde küçük miktarda bir artış gözlenmiştir. Farklı sallama hızlarında hemen hemen aynı adsorptif kapasiteye sahip

...lanması, *P. chrysosporium* tarafından Ni(II) biyosorpsiyonunun bir avantajı olarak düşünülebilir. Bu açıdan Ni(II) biyosorpsiyonu büyük ölçekli uygulamalarda oldukça avantajlı ve düşük maliyetli olarak kabul edilebilir.

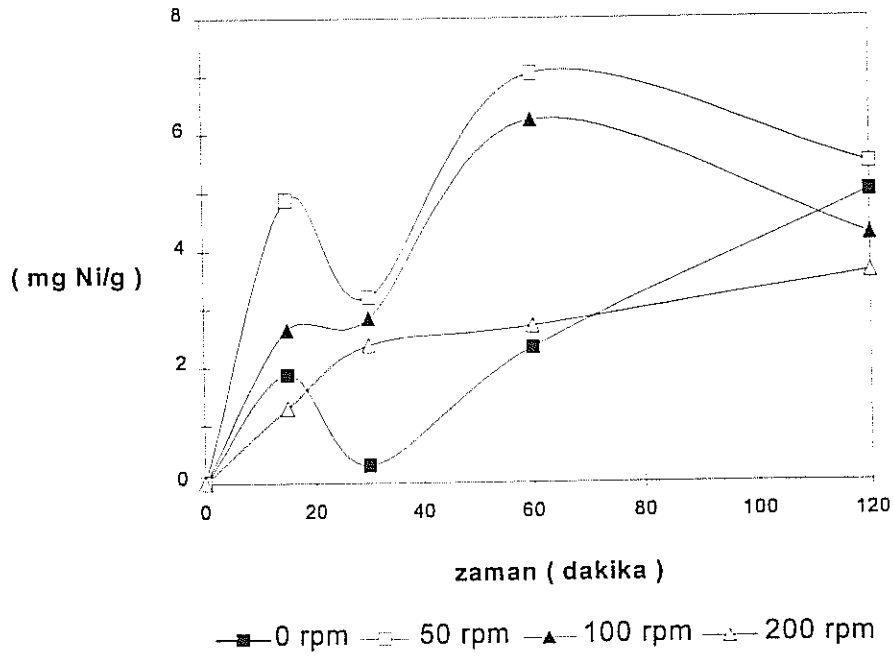
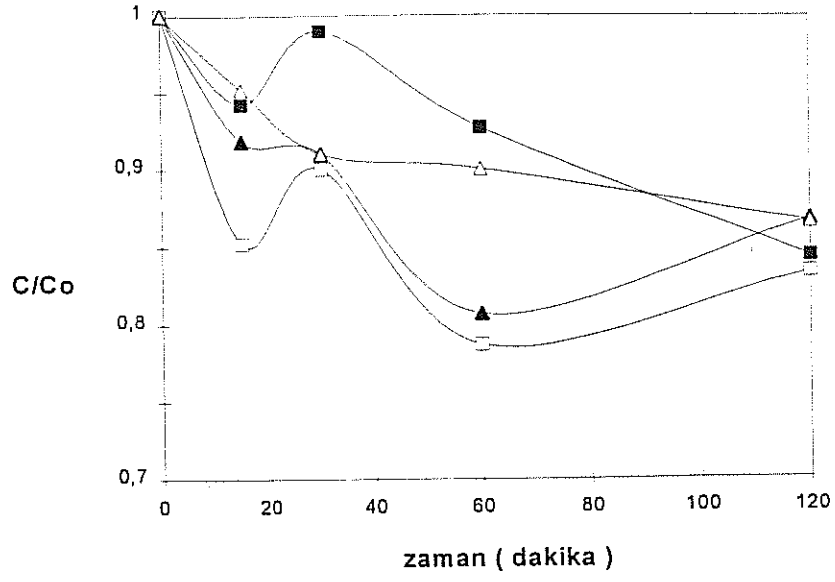
4.1.1.3.4 Başlangıç Ni(II) Konsantrasyonu ve Sıcaklık Etkisi

Çalışmaların bu kısmında, başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun adsorptif kapasite üzerinde etkili olduğu, kapasitenin yüksek konsantrasyonlarda arttığı aynı zamanda inkübasyon sıcaklığından da etkilendiği gözlenmiştir (Şekil 4. 25 ve 4.26). 100 and 150 ppm başlangıç metal konsantrasyonlarında maksimum Ni(II) biyosorpsiyonu 30°C'de elde edilmiştir.

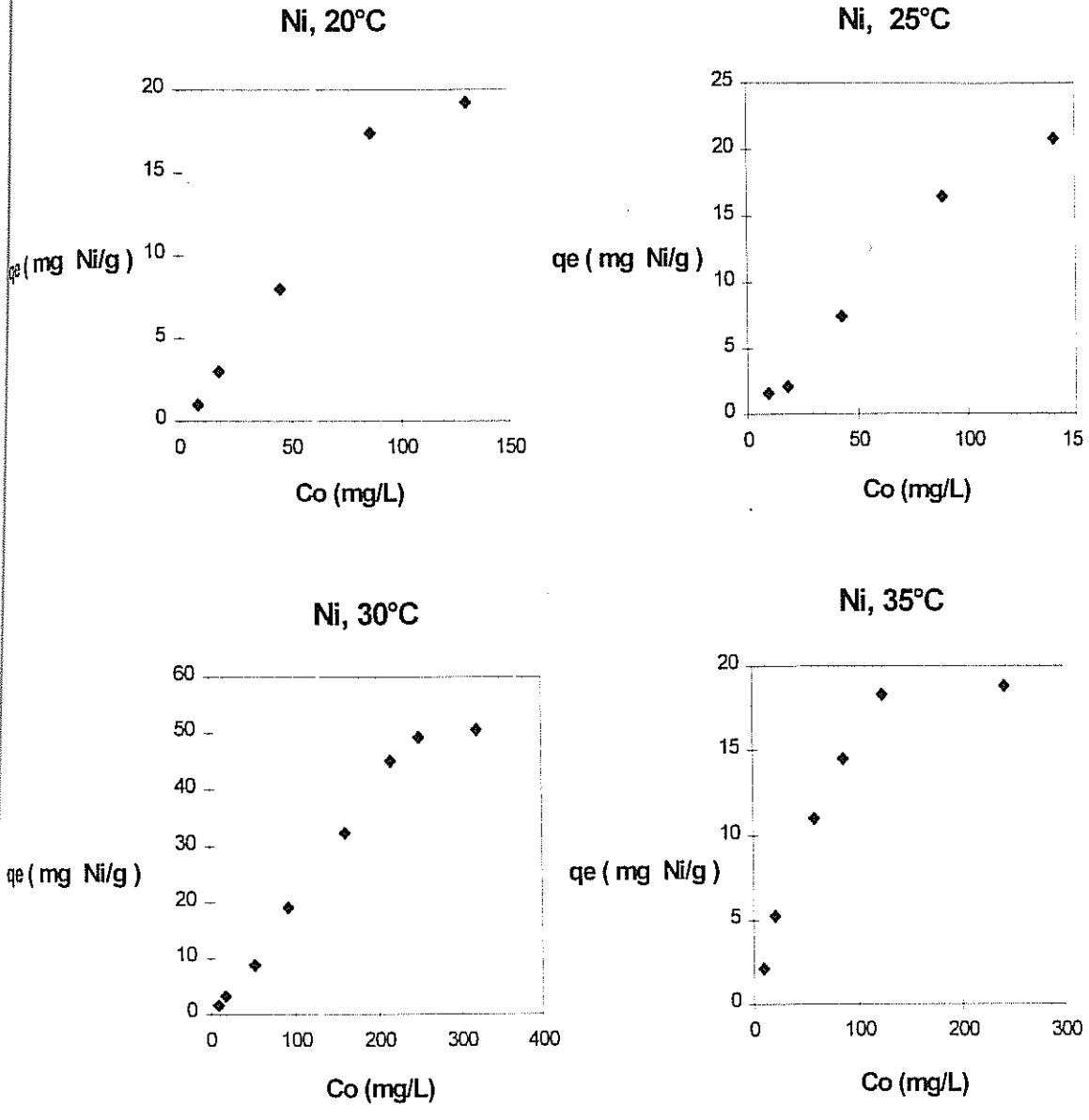


Şekil 4.23. Denge Ni(II) biyosorpsiyon kapasitesinin sallama hızına bağlı değişimi

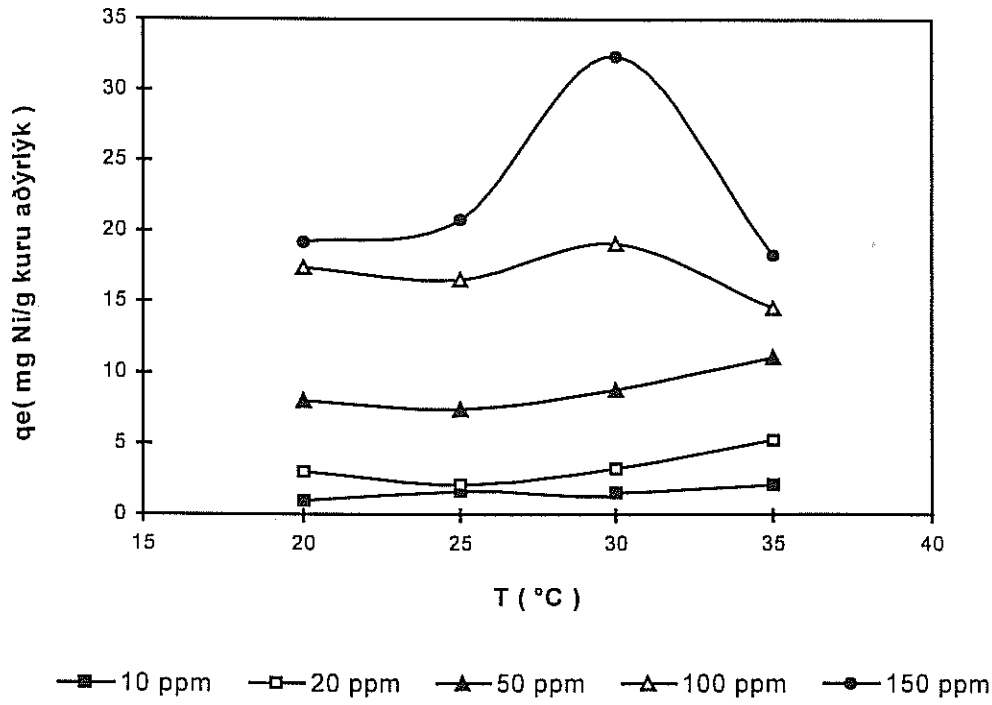
(T = 25°C, Co = 20 mg/L, pH = 6.3).



Şekil 4. 24. Sallama hızının Ni(II) biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi.



Şekil 4.25. Değişik sıcaklıklarda başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi.

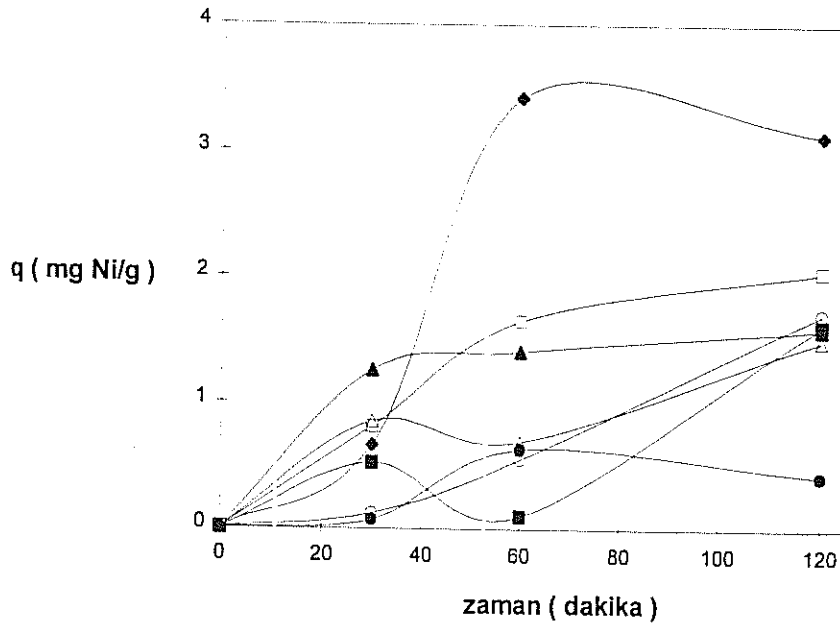
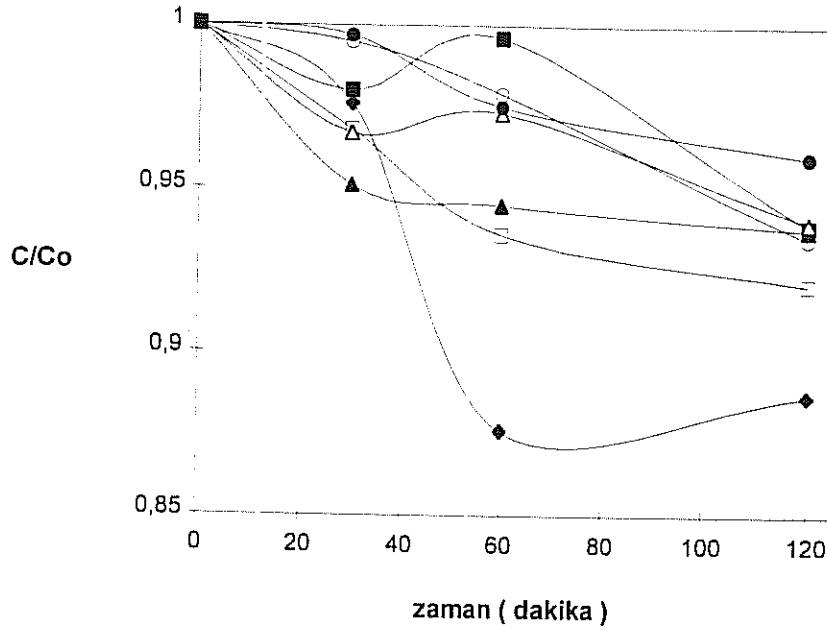


Şekil 4. 26. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

4.1.1.3.5 Başlangıç Ortam pH'mın Etkisi

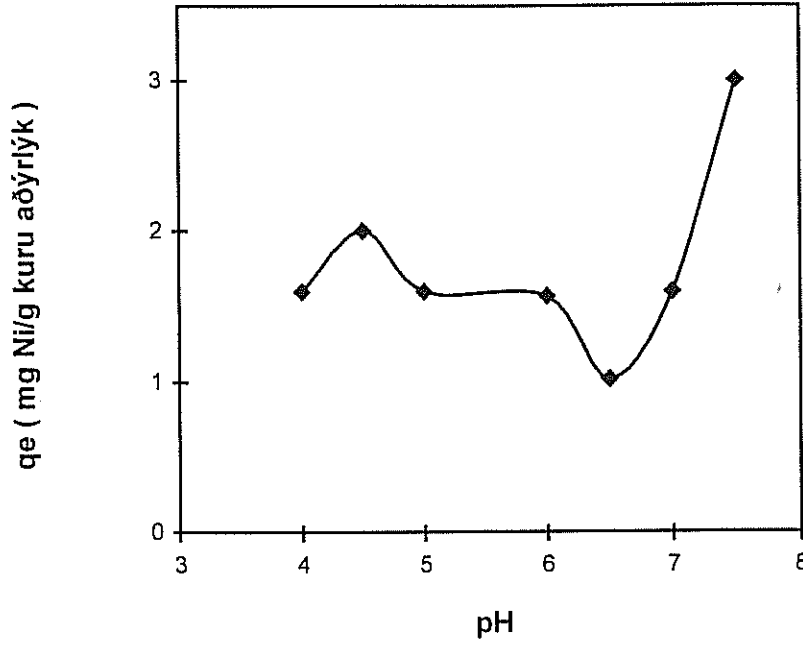
Yapılan deneylerde, adsorpsiyon hızı ve kapasitenin en yüksek değerlerine pH 7.5'da ulaştıkları gözlenmiştir. Yaklaşık 120 dakika sonra pH 6.5 ve 7.5 aralığında pH ve kapasite arasında pozitif bir korrelasyon olduğu gözlemlendi (Şekil 4. 27 ve 28).

Başka bir çalışmada, *R. arrhizus* ile en iyi Ni(II) adsorpsiyonu nötral pH'da elde edilmiştir (Fourest and Roux, 1992). Holan ve Volesky (1993)'ye göre *A. nodosum* için Ni(II) adsorpsiyonu artan pH ile artmaktadır (pH aralığı: 3.5 ile 6.0). Bazı yosun ve cyanobacterial türlerle yapılan bir çalışmada pH'ın Ni(II) arıtımında en önemli çevresel etken olduğu ve yosun türleriyle Ni(II) birikimi için optimum pH'ın 8 olduğu belirtilmiştir (Wang ve Wood, 1984).



■ - pH = 4 □ - pH = 4.5 ▲ - pH = 5 △ - pH = 6 ● - pH = 6.5 ○ - pH = 7 ◆ - pH = 7.

Şekil 4.27. Başlangıç ortam pH'ının Ni(II) biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi
($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, 200 rpm).



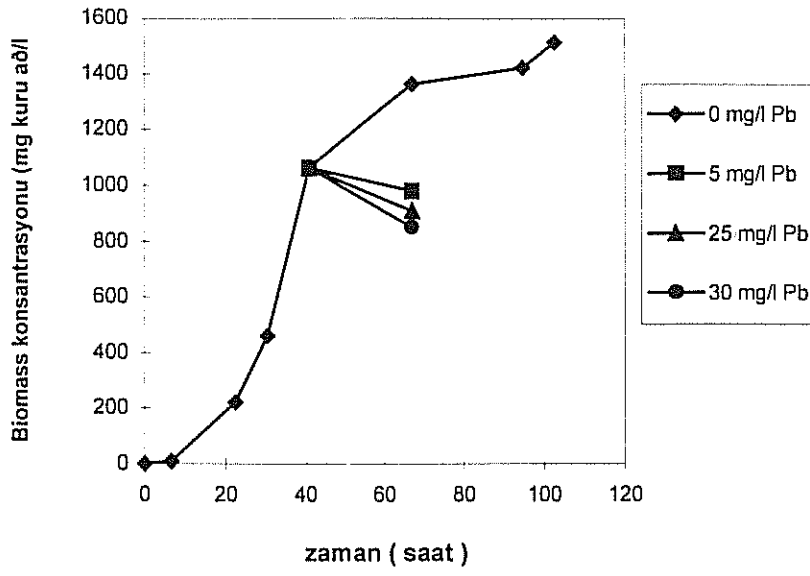
Şekil 4.28. Denge Ni(II) biyosorpsiyon kapasitesinin başlangıç ortam pH'ına bağlı değişimi (T = 25°C, Co = 20 mg/L, 200 rpm).

4.1.2 *Phanerochaete chrysosporium*'un Logaritmik Büyüme Fazındaki Hücreleri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Bulgular

Aşağıdaki bölümlerde *Phanerochaete chrysosporium*'un logaritmik büyüme fazındaki hücreleriyle yapılan kurşun adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

4.1.2.1 Kurşunun Toksik Etkisini Araştırmaya Yönelik Çalışmalar

Bu çalışmada Pb(II) metalinin mikroorganizma üzerindeki toksik etkilerini araştırmaya yönelik deneyler de yapılmıştır. Bu çalışmalar metali ve metalsiz ortamda büyüyen mikroorganizmaların üremelerinin gravimetrik olarak karşılaştırılmasına dayalıdır. Yapılan deneylerden anlaşılmıştır ki ortamdaki metal konsantrasyonu arttıkça toksik etki de artmakta ve mikroorganizmaların üremesi de yavaşlamaktadır (Şekil 4.29 ve Tablo 4.11).



Şekil 4.29. Kurşunun fungal büyüme üzerindeki etkisi
(T = 35°C, 200 rpm, üremenin 41.saatinde pH = 3-4).

Tablo 4.11. Biyokütle konsantrasyonunun adsorplanan metal miktarına bağlı değişimi

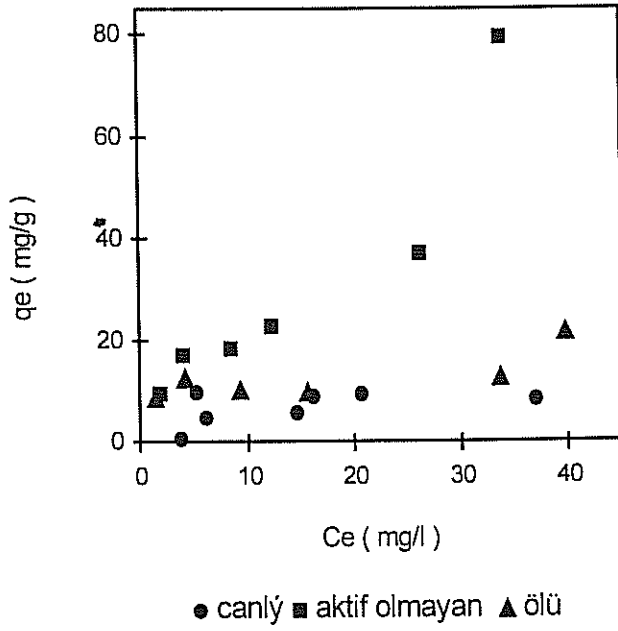
Başlangıç Pb konsantrasyonu., mg/L	Başlangıç biyokütle konsantrasyonu, mg/L	Final biyokütle konsantrasyonu , mg/L	Biyokütle konsantrasyonundaki değişme, %
0	1062.5	1361.00	21.9
5	1062.5	982.00	-7.6
25	1062.5	910.60	-14.3
30	1062.5	852.40	-19.8

2.2 Canlı, Aktif olmayan ve Ölü Hücrelerle yapılan Çalışmalarla İlgili Bulgular

2.2.1 Canlı, Aktif olmayan ve Ölü Fungusların Pb Adsorpsiyon İzotermi

Canlı, aktif olmayan ve ölü funguslarla yapılan adsorpsiyon izoterm çalışmaları, en yüksek Pb(II) adsorplama kapasitesine aktif olmayan fungusların sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.30). Ölü fungusların kapasitelerinin düşük olmasının sebebi mikroorganizmayı öldürmek için uygulanan otoklavlama işlemi sırasında yüksek sıcaklığın hücre yapısında meydana getirdiği deformasyonlar olarak yorumlanmıştır. Öldürüldüğü gibi canlı hücreler ile yapılan deneylerde Pb(II) metali mikroorganizma logaritmik üreme fazının ortalarında iken sıvı üreme ortamına dozlanmaktadır. Deneyler sırasında görsel olarak da farkedildiği üzere Pb(II) sıvı besin ortamında bulunan substratlarla etkileşmekte (beyaz bir bulut halinde farkedildi) ve bu etkileşim kurşunun fungus tarafından tutulmasını engellemektedir. Bu da canlı mikroorganizmanın Pb(II) adsorplama kapasitesinin düşük olmasına sebep olmaktadır. Aktif olmayan hücrelerin adsorptif kapasitelerinin diğerlerine göre önemli ölçüde yüksek olması metal tutunumu sırasında biyosorpsiyonun yanısıra metallerle kompleks oluşturma ve metal tutma özelliğine sahip ve hatta metallerin hücre içine taşınıp vakollerde depolanmasına neden olan enzimlerin rol aldığı biyoakümüülasyonun da yer aldığı görüşünü kuvvetlendirmektedir (Volesky ve diğ., 1993).

Tablo 4.12'de canlı, aktif olmayan ve ölü funguslar için elde edilen Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri verilmiştir. Tablo 4.12'de de görüldüğü gibi deneysel veriler Freundlich izotermine daha fazla uygunluk göstermektedir. Bu uygunluktan çıkarılabilecek en önemli sonuç Pb(II) adsorplama olayının hücre yüzeyindeki düzgün olmayan bağlanma yüzeylerinde gerçekleştiğidir. Ayrıca her 2 modelin ölü ve canlı funguslarla elde edilen adsorpsiyon datalarına uymadığı görülmüştür. Bütün bu bulguların aksine tahmin edilen, ölü hücrelerle aktif olmayan hücrelere nazaran modellere daha fazla uygunluk bulunmasıydı, çünkü söz konusu metal ölü hücreler tarafından biyoakümüüle edilemez, sadece biyosorplanabilirdi.



Şekil 4.30. Canlı, aktif olmayan ve ölü hücrelerin adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılması

Tablo 4.12. Canlı, aktif olmayan ve ölü hücrelerle elde edilen izoterm sabitleri

	Freundlic			Langmuir		
	K	n	R ₂	a	b	R ₂
Canlı	5.473	8.306	0.0872	33.003	0.013	0.0285
Aktif olmayan	5.753	1.542	0.919	161.29	0.019	0.4890
Ölü	5.406	2.417	0.463	61.350	0.020	0.1535

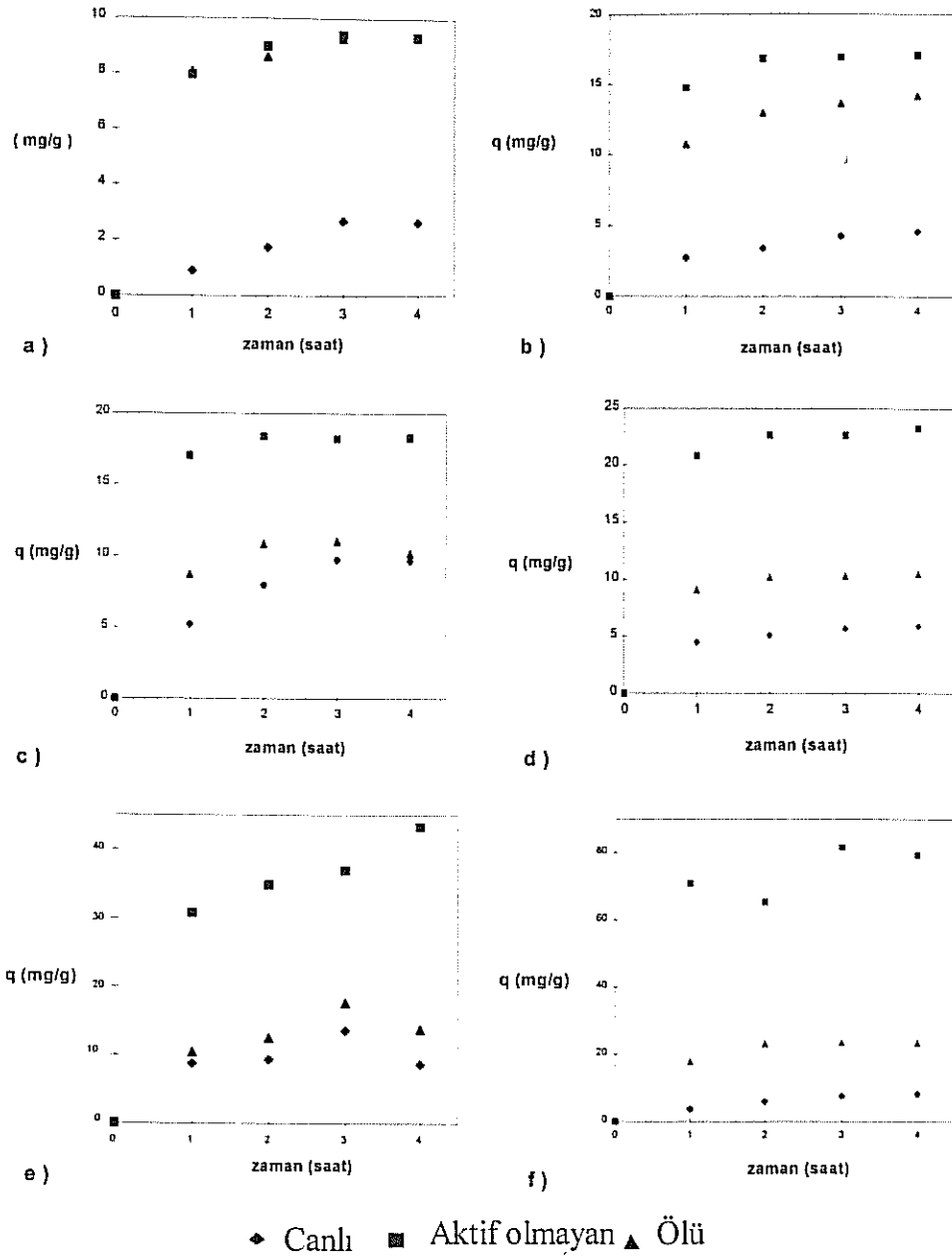
4.1.2.2.2 Canlı, Aktif olmayan ve Ölü Fungusların Pb Adsorpsiyon Kinetiği

Tekil 4.31'de *Phanerochaete chrysosporium*'un canlı, aktif olmayan ve ölü hücreleriyle farklı başlangıç metal konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon kinetiği sonuçları verilmiştir. Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi, ilk 1 saat içinde hızlı bir kurşun arıtımı olmakta ve metal giderimi daha sonraki saatlerde yavaşlamaktadır. Bu davranış sorpsiyon

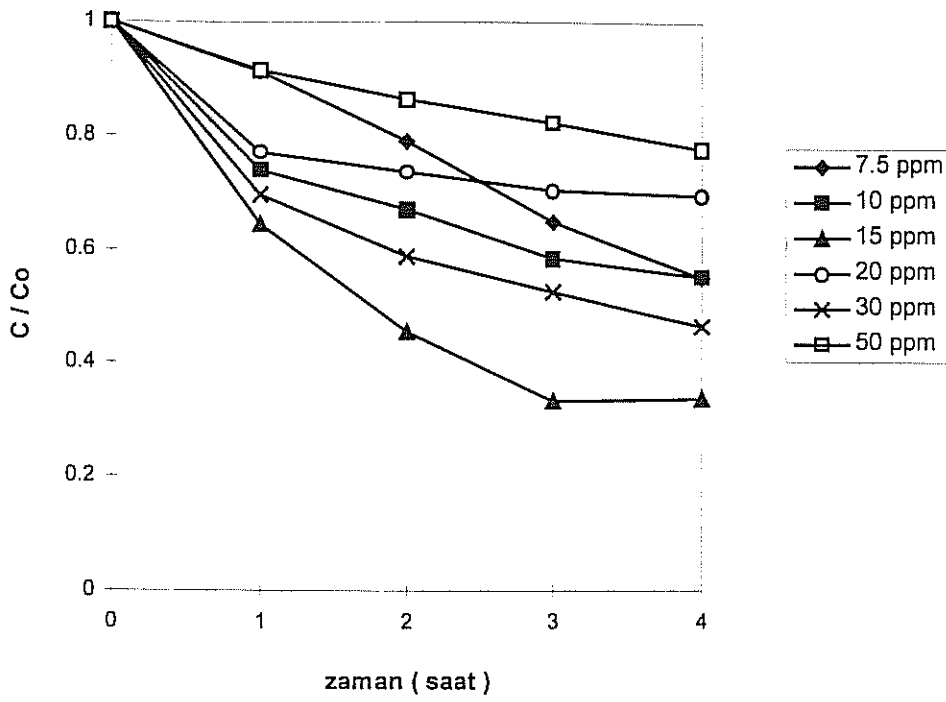
layının 2 fazda olduğu teorisini kanıtlamaktadır: hızlı yüzey tutunması şeklindeki birinci faz ve yavaş hücre içi difüzyon şeklindeki ikinci faz. Yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon hızı aktif olmayan hücrelerle, en düşük hız ise canlı hücrelerle elde edilmiştir. Yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında ölü hücreler aktif olmayan hücrelere benzer bir performans göstermiş, fakat konsantrasyon arttıkça aktif olmayan hücrelerin adsorptif kapasitesi artarken ölü hücrelerin kapasiteleri hemen hemen aynı seviyede kalmıştır. Ayrıca, canlı hücrelerin kapasitesinde başlangıç konsantrasyonu artışıyla önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir.

4.1.2.3 Canlı Hücrelerle yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Canlı hücrelerle gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında mikroorganizmalar büyümelerinin 41. saatine ulaştıklarında besiyerine değişik konsantrasyonlarda metal adsorpsiyonu yapılarak metal konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi izlenmiştir. Söz konusu çalışmalar 35°C sıcaklıkta, pH 3-4 'te ve 200 rpm sallama hızında yapılmıştır. Bu deneylerde 7.5, 10, 15, 20, 30 ve 50 mg/L metal konsantrasyonları çalışılmıştır (Şekil 4.32). Yapılan ilk deneylerde, özellikle yüksek metal konsantrasyonlarında, mikroorganizma üzerinde yapılan metal kütle dengeli analizlerinde beklenen denge sağlanamadığı için deney tekrar edilmiştir. Fakat gene aynı sonuçla karşılaşıncı çalışmalar bu yönde yoğunlaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda metal iyonlarının besiyerinde bulunan bazı bileşiklerle tepkimeye girip çökelti oluşturabileceği düşünülmüş ve çökelti oluşumunu engellemek için besiyerinin kompozisyonunu değiştirmek yoluna gidilmiştir (Tablo 4.13). Fakat hala aynı problemin devam ettiği görülmüş ve yapılabilecek başka değişikliklerin mikroorganizmanın büyümesini engelleyeceği düşünülmüş ve bu deneylere son verilmiştir. Bundan sonraki deneylere sentetik olarak hazırlanan metal içeren atıksularla devam edilmiştir.



Şekil 4.31. Değişik başlangıç metal konsantrasyonlarında canlı, aktif olmayan ve ölü hücrelerin Pb(II) adsorpsiyon kinetiği a) 5 mg/L b) 10 mg/L c) 15 mg/L d) 20 mg/L e) 40 mg/L f) 50 mg/L ($T = 35^{\circ}\text{C}$, 200 rpm, aktif olmayan ve ölü hücreler için: $\text{pH} = 5$; canlı hücreler için: $\text{pH} = 3-4$).



Şekil 4.32. Canlı hücrelerin Pb(II) adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 4.13. Besiyerinde CaCl_2 yerine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Kullanıldığında Elde Edilen Sonuçlar (Başlangıç Pb konsantrasyonu = 50 mg/L)

Zaman (saat)	Konsantrasyon(mg/L)
0	48.10
2	57.60
4	44.72
24	73.84

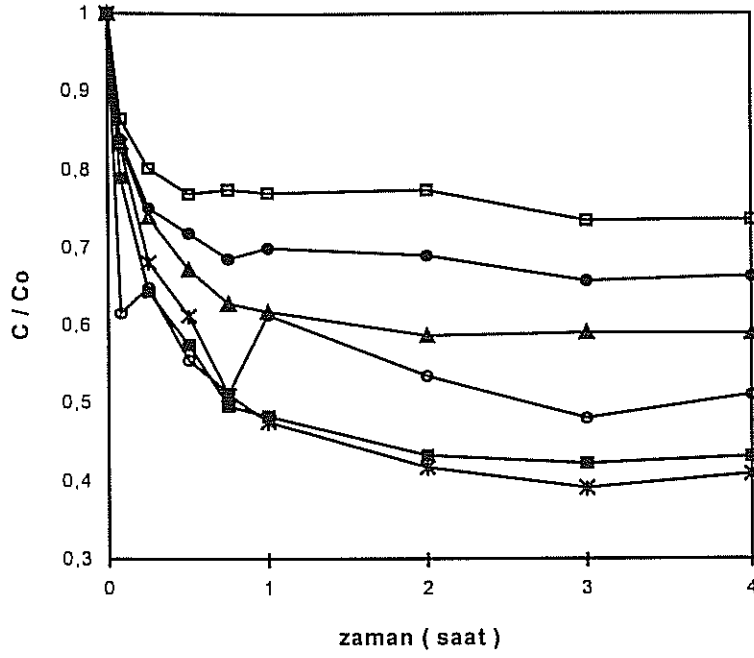
4.1.2.3 Aktif Olmayan Fungusların Pb(II) Biyosorpsiyonu

izoterm çalışmalarında en iyi kurşun adsorplama özelliği göstermiş olduğundan kinetik çalışmalar aktif olmayan funguslar üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

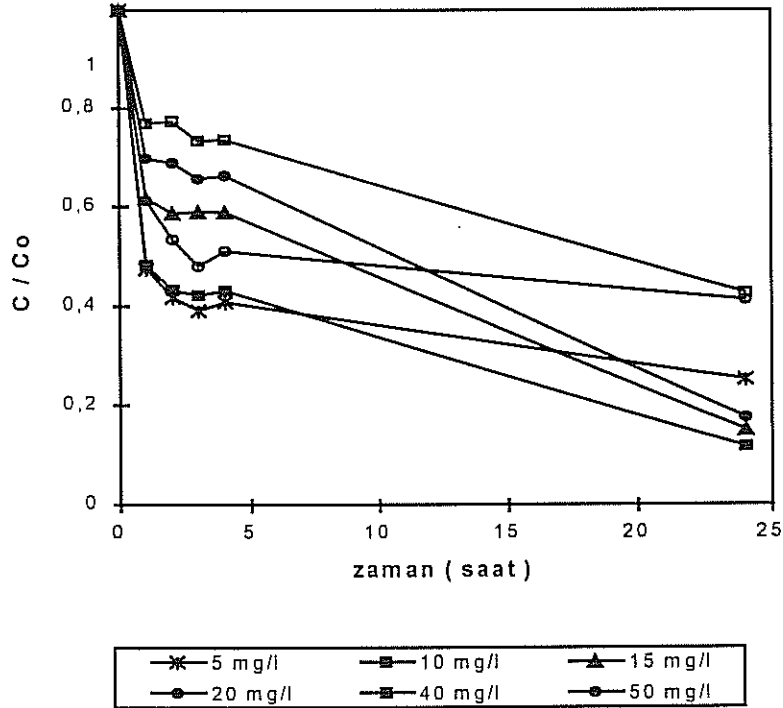
Şekil 4.33'de aktif olmayan funguslarla 5, 10, 15, 20, 40 ve 50 mg/L başlangıç Pb(II) konsantrasyonlarında elde edilen Pb(II) adsorpsiyon kinetiği sonuçları verilmiştir. Şekil

de de görüldüğü gibi düşük başlangıç Pb(II) konsantrasyonlarında (5 ve 10 mg/L) ilk 3 içinde %60'lara varan metal giderimleri elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu kaç giderim de azalmaktadır. 50 mg/L'lik kurşun konsantrasyonunda ise devamlı bir alıp geri vermenin söz konusu olduğu farkedilmiştir. Şekil 4.33'de verilmediği halde 0 mg/L'lik başlangıç Pb(II) konsantrasyonunda da aynı durum gözlenmiştir. Şekil 4.33'de görüldüğü gibi adsorpsiyon ilk 2-3 saat içinde dengeye ulaşmaktadır. Bununla birlikte, tam sorpsiyonun yaklaşık % 90'ı ilk 1 saat içinde gerçekleşmektedir.

Şekil 4.34'de ise 24 saat sonundaki adsorpsiyon kinetiği deney sonuçları verilmiştir. Bütün konsantrasyonlarda ulaşılan ortak nokta 24 saat sonunda önemli oranda metal giderimi olduğudır. Bu davranış mikroorganizmalarla gerçekleştirilen metal sorpsiyonu çalışmalarında varılan genel bir sonuçtur. Bu da metal biyosorpsiyonunun iki aşamada olduğunu göstermektedir. Birinci aşama hızlı yüzey adsorpsiyonu, ikinci aşama ise daha yavaş hücre içi difüzyondan oluşmaktadır. Bu aşamaların süresi mikroorganizmaya bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin Crist ve diğ. (1988) yaptıkları bir çalışmada birinci aşamanın ilk 4 saniye içinde, ikinci aşamanın ise 2 saat içinde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. *Phanerochaete chrysosporium* ile yapılan deneylerde ise hızlı aşama 1 saat içerisinde gerçekleşirken, hücre içi difüzyonun gerçekleşmesi 24 saatte olmuştur.



Şekil 4.33. Aktif olmayan fungusların Pb(II) adsorpsiyon kinetiği (ilk 4 saat).



Şekil 4.34. Aktif olmayan fungusların Pb(II) adsorpsiyon kinetiği (24 saatin sonunda).

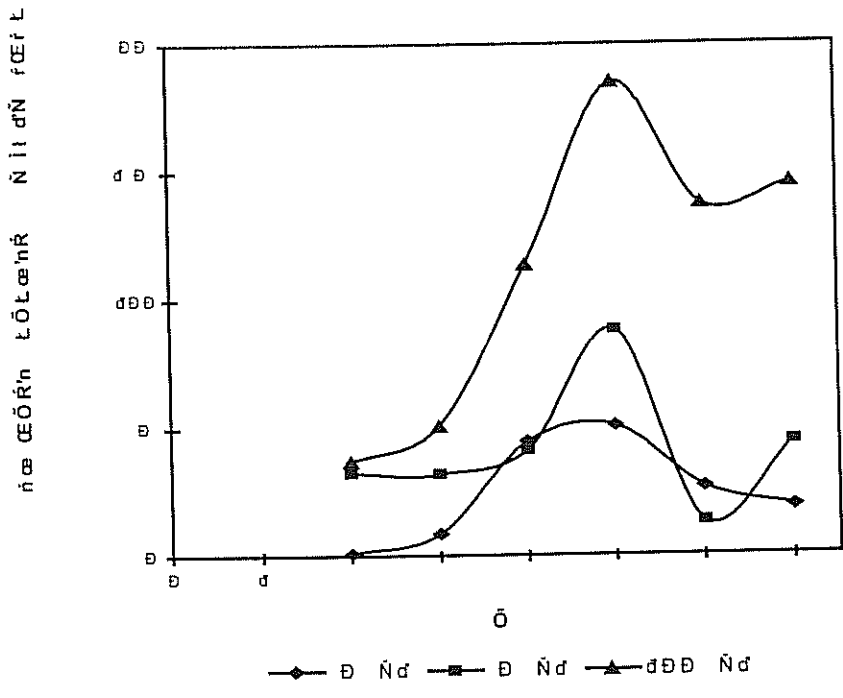
2.3.1 Ortam pH'ı ve Buffer Kullanımının Biyosorpsiyona Etkisi

sonraki çalışmalarda değişik ortam pH'ının biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda pH 5 ve yukarıdaki ortam pH'larında, literatürde de açıklandığı gibi (Lesky ve Holan, 1995) bir kompleks ve çökelti (50 mg/L Pb konsantrasyonu ile pH 5.5'te çökelti oluşumu başlamaktadır; Reed ve Arunachalam, 1994) oluşumunun söz konusu olduğu ve bu oluşumun yüksek metal konsantrasyonlarında daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda *Phanerochaete chrysosporium*'un Pb(II) biyosorpsiyonunun en iyi pH 5 civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.35). Daha düşük ortam pH'larında mikroorganizmaların yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Ayrıca düşük ortam pH'larında ve başlangıç metal konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, ortamda başlangıç oranla daha fazla miktarda bulunan H^+ iyonları ile metal iyonları arasında yüzeydeki adsorpsiyon yerleri için bir çekişme söz konusu olmakta ve metal adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından da anlaşıldığı üzere bu çekişmede baskın gelen taraf H^+ iyonları olmaktadır. Başlangıç metal konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda biyosorpsiyon hızını çok asidik ortam pH'larından düşük metal konsantrasyonlarına nazaran daha az etkilenmekte, bu da yukarıda belirttiğimiz çekişme olayında bu sefer metal iyonlarının baskın geldiğini göstermektedir.

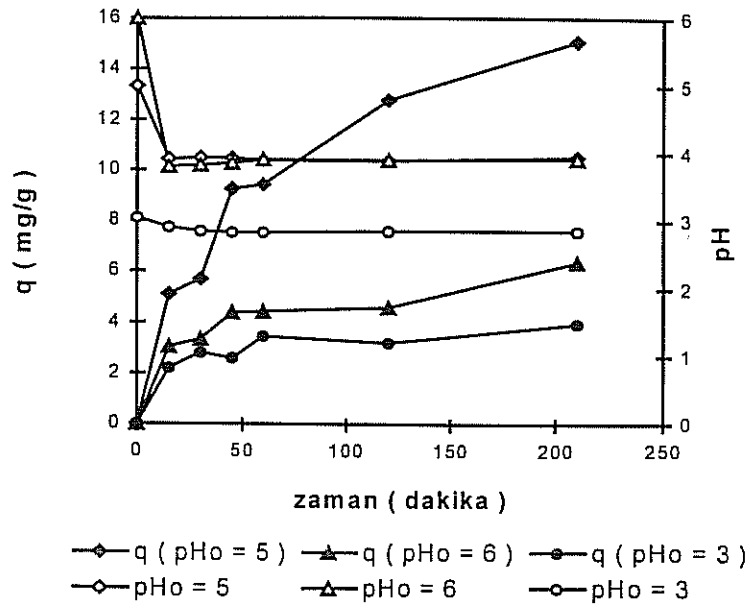
Başlangıç ortam pH'ının biyosorpsiyon üzerindeki etkisini daha iyi anlamak üzere düzenlenen bir başka deneyde pH-metre yardımı ile sürekli pH ölçümü yapılmış, pH ve adsorptif kapasitenin zamana bağlı değişimi izlenmiştir (Şekil 4.36 a ve b). Şekil 4.36-a'da görüldüğü gibi, pH'taki değişimin büyük bir kısmı adsorpsiyonun en hızlı olduğu ilk 15 dakika içinde meydana gelmiş ve daha sonra belli bir değerde sabit kalmıştır. Bu deneyde kullanılan başlangıç pH'ları 3,5 ve 6'dır. Şekil 4.36-a'da da belirtildiği gibi başlangıç pH'ının 5 ve 6 olduğu durumlarda ilk 15 dakika içerisinde pH 4 civarına düşmüş ve bu değerde sabit kalmıştır. Fakat son pH'ları aynı olmasına rağmen başlangıç pH'ının 5 olduğu ortamda adsorptif kapasite daha yüksektir. Başlangıç ortam pH'ının 3 olduğu durumda ise pH'ta fazla bir değişimin olmadığı, ayrıca Pb(II) biyosorpsiyonunun da çok düşük seviyede kaldığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.36-b'de ortam pH'ını 5'te tutmak amacıyla tampon çözelti kullanıldığında adsorptif kapasitede meydana gelen değişim gösterilmektedir. Şekil 4.36-b'de de görüldüğü gibi,

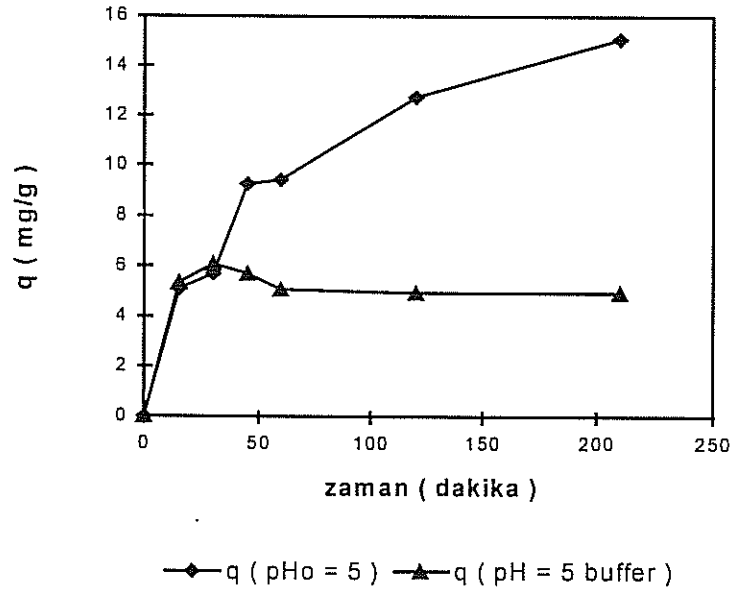
çözelti kullanılarak ortam pH'ı 5'te sabit tutulduğunda adsorptif kapasitede %70'i bir oranda azalma olmaktadır. Volesky ve May-Phillips de *S. cereviae* ile yaptıkları çalışmalarında (1995) tampon kullanımının Zn ve Cu adsorplama kapasitesinde azalmaya sebep olduğunu bulmuşlardır. Bu durumun aksine Macaskie ve diğ. (1987) immobilize *Citrobakter sp.* ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında tampon kullanımının Cd adsorpsiyonunda herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını farketmişlerdir. Bu çalışmaların yanı sıra bazı araştırmacılar (Fourest ve Roux,1992; Fourest ve diğ., 1994) tampon çözelti yerine pH-stat sistemini kullanarak pH kontrolü yoluna gitmişler ve böylece kullandıkları mikroorganizmaların adsorptif kapasitelerinde artış elde etmişlerdir.



Şekil 4.35. Adsorptif kapasitenin değişik başlangıç Pb(II) konsantrasyonlarında başlangıç pH'ına bağlı değişimi.



a)



b)

Şekil 4.36. Ortam pH'ının ve adsorptif kapasitenin zamana bağlı değişimi a) başlangıç pH=3.5 ve 6) tamponlu ve tamponsuz çözeltilerde adsorptif kapasitenin karşılaştırılması

1.2.3.2 Sıcaklığın Biyosorpsiyon Üzerindeki Etkisi

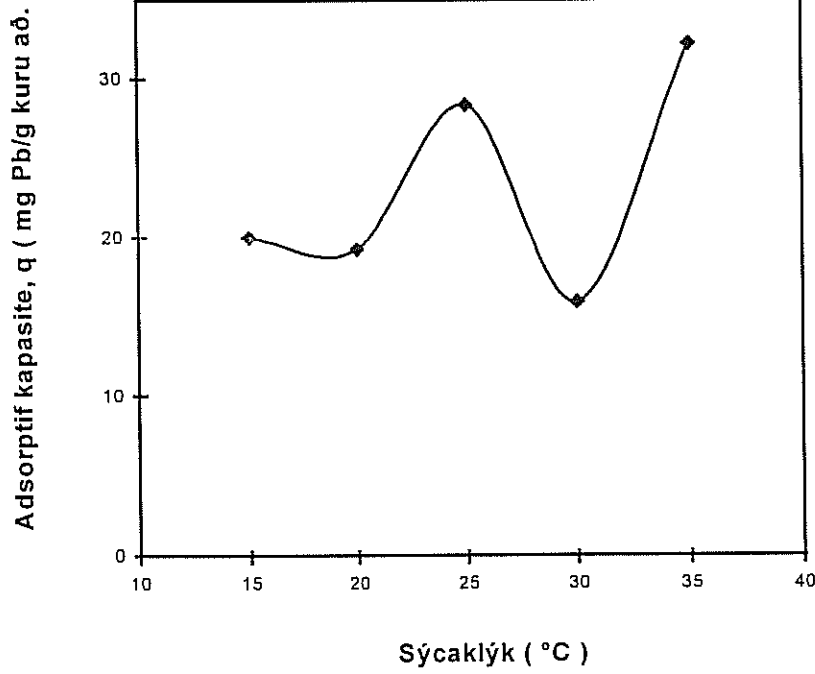
Parfitt ve Rochester (1983)'in belirttiği gibi çözülmüş maddelerin sıvı-katı arayüzeyine adsorpsiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Yani, adsorpsiyon olayı düşük sıcaklıklarda daha hızlıdır. Bununla birlikte pekçok mikroorganizma ile yapılan çalışmalar sıcaklığın metal biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir (de Rome ve Gadd, 1987; Kuyucak ve Volesky,1988; Aksu ve diğ.,1992).

Bu çalışma sırasında *Phanerochaete chrysosporium*'un genç aktif olmayan hücrelerinin Pb(II) adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi 15-35°C aralığında incelenmiştir. Bu mikroorganizma için optimum üreme sıcaklığı 35°C olduğu için daha yüksek sıcaklıklar çalışılmamıştır. Ayrıca bu projenin en önemli amaçlarından biri de ileride endüstriyel ölçekte de kullanılabilir uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntem geliştirmek olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır.

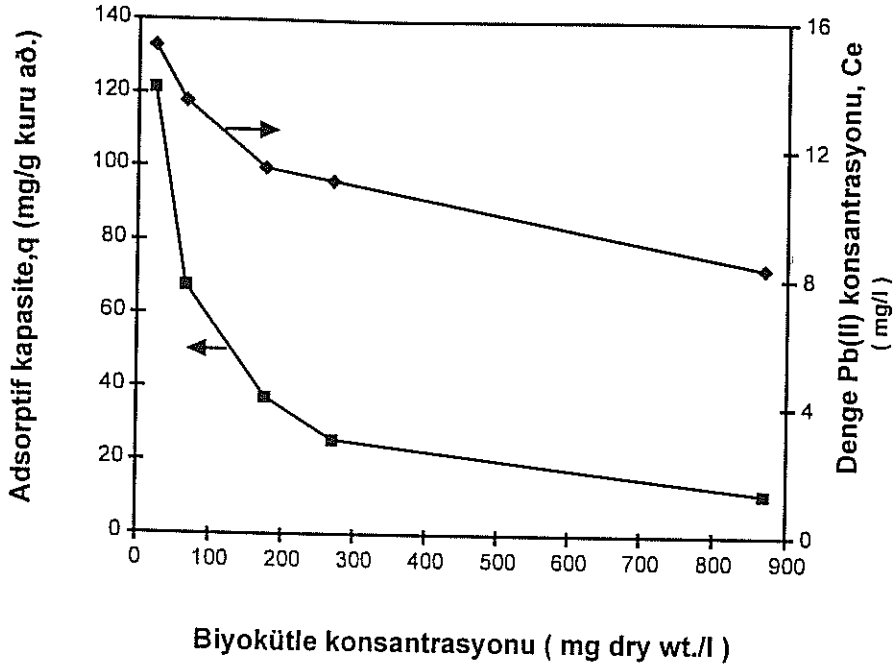
Şekil 4.37'de de görüldüğü gibi 15 ve 20°C'lik ortam sıcaklıklarında adsorptif kapasitede önemli bir farklılığa rastlanmamış, fakat sıcaklık 20°C'nin üzerine çıktığında sıcaklık artışıyla beraber kapasitede bir artış olduğu görülmüştür. Şekilden de farkedildiği gibi 30°C'lik ortam sıcaklığında adsorptif kapasitede önemli bir düşüş gözlenmiş, deneyler tekrarlandığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar metallerin mikroorganizmalar tarafından biyosorsiyonu olayının ortam sıcaklığına çok bağımlı olmadığını göstermiştir. Ayrıca bu deneylerden çıkarılan diğer bir önemli sonuç ise ortam pH'nın metal biyosorpsiyonunda sıcaklıktan daha önemli bir parametre olduğudur. Sıcaklıktaki 5°C'lik (20'den 25°C'ye) bir artış adsorptif kapasitede sadece %50 artışa sebep olurken, pH'taki 1 birim artış (3'ten 4'e) adsorptif kapasitenin %80 artmasına sebep olmuştur.

Tablo 4.14. Değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık, °C	Freundlich			Langmuir		
	K	n	R ²	a	b	R ²
25	4.5646	1.263	0.9628	250.00	0.0131	0.5746
30	2.6786	1.548	0.4411	-277.78	-0.0026	0.0047
35	5.753	1.542	0.919	161.29	0.0190	0.4890



Şekil 4.37. Sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi.



Şekil 4.38. Biyokütle konsantrasyonunun Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi

4.1.2.3.3 Fungus Konsantrasyonunun Kurşun Biyosorpsiyonuna Etkisi

Metal biyosorpsiyonunda önemli olan diğer bir parametre de metal / biyosorbent oranıdır.

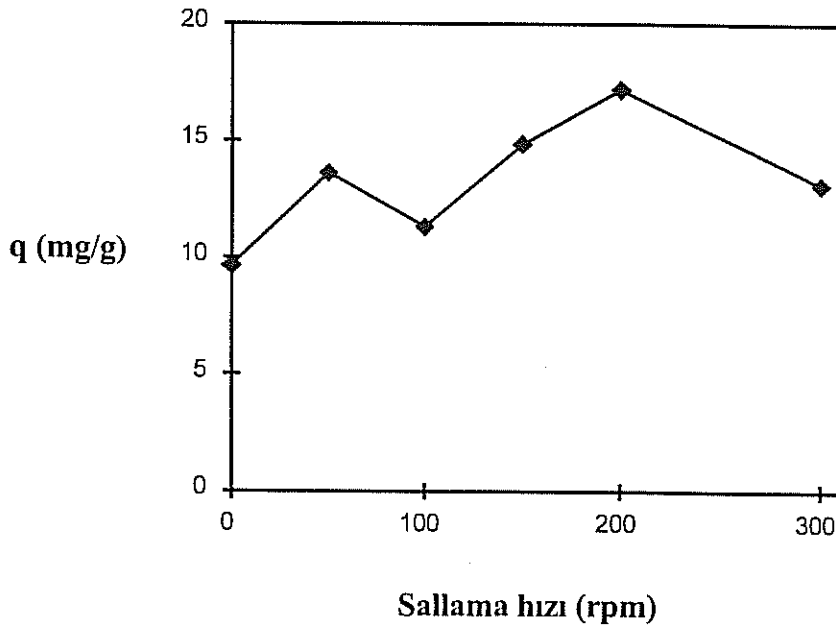
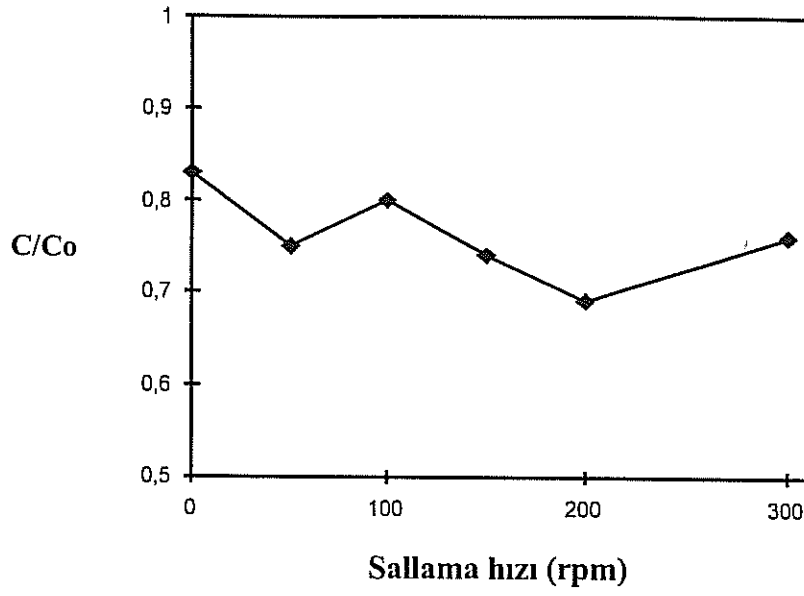
Değişik fungus konsantrasyonları ile yapılan deneylerde (Şekil 4.38) görüldü ki ortamdaki fungus miktarı arttıkça adsorptif kapasite de artmaktadır. Ayrıca en yüksek metal giderimi en fazla fungus içeren ortamda elde edilmiştir. Literatürde de benzer sonuçlara Cu (de Rome ve Gadd, 1987), Hg (Itoh ve diğ., 1975) ve Zn (Fourest ve Roux, 1992) ile yapılan çalışmalarda da rastlanmıştır. Itoh ve diğ.(1975) adsorptif kapasitenin biyosorbent konsantrasyonuna bağımlılığını hücreler arasındaki elektrostatik etkileşim olarak açıklamaktadır. Bununla birlikte, Fourest ve Roux (1992) bu bağıntının çözeltilerdeki metal eksikliğinden ileri geldiğini savunmuşlardır.

Şekil 4.38'de de görüldüğü gibi, metal konsantrasyonu sabit tutulup ortamdaki fungus miktarı azaltıldığında, bir başka deyişle metal/biyosorbent oranı artırıldığında, gram biyosorbent başına tutulan metal miktarı artmaktadır. Aynı sonuç biyokütle miktarı sabit tutulup metal konsantrasyonu artırıldığında da elde edilmiştir. Yukarıda bahsedilen birinci

durum göz önüne alındığında hücreler arası elektrostatik etkileşimin biyosorpsiyonda etkili olduğu düşünülebilir. Fakat ikinci durum dikkate alındığında, solusyondaki metal konsantrasyonunun adsorptif kapasite üzerinde daha etkili olduğu farkedilmektedir. Bir başka deyişle, metal/biyosorbent oranı artırıldığında metal iyonları ile fungus arasındaki etkileşme olasılığı daha fazladır. Bu sonuç da Fourest ve Roux (1992)'un hipotezlerini doğrulamaktadır.

4.1.2.3.4 Sallama Hızının Pb Biyosorpsiyonuna Etkisi

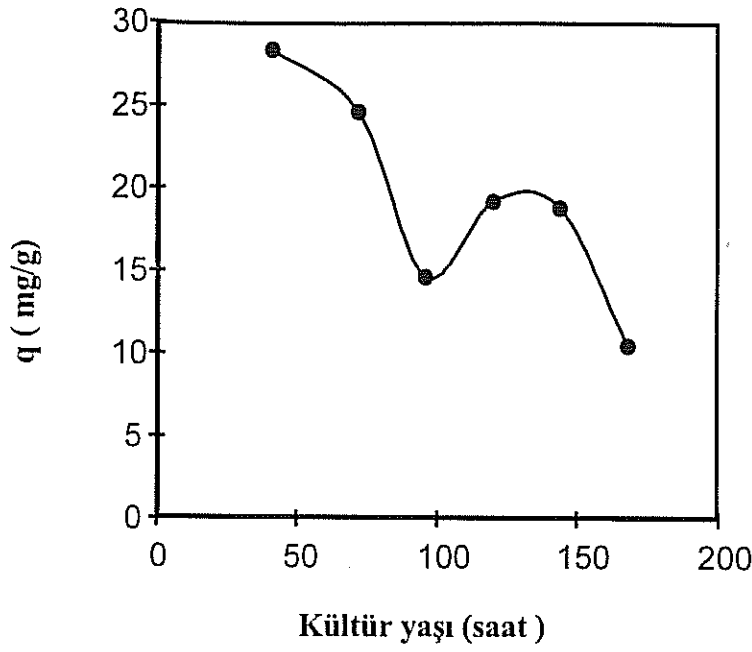
Sallama hızının Pb(II) biyosorpsiyonuna etkisini araştırmak amacıyla 0, 50, 100, 150, 200 ve 300 rpm'lik sallama hızlarında 20 mg/L'lik başlangıç kurşun konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Sallama hızı 0 ile 200 rpm aralığında artırıldığında adsorptif kapasite de artmakta, sallama hızı daha fazla artırıldığında ise adsorptif kapasitede düşüş meydana gelmektedir. Optimum sallama hızı olarak 200 rpm belirlenmiştir. Yüksek sallama hızlarında kapasitenin düşük olmasının sebebi yüksek hızın hücre yüzeyine tutunmuş metali yüzeyden ayırmakta etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. Sallama hızının *P.chrysosporium*'un aktif olmayan hücreleri tarafından Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi.

4.1.2.3.5 Kültür Yaşının Biyosorpsiyona Etkisi

Literatür taraması sırasında biyokütle yaşının metal biyosorpsiyonunu nasıl etkilediği konusunda fazla çalışma yapılmadığı farkedilmiş, bu bağıntıyı araştırmak için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde aktif olmayan 41 saatlik, 3, 4, 5, 6 ve 7 günlük funguslar kullanılmıştır.



Şekil 4.40. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin kültür yaşına bağlı değişimi

Şekil 4.40'da verilen deneysel sonuçlar biyokütle yaşı arttıkça Pb adsorpsiyonunun azaldığını göstermiştir. Bu azalmanın sebebi, deneyler sırasında da farkedilen yaşa bağlı olarak hücre yapısının değişmesidir. Bilindiği gibi hücre duvarı en önemli biyosorpsiyon yüzeyidir ve hücre duvarının yapısı metal giderimini önemli ölçüde etkilemektedir. Deneyler sırasında gözlemlenen bir nokta ise kültür yaşı arttıkça hücre duvarının daha sıkı bir hal aldığı ve daha sağlamlaştığıdır. Özellikle 7 günlük fungus bilyelerinin oldukça sert bir yapıya sahip olduğu farkedilmiştir. Bu fungusun adsorptif kapasitesinin diğer yaştaki funguslara nazaran çok düşük olması, hücre duvarında bulunan gözeneklerin metal tutunumundaki önemini ortaya koymuştur.

4.1.2.3.6 Ön-ışleme Tekniklerinin Kurşun Arıtımına Etkisi

Literatür taraması kısmında da belirtildiği biyosorbentlerin kapasiteleri arttırmak için bazı ön-ışleme metodları geliştirilmiştir. Bu işlemler sırasında kullanılan kimyasallar arasında en iyi sonuçları asit ve alkali çözeltilerle yapılan ön-ışlemler vermektedir.

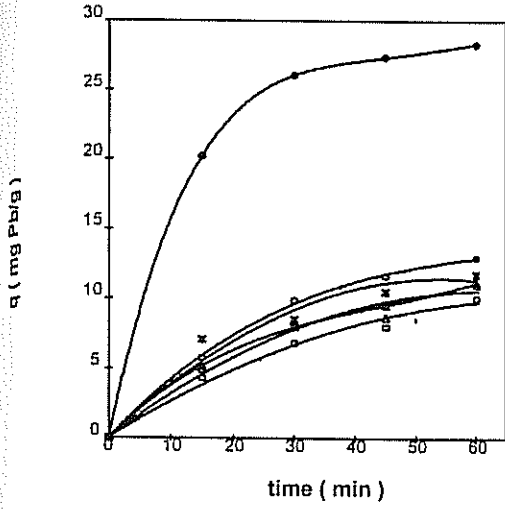
Bu projede de bu ön-ışleme tekniklerinin bazılarının arıtıma etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar 41 saatlik (en genç) ve 7 günlük (en yaşlı) funguslar ile gerçekleştirilmiştir. Daha

ede belirtildiği gibi 7 günlük fungus daha sıkı bir hücre duvarı yapısına sahip ve Pb adsorplama kapasitesi oldukça düşüktü. Uygulanacak ön-işleme metodları ile bu fungusun kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır, böylece sağlam bir yapıya sahip olan bu fungusun elde yapılacak bir endüstriyel ölçekteki kolon uygulaması için uygun bir hale getirilmesi düşünülmüştür.

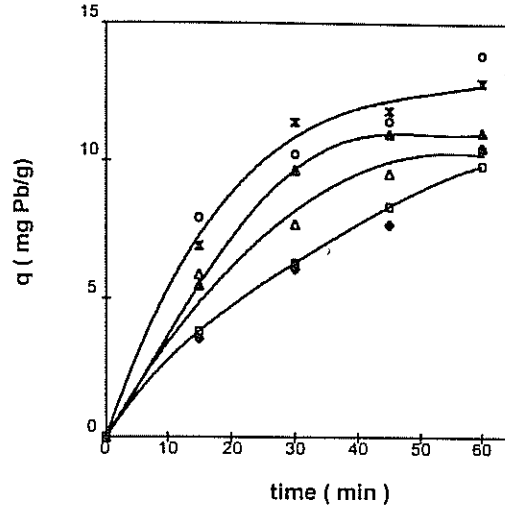
Deneyisel çalışmaların bu aşamasında mikroorganizmalara uygulanacak ön işlemler için en uygun kimyasalların HClO_4 (perklorik asit) ve NaOH olduğuna karar verilmiştir. Asit uygulaması ile hücre duvarında daha fazla adsorpsiyon yüzeyleri açmak (Huang ve diğ., 1996; Huang ve diğ., 1990), alkali uygulaması ile de yüzeydeki negatif yükün artırılması amaçlanmıştır.

Şekil 4.41'de asitle işleme tekniğinin kurşun arıtımına etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi asit uygulaması 41 saatlik fungusun veriminde azalmaya sebep olurken aynı uygulama 7 günlük fungusun Pb(II) gideriminin artmasına sebep olmuştur. Genç fungusun adsorptif kapasitesindeki azalmanın en önemli nedeni asitin hücre yapısında deformasyona sebep olmasıdır. 41 saatlik fungusun asite tabi tutulduğu süre 5 dakikadan 40 dakıkaya çıkarıldığında adsorptif kapasitede %28'lik bir artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte, asitle işleme süresindeki artış 7 günlük fungusun adsorptif kapasitesinde %41'lik artışa sebep olmuştur. 7 günlük fungusun kapasitesindeki bu artış bu asitin hücre duvarında yeni adsorpsiyon yüzeyleri açmakta etkili olduğunu göstermiştir.

NaOH ile yapılan alkali uygulaması, her iki fungusun kapasitelerinde artışa sebep olmuştur (Şekil 4.42). Bu artış 41 saatlik fungus için % 90 civarında, 7 günlük fungus için ise % 100'dür. Buna rağmen genç fungusun kapasitesi yaşlı fungusa göre daha fazladır. Daha önce de belirtildiği gibi 41 saatlik fungusun hücre duvarı daha gözenekli bir yapıdadır. Bu nedenle alkali uygulaması bu fungusun diğer fungusa göre daha fazla negatif yükü yüklenmesine sebep olmuş, bu da genç fungusun kapasitesinin daha fazla olmasında etkili olmuştur. Bu sonuçlar hücre duvarı yapısının metal adsorplamadaki önemini bir kez daha vurgulamıştır.



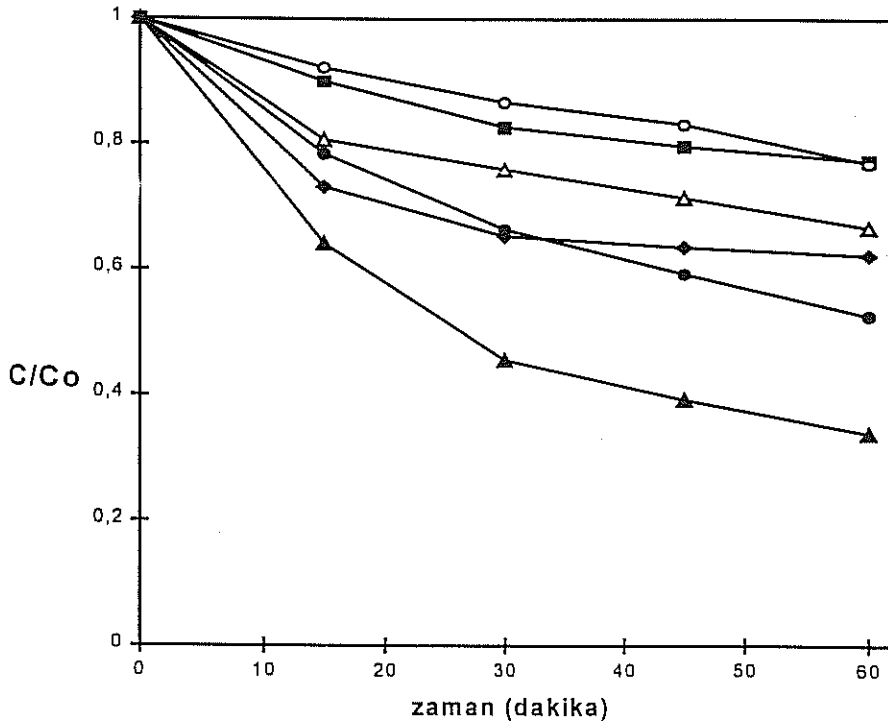
a)



b)

◆ Untreated □ 5 min ▲ 10 min ▼ 20 min ✕ 30 min ○ 40 min

Şekil 4.41. Asitle ön-işleminin fungal Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi a) 41-saatlik fungus b) 168-saatlik fungus (başlangıç Pb(II) kons.=20 mg/l, T = 35°C, 200 rpm)



◆ 41 saatlik fungus
 ■ 40 dakika asitle işlenmiş 41 saatlik fungus
 ▲ NaOH ile işlenmiş 41 saatlik fungus
 ○ 7 günlük fungus
 ▼ 40 dakika asitle işlenmiş 7 günlük fungus
 ✕ NaOH ile işlenmiş 7 günlük fungus

Şekil 4.42. Ön-işleme tekniklerinin değişik yaşta *P.chrysosporium* hücrelerinin Pb(II) adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi.

2 C. versicolor İle Elde Edilen Bulgular

Şekil 4.43'deki bölümlerde *C. versicolor* 'un durgun fazdaki hücreleriyle yapılan metal biyosorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

2.1 C. versicolor'un Değişik Metalleri Adsorplama Kabiliyeti

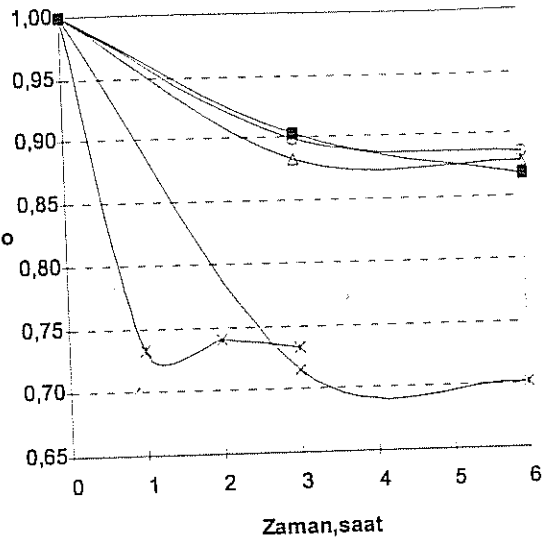
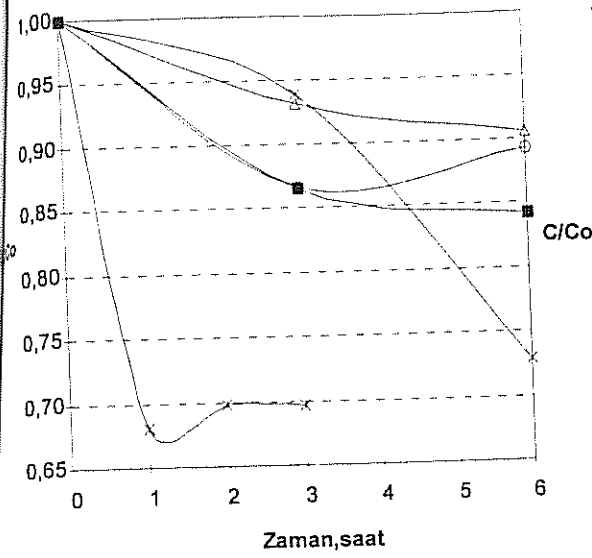
Çalışmaların bu ilk kısmında adı geçen mikroorganizmanın adsorpsiyon sırasındaki metal seçiciliğini araştırmak amacıyla Cu(II), Cr(III), Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) metalleri ile deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen adsorptif kapasiteler, en yüksek kapasiteyle adsorplanan ve en ümit verici sonuçlar veren metalin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Şekil 4.43 ve 4.44'de yukarıda belirtilen ağır metallerin *C. versicolor* tarafından adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi değişik başlangıç metal konsantrasyonları için verilmiştir. Şekil 4.43'den anlaşılacağı gibi Ni(II) ve Pb(II) metalleri için biyosorpsiyon kapasitesi diğer metallerden farklıdır. Ayrıca metallerin adsorplanma hızları da farklılık göstermektedir. Çalışılan metal konsantrasyonlarının hemen hemen hepsinde, bu metallerin adsorplanma hızı diğer metallerden daha fazladır. Tüm metaller arasında Ni(II) en hızlı olarak adsorplanırken, Cd(II) ve Cu(II) en yavaş adsorplanan metallerdir.

Şekil 4.43 ve 4.44 de görüldüğü gibi Ni(II) biyosorpsiyonunun dengeye ulaşması için 2 saat yeterli olurken, diğer metaller için bu süre 6 saate kadar çıkmaktadır. Ayrıca Ni(II) adsorpsiyonunun da çok hızlı olduğu, toplam giderimin % 90'ının ilk 1 saat içinde gerçekleştiği görülmektedir. Fakat yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında (150 ppm) normalden farklı bir adsorpsiyona rastlanmış, tutulan metalin ikinci saatten sonra geri bırakıldığı görülmüştür. Aynı durum Pb(II) için de söz konusudur.

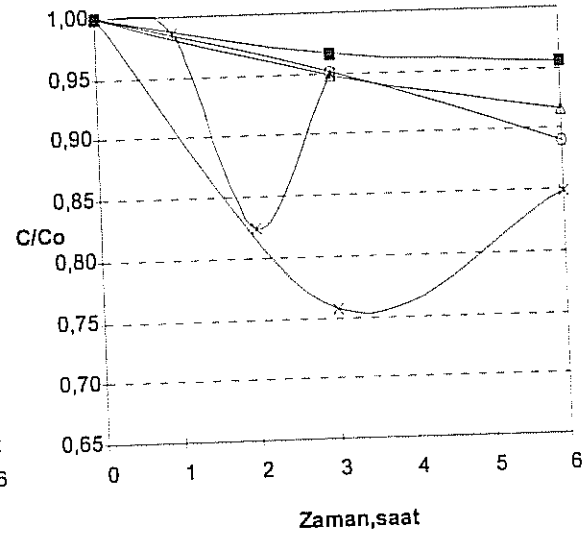
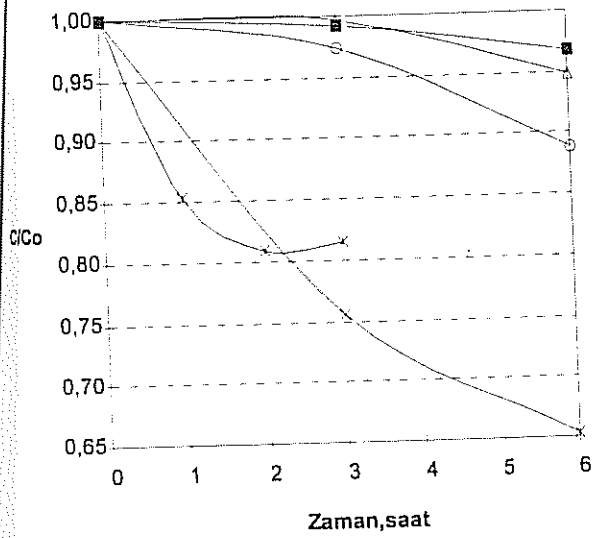
Yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum adsorptif kapasiteye 3 saat içinde ulaşılrken, 10 ppm'lik başlangıç konsantrasyonuyla çalışıldığında maksimum kapasiteye ulaşmak için 6 saatin yeterli olmadığı farkedilmiştir.

Ayrıca başlangıç kurşun konsantrasyonu arttıkça Pb(II) giderim hızının arttığı ve denge zamanının kısaldığı gözlenmiştir.



a) \circ Cr \blacksquare Cu \triangle Cd \times Pb $*$ Ni

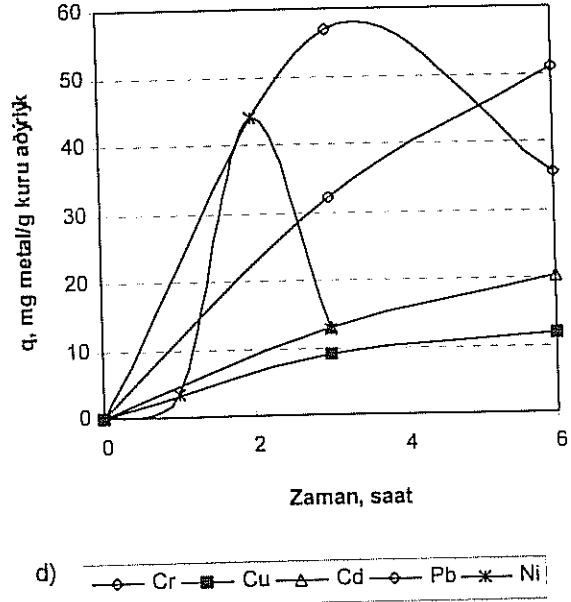
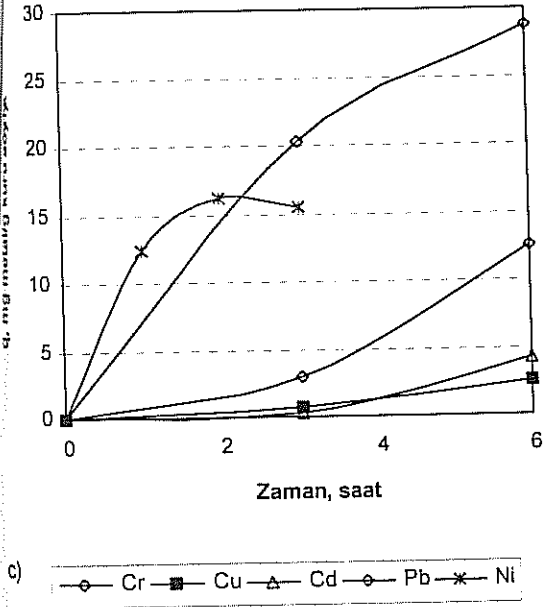
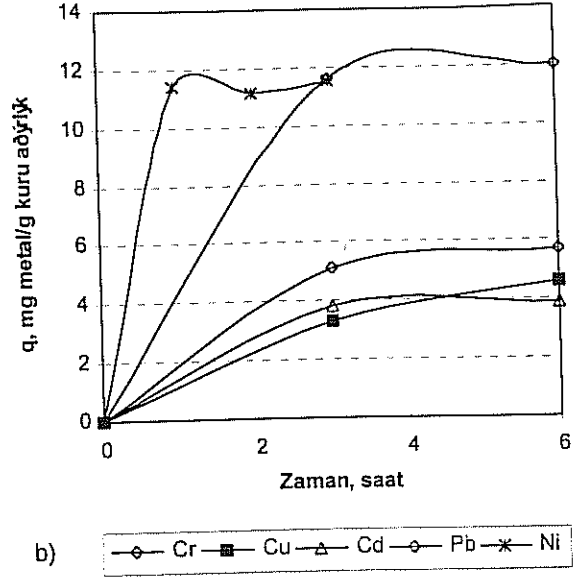
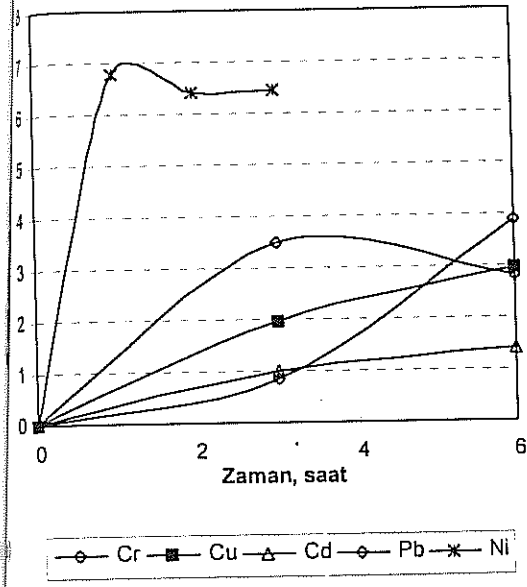
b) \circ Cr \blacksquare Cu \triangle Cd \times Pb $*$ Ni



c) \circ Cr \blacksquare Cu \triangle Cd \times Pb $*$ Ni

d) \circ Cr \blacksquare Cu \triangle Cd \times Pb $*$ Ni

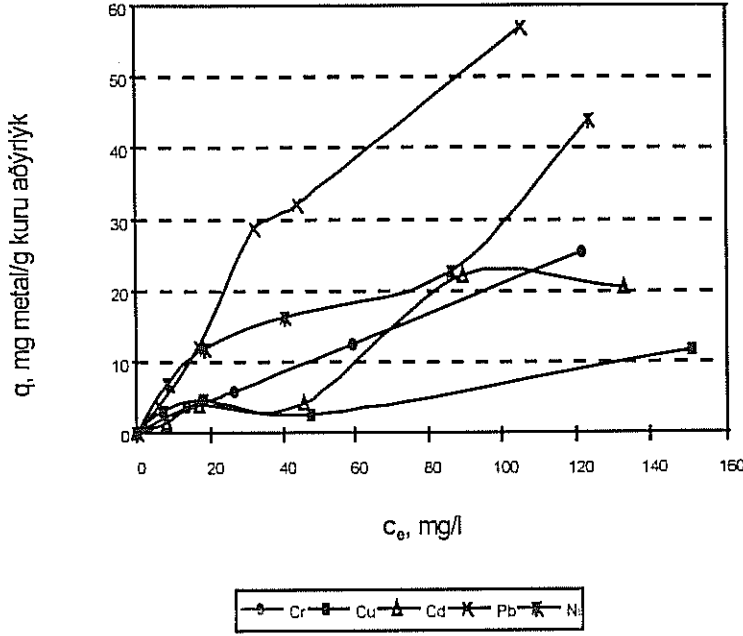
Şekil 4.43. Değişik başlangıç metal konsantrasyonlarında metal konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 150 ppm



Şekil 4.44. Test edilen metaller için adsorptif kapasitelerin zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 150 ppm başlangıç metal konsantrasyonu.

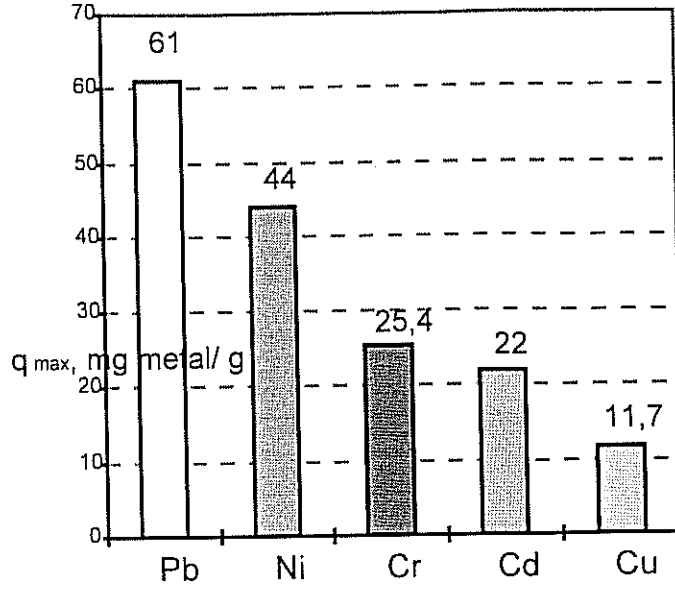
Şekil 4.45'te çalışılan tüm metaller için çizilmiş adsorpsiyon izotermeleri görülmektedir. Bu Şekil *C. versicolor*'un Pb(II) ve Ni(II) Őeiciliđini belirgin bir Şekilde göstermektedir. Bunun yanısıra bu Şekil Pb(II) ve Ni(II) adsorpsiyonunda maksimum kapasiteye ulaşmak için daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarının çalışılması gerekliliğini vurgulamaktadır. Çalışılan

konstrasyon aralığında Cr(III) ve Cu(II) düşük biosorptif kapasiteler göstermiş, Cd(II) maksimum adsorptif kapasiteye yaklaşık 90 mg/L denge konstrasyonu ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.45. Test edilen metaller için biosorpsiyon izotermi.

C. versicolor'un Pb(II), Ni(II), Cr(III), Cd(II) ve Cu(II) metallerini maksimum adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 4.46'da verilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek adsorptif kapasite Pb(II) (61 mg/g) ile elde edilmiş, bunu 44 mg/g ile Ni(II), 25.4 mg/g ile Cr(III) ve 22 mg/g ile Cd(II) izlemektedir. En düşük kapasite Cu(II) ile elde edilmiştir (11.7 mg/g). Elde edilen bu değerler literatürde belirtilen değerlerle karşılaştırıldığında 61 mg/g'lık kapasitenin başka funguslarla elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, Holan ve Volesky (1995) *Rhizopus nigricans* ile 166 mg Pb/g kapasite elde ederlerken, *Absidia orchidis* ile yaptıkları bir çalışmalarında 351 mg Pb/g kapasiteye ulaşmışlardır. *Rhizopus arrhizus* ile 91 mg Pb/g (Tobin ve diğ.,1984) ve 55 mg Pb/g (Fourest ve Roux,1992) gibi adsorptif kapasiteler de elde edilmiştir. Fakat, adı geçen çalışmalarda ortam koşulları (sıcaklık, pH, sallama hızı ve başlangıç metal konstrasyonu gibi) bu çalışmadaki koşullardan farklı olabileceği için adsorptif kapasitedeki farklılıkların mikroorganizmanın türünden kaynaklandığını söylemek mümkün değildir. Ayrıca biosorbente uygulanan ön-işlemler de kapasitenin yüksek olmasında etkili olabilmektedir.

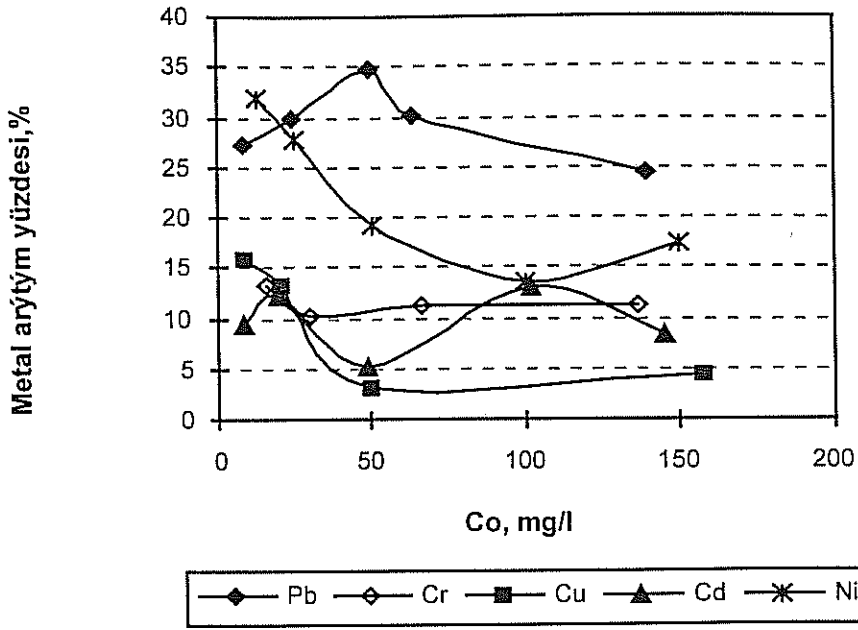


Şekil 4.46. Test edilen metaller için maksimum biyosorptif kapasiteler

Pb(II) ile karşılaştırıldığında daha düşük kapasiteyle tutulmuş olmasına rağmen, Ni(II) ile elde edilen adsorptif kapasiteler literatürdeki sonuçlardan daha yüksektir. Ayrıca literatürde funguslarla Ni(II) biyosorpsiyonu üzerine fazla çalışma yoktur. Bütün bu sebeplerden dolayı bundan sonraki deneyler Pb(II) ve Ni(II) üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Şekil 4.47'te başlangıç metal konsantrasyonunun metal giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Genellikle, başlangıç konsantrasyonu arttıkça metal giderimi azalmaktadır. Bununla birlikte daha önce de belirtildiği gibi düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon hızı yavaş olduğundan, metal giderimindeki azalma özellikle 50 ppm'den yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında görülmüştür. Benzer şekilde Cd(II) adsorpsiyonu da başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak salınım göstermektedir.

Test edilen beş metal içerisinde, başlangıç konsantrasyonundan en çok etkilenen metal Ni(II)'dir. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 10-100 mg/L aralığında değişirken, Ni(II) giderim yüzdeleri de 32 ila 13 arasında değişmektedir. Bununla beraber Cr(III) adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonundan fazla etkilenmediği görülmüştür.



Şekil 4.47. Başlangıç metal konsantrasyonunun metal arıtımı üzerindeki etkisi

Çalışmanın bu kısmından, kullanılan mikroorganizmanın değişik metalleri adsorplama etkinliğinin şu sırayla değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Pb(II) > Ni(II) > Cr(III) > Cd(II) > Cu(II). Test edilen metaller arasında en iyi biyosorptif kapasiteler Pb(II) ve Ni(II) ile elde edildiğinden ve Ni(II) için bulunan adsorptif kapasite literatürdeki değerlerden çok daha yüksek olduğundan bu aşamadan sonraki çalışmalar bu metaller üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

4.2.2 Nikel Biyosorpsiyonu

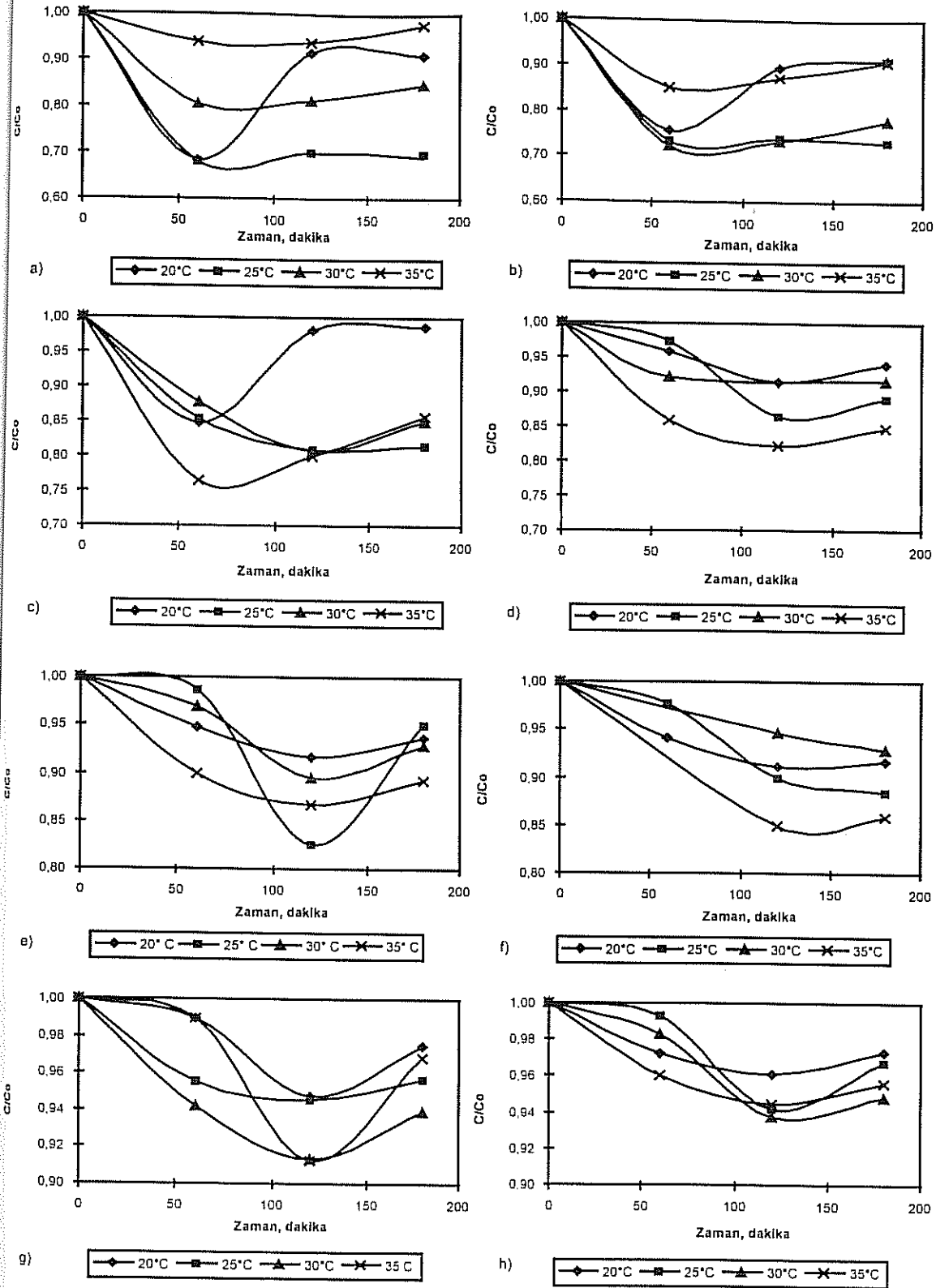
Bu bölümde *C.versicolor*'un Ni(II) biyosorpsiyonuna yönelik detaylı çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir.

4.2.2.1 Temas Süresinin Ni(II) Biyosorpsiyonuna Etkisi

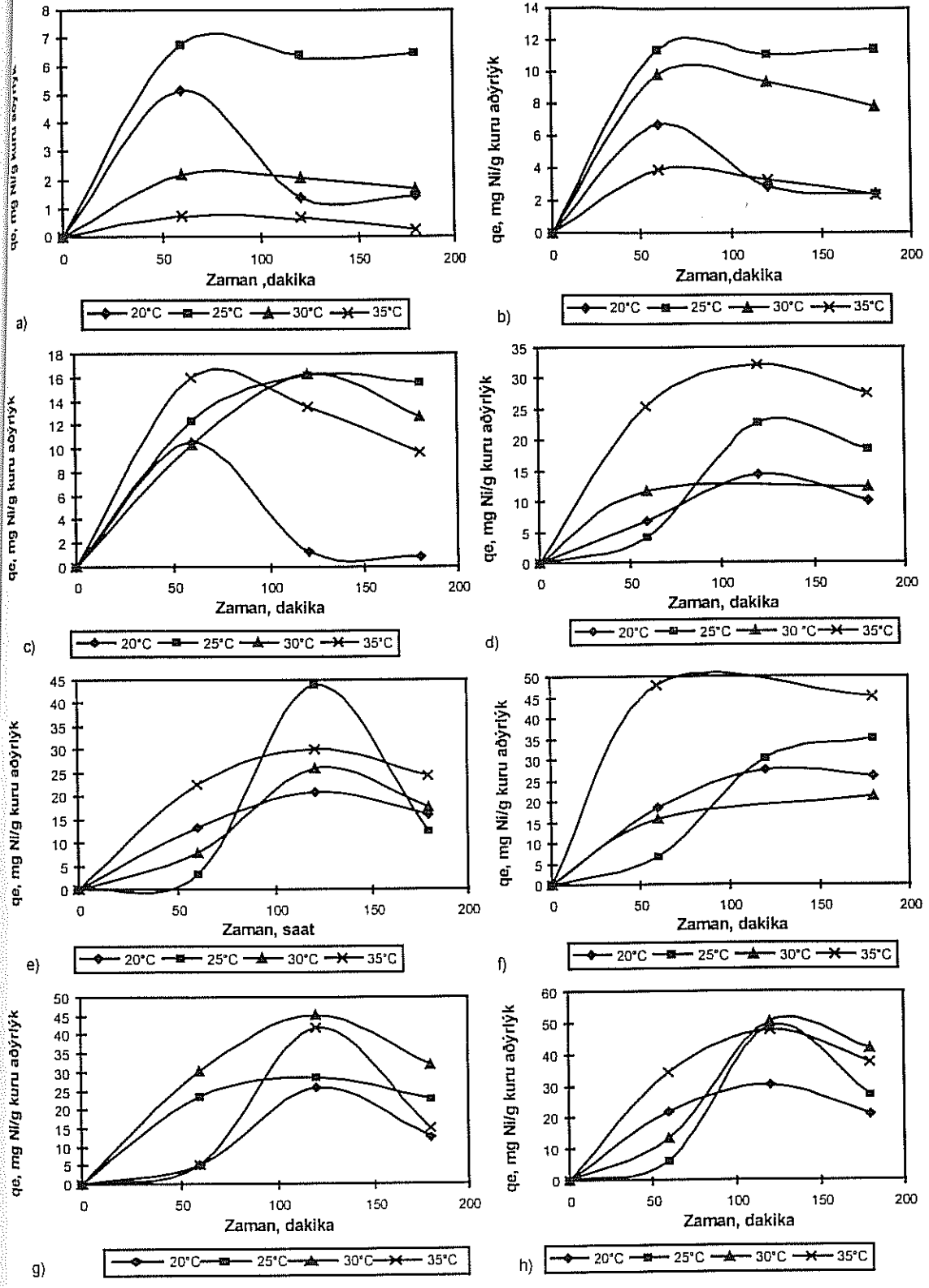
Genel olarak biyosorpsiyon prosesi, 24 saatten kısa bir sürede dengeye ulaşıldığında hızlı bir proses olarak kabul edilmektedir (Bell ve Tsezos, 1987). Bu amaçla *C.versicolor*'un biyosorptif kapasitesi değişik zamanlarda ve değişik başlangıç Ni(II) konsantrasyonlarında ölçülmüş ve Şekil 4.48 ve 4.49'da metal giderimi ve biyosorptif kapasitenin zamana bağlı değişimi gösterilmiştir.

yüksek metal konsantrasyonlarında, örneğin 10, 20 ve 50 ppm, 1 saatlik temas süresi maksimum Ni(II) tutma kapasitesine ulaşmak için yeterli bir süredir. Ayrıca, metal giderim hızı da bu konsantrasyonlarda çok daha fazla olduğu için bu mikroorganizma düşük konsantrasyonda Ni(II) içeren atıksuların arıtılması için çok uygundur.

Başlangıç konsantrasyonunun 50 ppm'den yüksek olduğu durumlarda, dengeye ulaşmak için geçen süre 2 saate çıkmakta bu da şu sonucu beraberinde getirmektedir: başlangıç konsantrasyonu arttıkça dengeye ulaşmak için gerekli süre de artmaktadır. Bir başka deyişle, Ni(II) sorpsiyon hızı konsantrasyon arttıkça azalmaktadır.



Şekil 4.48. *C. versicolor* ile Ni(II) artırımının zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50ppm d) 100 ppm e) 150 ppm f) 200 ppm g) 300 ppm h) 500 ppm



Şekil 4.49. *C. versicolor* ile Ni(II) biyosorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi
a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm
b) f) 200 ppm g) 300 ppm h) 500 ppm.

Şekil 4.49'da görüldüğü üzere, 20°C ortam sıcaklığında, dengeden sonra metalin geri bırakıldığı görülmüş, bu geri bırakımın 10, 20, 50 ppm gibi seyreltik ve 300 ve 500 ppm gibi yüksek Ni(II) başlangıç konsantrasyonlarında daha hızlı olduğu belirlenmiştir. 150 ve 100 ppm'lik Ni(II) çözeltilerinde çok az geri bırakım görülmüştür.

2.2.2 Denge Çalışmaları - Ni(II) Biyosorpsiyon İzotermi

C. versicolor'un Ni(II) biyosorpsiyon izotermi Freundlich ve Langmuir İzoterm eşitlikleri kullanılarak 20, 25, 30 ve 35°C'de belirlenmiş ve bu 2 modelden elde edilen sonuçlar adı geçen mikroorganizma tarafından Ni(II) biyosorpsiyonunu en iyi tanımlayan modelin seçilmesinde kullanılmıştır. Bu modeller, *C. versicolor* tarafından Ni(II) tutulması olayının kimyasal, dengeye ulaşmış ve doygunluğa dayalı bir mekanizmaya sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, tutunma yüzeyleri doygunluğa ulaşmaya kadar başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon artmakta; ayrıca adsorptif kapasite sıcaklıkla değişmektedir.

Şekiller 4.50-4.53'te de görüldüğü gibi *C. versicolor* tarafından Ni(II) tutulması olayını en iyi Freundlich izotermi tanımlamaktadır. Bununla beraber deneysel verilerin büyük bir çoğunluğu Langmuir modeline de uymaktadır. Freundlich izotermi sabitleri Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.15. Ni(II) Biyosorpsiyonu için Freundlich İzoterm Sabitleri

Sıcaklık, °C	K	R ²	n	1/n
20	2.0389	0.97	2.2017	0.454
25	3.4746	0.92	2.3079	0.433
30	0.9876	0.83	1.5552	0.643
35	0.2593	0.85	1.0460	0.956

Tablo 4.15 sıcaklığın biyosorpsiyon üzerindeki etkisini açık bir şekilde belirtmektedir. Bu etkiyi daha iyi gözleyebilmek için farklı sıcaklıklardaki biyosorptif kapasiteler Tablo 4.15'de belirtilen Freundlich sabitleri kullanılarak 100 ppm'lik denge Ni(II) konsantrasyonu için hesaplanmıştır. Bu sonuçlarla değişik sıcaklıklardaki adsorptif kapasitelerin karşılaştırılması daha kolay olmuştur. Sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16. *C. versicolor*'un Değişik Sıcaklıklarda Ni(II) Sorpsiyon Kapasiteleri
(100 ppm denge metal konsantrasyonu)

Sıcaklık, °C	Denge Sorpsiyon Kapasitesi, qe, mg Ni(II)/g biyosorbent
20	17
25	26
30	19
35	21

Tablo 4.15'den anlaşıldığı gibi biyosorptif kapasite sıcaklıkla önemli ölçüde değişim göstermektedir. Tablodan görüldüğü gibi $1/n$ değerleri 0.43 ile 0.96 arasında değişmektedir. Kennedy ve Pham (1995), $1/n$ değerinin sorpsiyon mekanizmasının bir indikatörü olduğunu belirtmişlerdir. 1'e yakın $1/n$ değerleri sabit paylaşımlı sorpsiyon mekanizmasını göstermektedir. Bu mekanizmada adsorplanan madde kolayca sorbent içine nüfuz etmektedir. 20, 25 ve 30°C'lik ortam sıcaklıklarında elde edilen $1/n$ değerleri fazla bir farklılık göstermedikleri için bu sıcaklıklardaki Ni(II) biyosorpsiyon mekanizmalarının aynı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte sıcaklık 35°C'ye çıktığında mekanizmada önemli bir değişiklik olmakta ve $1/n$ değeri 1'e çok yakın bir değer (0.96) olarak bulunmaktadır. Bu da Ni(II)'in kolayca biyosorbent içine nüfuz ettiğini göstermektedir. Buna rağmen, Tablo 4.17'de de verildiği gibi, *C. versicolor*'un 35°C'de maksimum Ni(II) adsorplama kapasitesi 30°C'deki kapasitesine göre daha düşüktür. Kapasitedeki bu düşüş, Kennedy ve Pham (1995)'in bulgularını doğrulamaktadır: sıcaklık arttıkça sorpsiyon yüzeylerinin sayısı azaldığı için biyosorptif kapasite de düşmektedir.

Tablo 4.17. *C. versicolor*'un Değişik Sıcaklıklarda Maksimum Ni(II) Sorpsiyon Kapasiteleri

Sıcaklık, °C	q_{max} , mg Ni/g biyosorbent
20	30
25	48
30	52
35	50

Tablo 4.18. Değişik Sıcaklıklardaki Ni(II) Biyosorpsiyonu

Langmuir Parametreleri

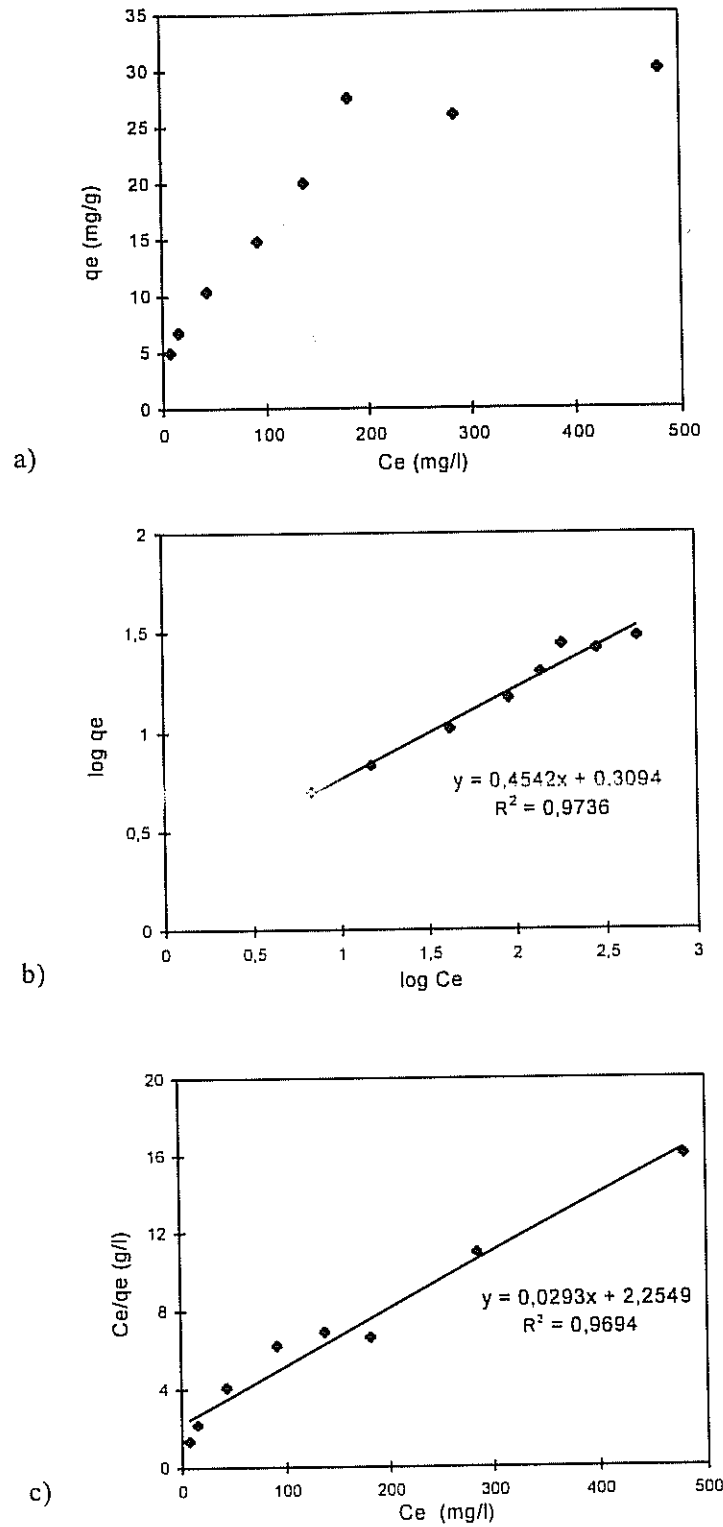
Sıcaklık, °C	A	b	R ²
20	34.1297	0.0130	0.97
25	50.2513	0.0138	0.88
30	71.4286	0.0040	0.57
35	106.3830	0.0024	0.25

Langmuir eşitliğinin sıcaklığın Ni(II) biyosorpsiyonu üzerindeki etkisini tanımlamaktaki yeterliliğini belirlemek amacıyla, denge konsantrasyonuna karşılık denge konsantrasyonu/adsorptif kapasite oranı bir grafik halinde çizilmiştir (Şekiller 4.50-4.53). Ortam sıcaklığının 35°C olduğu durum dışında, Langmuir modeli Ni(II) biyosorpsiyonunu tanımlayabilmektedir. Tablo 4.18'de Langmuir modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

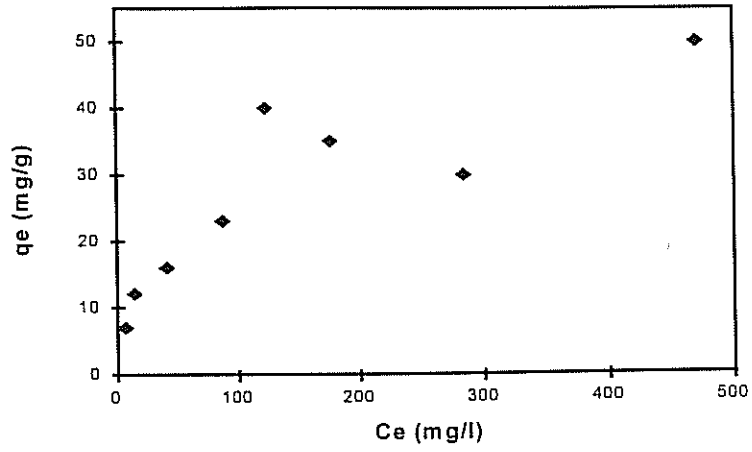
Bir Langmuir izoterm sabiti olan b, biyosorbentin adsorplanacak maddeye olan ilgisinin gücünü gösterir. Genelde, yüzey adsorpsiyonu teorisine dayalı olan Langmuir izotermi pasif adsorpsiyonu tanımlamakta etkilidir. Bu nedenle model, içerisinde metabolik olarak yönlendirilen biyoakümüülasyonun ve metal birikiminin yer aldığı biyosorpsiyon olayını tanımlamakta yeterli olmamakta ve yanlış değerlendirmelerin yapılmasına sebep olabilmektedir.

Şekillerden de görüldüğü gibi 35°C'deki deneysel veriler Langmuir izotermine uygunluk göstermemektedir; bu da sıcaklığın yüzeyde meydana getirdiği deformasyonlar veya kompleks metal tutma mekanizmasından dolayı olabilir.

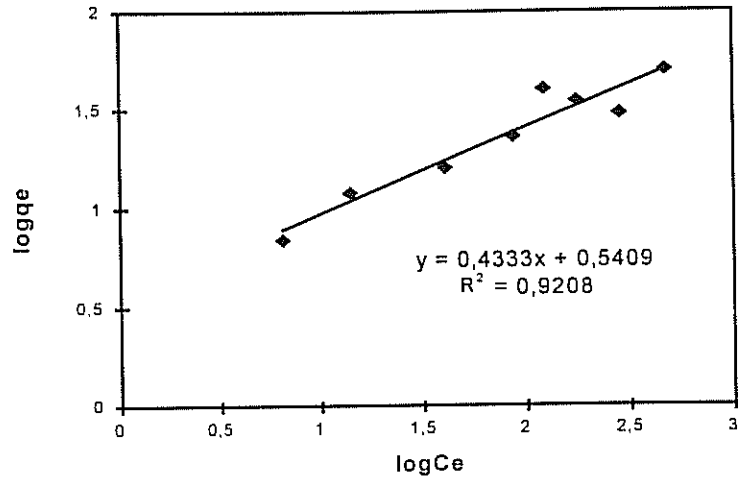
Çalışmanın bu kısmındaki bulguların tersine, Holan ve diğ. (1993) ve Greene (1987) çapraz-bağlanmış deniz yosunlarıyla değişik ortam pH'larında yaptıkları çalışmalarda Ni(II) biyosorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olmadığını bulmuşlardır.



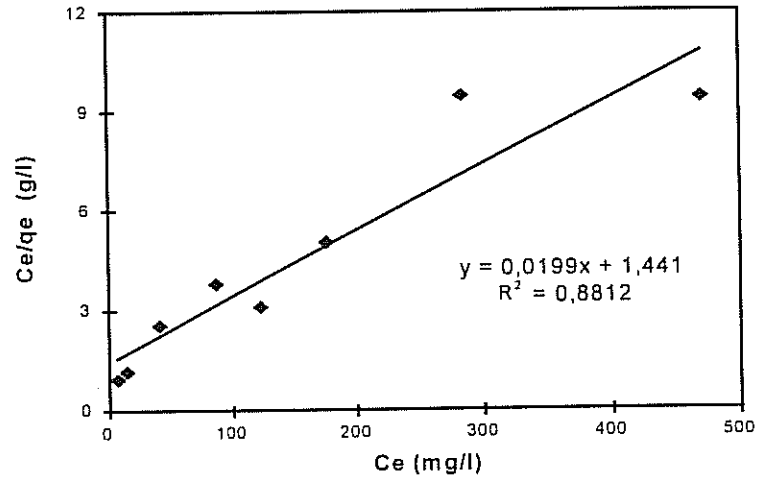
Şekil 4.50. Ni(II) adsorpsiyon izotermi T=20°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.



a)

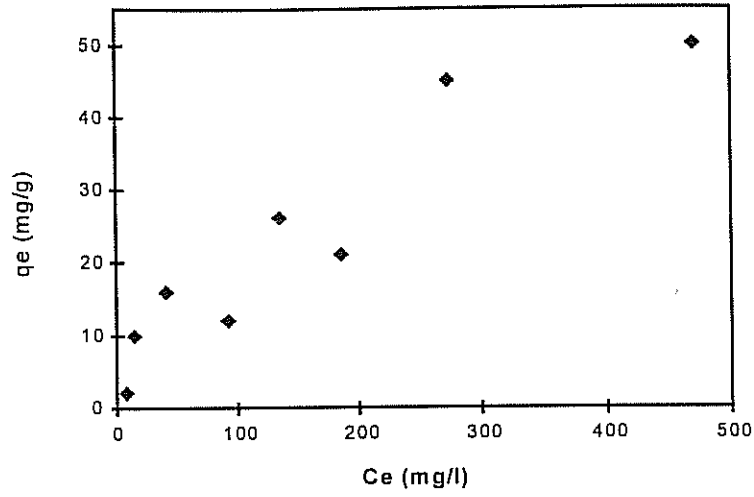


b)

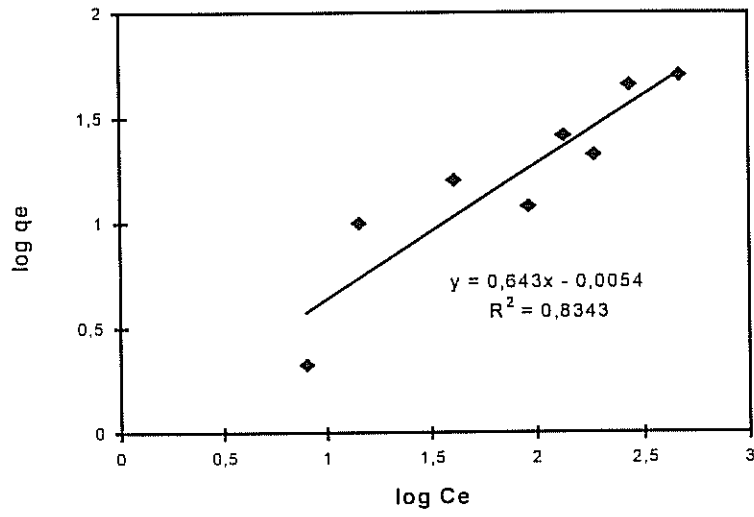


c)

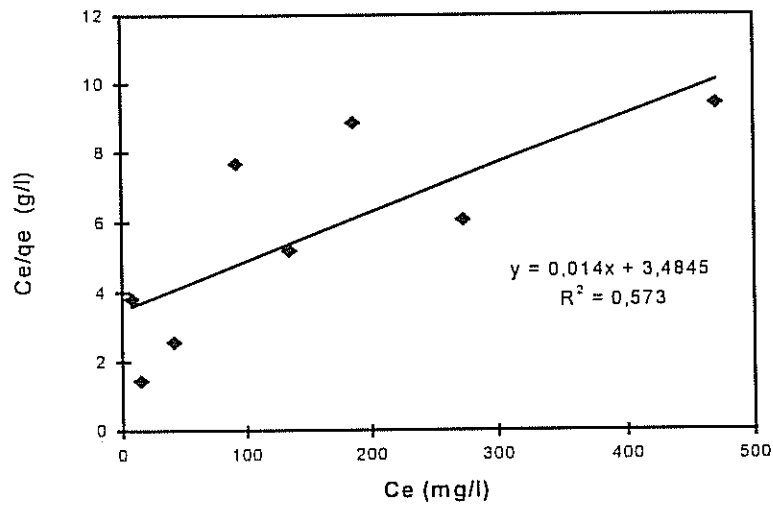
Şekil 4.51. Ni(II) adsorption izotermi T=25°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.



a)

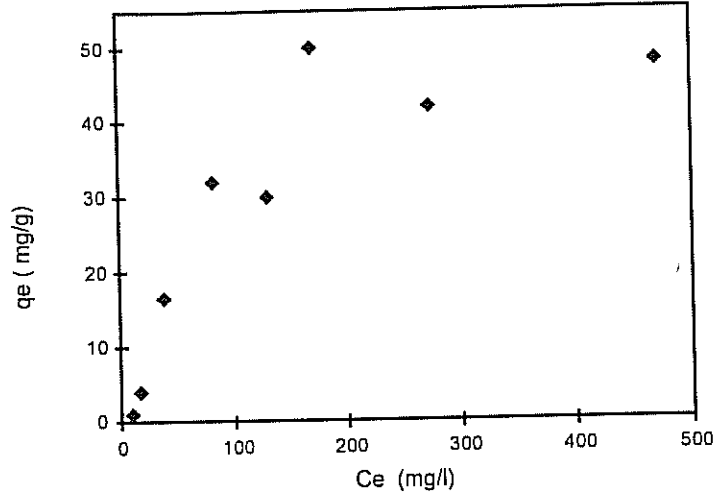


b)

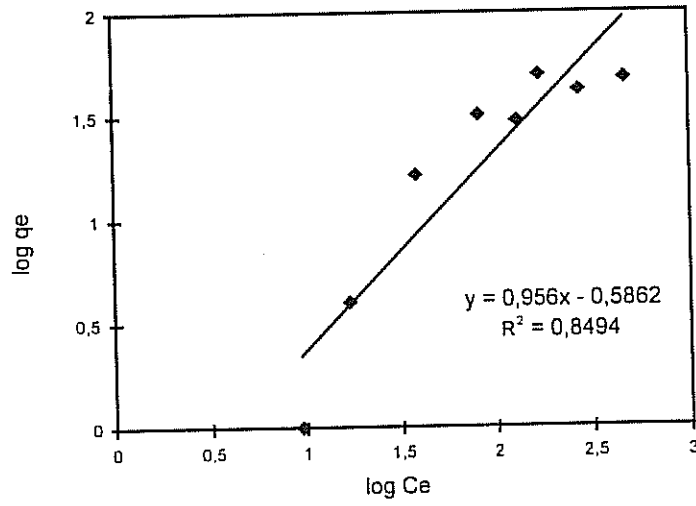


c)

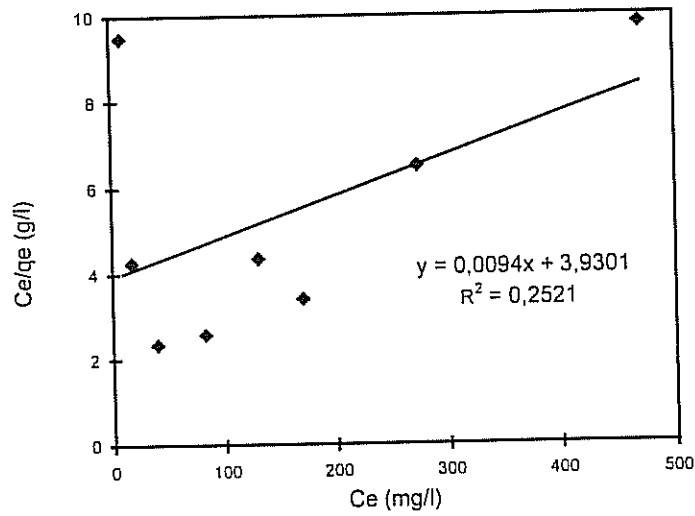
Şekil 4.52. Ni(II) adsorption izotermi T=30°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.



a)



b)



c)

Şekil 4.53. Ni(II) adsorpsiyon izotermi T=35°C Biosorpsiyon izotermi
b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.

4.2.3 Sallama Hızının Etkisi

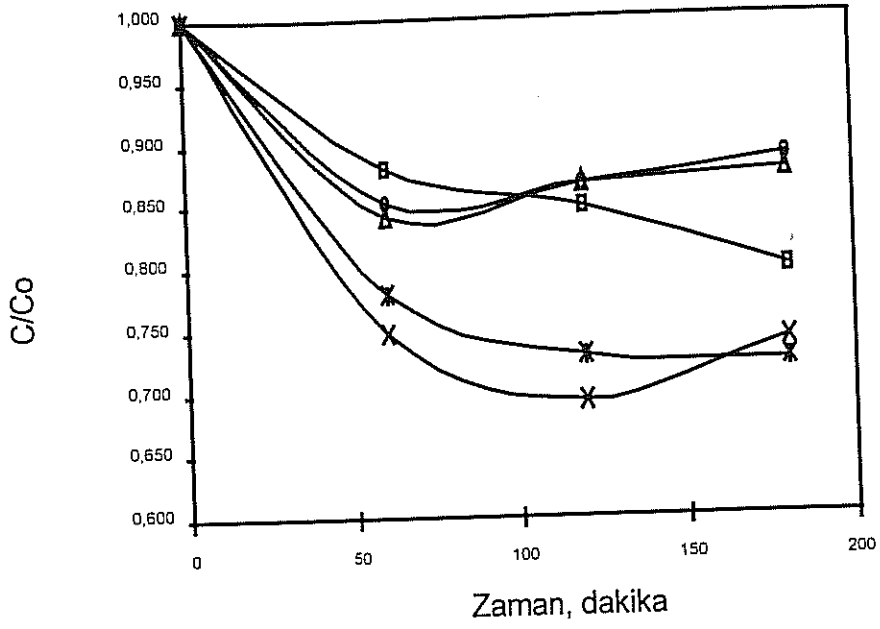
Şekil 4.54 a ve b'de Ni(II) giderimi ve biyosorptif kapasitenin değişik sallama hızlarında (0, 50, 100, 150 ve 200 rpm) zamana bağlı değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 150 ve 200 rpm gibi yüksek sallama hızlarında Ni(II) biyosorpsiyon hızı da yüksektir. Ayrıca biyosorptif kapasite yine bu sallama hızlarında diğer hızlara göre daha fazladır. 150 rpm sallama hızında 2 saat içerisinde 10 mgNi/g biyosorbent'lik maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bununla birlikte, bu sallama hızında 3.saatten sonra geri bırakım hızı konusuna gelmiş, bu nedenle 200 rpm'lik sallama hızı tercih edilmiştir.

50 ve 100 rpm'lik hızlarda hemen hemen aynı oranda Ni(II) giderimi elde edilmesi oldukça ilginç bir sonuçtur ve herhangi bir sallama işlemi yapmadan böyle bir biyosorptif kapasiteye ulaşılması büyük bir avantajdır. Buna rağmen, 50 rpm'lik hızla 100 rpm'den daha yüksek biyosorptif kapasiteye ulaşılmış olmasına yeterli bir açıklama getirilememiştir.

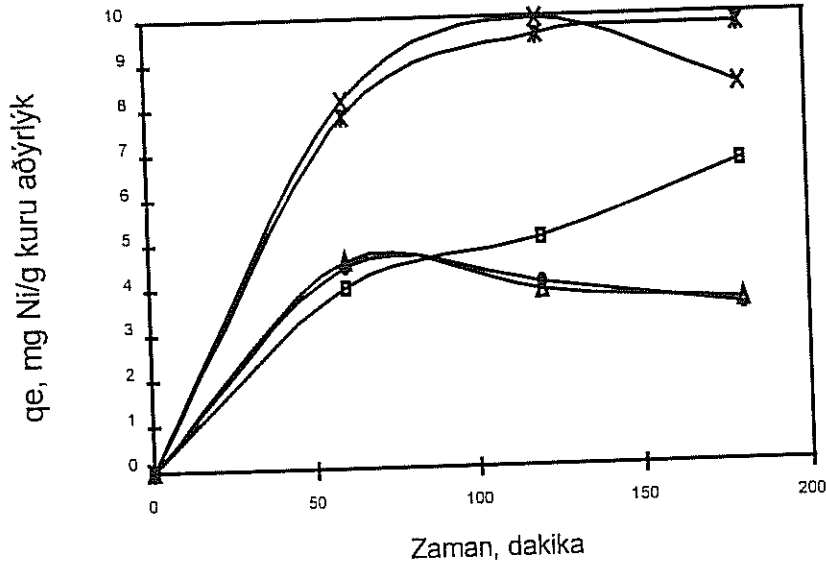
Bu çalışmadan elde edilen diğer bir ilginç sonuç ise düşük sallama hızlarında (150 rpm hariç) maksimum adsorptif kapasiteye daha kısa zamanda ulaşılmasıdır. Bunun sebebi de bu hızlarda nikelin *C. versicolor* hücreleri içine daha kolay nüfuz edebilmesi ve adsorpsiyon yüzeylerine kolaylıkla ulaşabilmesidir.

4.2.2.4 Başlangıç Nikel Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

Ni(II) biyosorpsiyonununun değişik sıcaklıklarda başlangıç metal konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 4.55'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Sıcaklık arttıkça, çalışılan her başlangıç konsantrasyonunda adsorptif kapasitenin de arttığı görülmüştür. Bu artış sıcaklık 20°C'den 25°C'ye çıkarıldığında daha belirgindir. Kapasitenin sıcaklığa bağlı değişimi Tablo 4.19 ve Şekil 4.56'da da görülmektedir. Şekil 4.56'da görüldüğü gibi, başlangıç konsantrasyonundaki artış, özellikle 25,30 ve 35°C'lik ortam sıcaklıklarında, adsorptif kapasitede artışa sebep olmuştur. Sonuç olarak şöyle söylenebilir: *C. versicolor*'un Ni(II) adsorplama kapasitesi başlangıç konsantrasyonları artırılarak, özellikle yüksek sıcaklıklarda, arttırılabilir.



a)



b)

○ 0 rpm □ 50 rpm ▲ 100 rpm ✕ 150 rpm ✕ 200 rpm

Şekil 4.54. Sallama Hızının Ni(II) Biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi.

4.2.3 Kurşun Biyosorpsiyonu

Bu bölümde *C. versicolor*'un Pb(II) biyosorpsiyonuna yönelik detaylı çalışmalarını sonuçlarına yer verilmiştir.

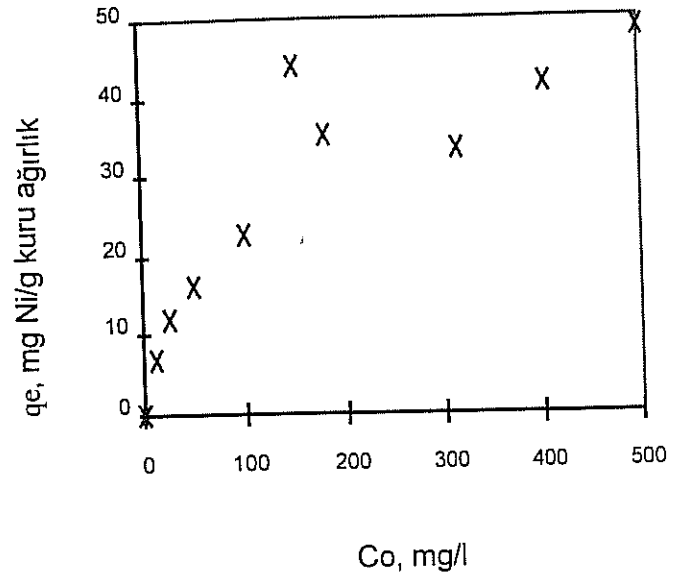
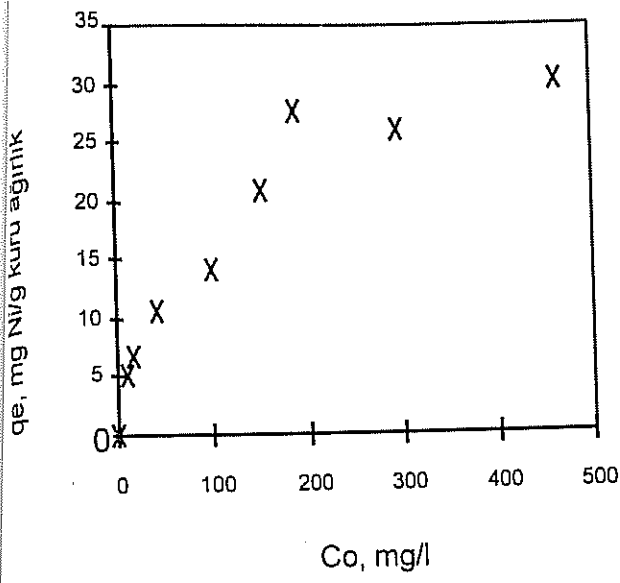
Tablo 4.19. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun Değişik Sıcaklıklarda
Biyosorpsiyon Kapasitesi üzerindeki Etkisi

Sıcaklık, °C	100 mg/L	200 mg/L	500 mg/L
20	17	24	29
25	24	36	47
30	25	39	49
35	27	40	48

4.2.3.1 Temas Süresinin Pb(II) Biyosorpsiyonuna Etkisi

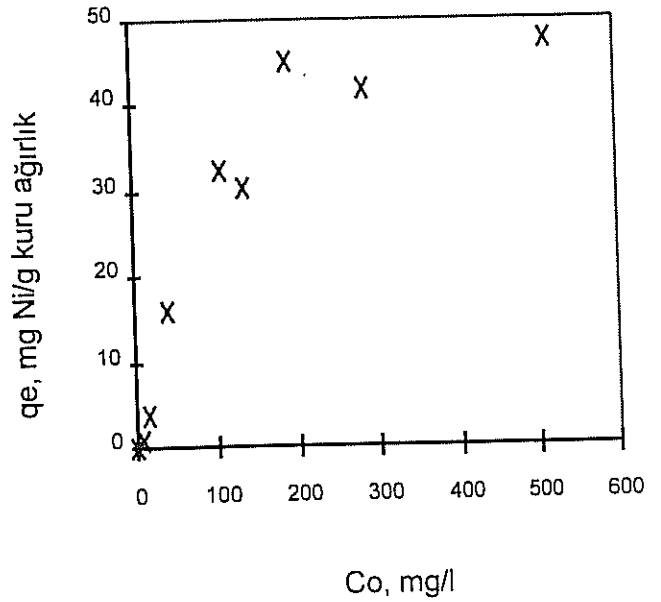
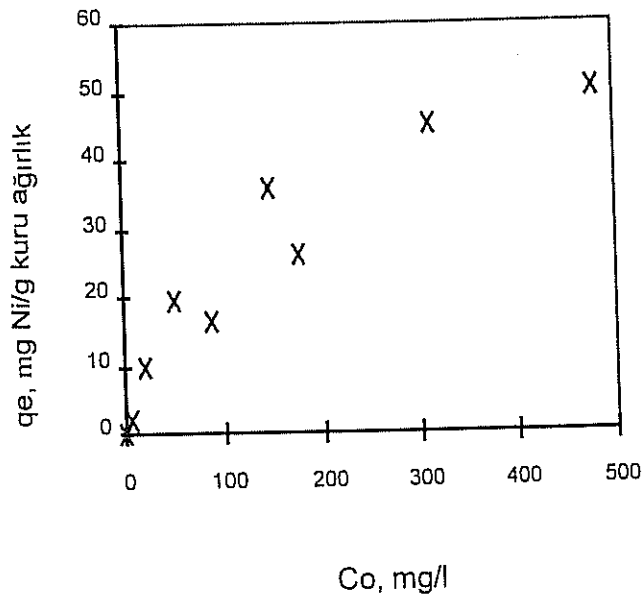
Şekil 4.57 ve 4.58'de Pb(II) gideriminin ve biyosorptif kapasitenin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Pb(II) biyosorpsiyonunda 2 saat içerisinde maksimum kapasiteye ulaşılmış ve en yüksek adsorpsiyon hızı düşük metal konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Çalışılan sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarının bazılarında ise ilk 1 saat içinde maksimum adsorptif kapasiteye ulaşılabildiği görülmüştür.

Çalışmaların başında 0,3 ve 6.saatte numuneler alınmış, fakat daha sonra yapılan detaylı Pb(II) adsorpsiyonu deneylerinde 3. ve 6. saatler arasında metalin geri bırakılması ve tekrar adsorplanmasının söz konusu olduğu farkedilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde temas süresi 3 saatle sınırlandırılmış ve 1'er saat arayla numuneler alınmıştır. Şekil 4.56'dan anlaşıldığı gibi gerçek denge zamanının belirlenmesi oldukça zor olmuştur, fakat genel olarak 1 saat içinde dengeye ulaşıldığı (20°C'de 2 saat içinde) söylenebilir. Düşük sıcaklıklarda maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için yüksek sıcaklıklara göre daha fazla zaman gerekmektedir. Denge zamanı konusundaki bu belirsizlikten dolayı, adsorpsiyon izotermi maksimum kapasiteler göz önüne alınarak çizilmiştir (Şekil 4.58).



a)

b)

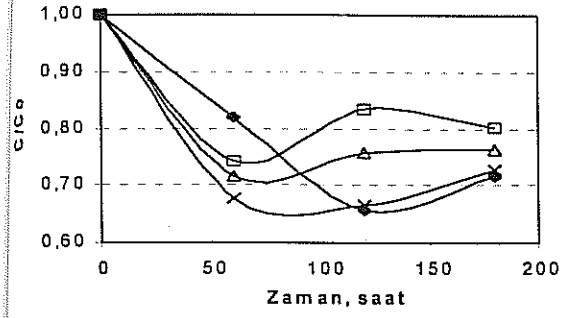


c)

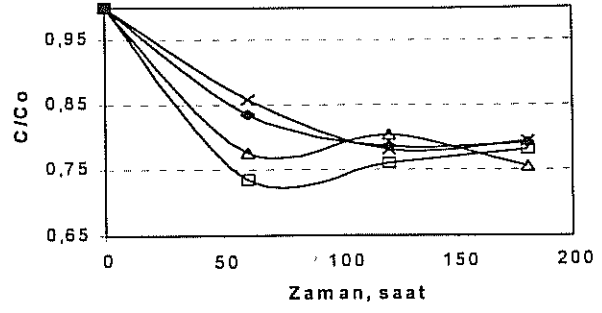
d)

Şekil 4.56. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi

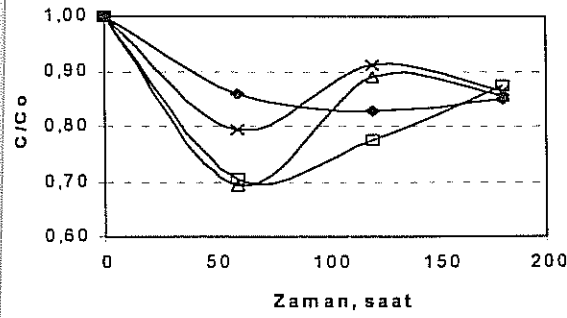
a) 20°C b) 25°C c) 30°C d) 35°C



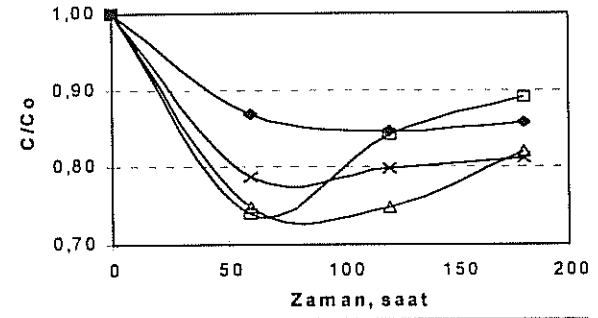
a) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



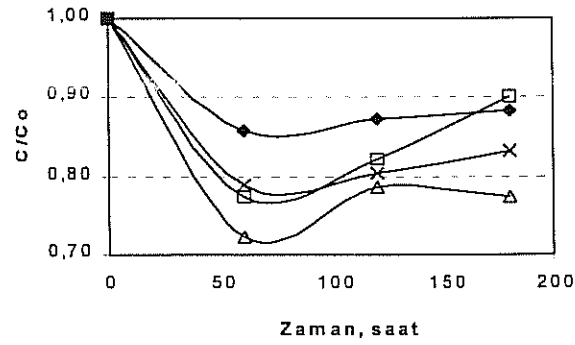
b) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



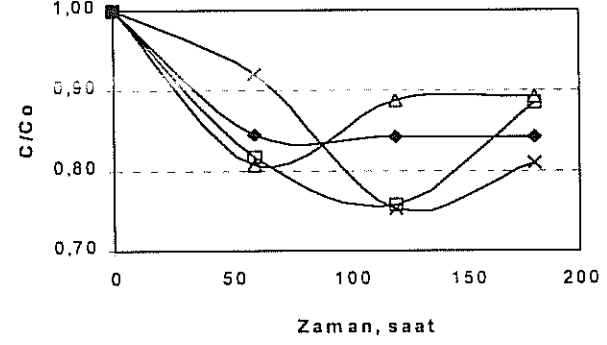
c) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



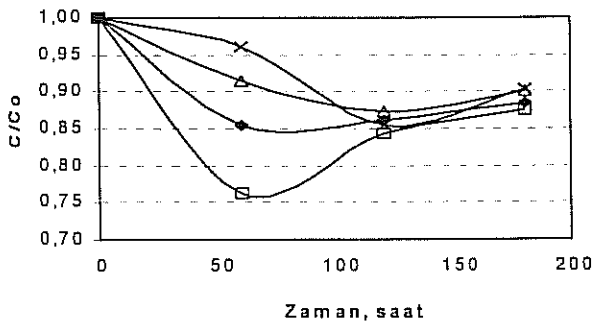
d) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



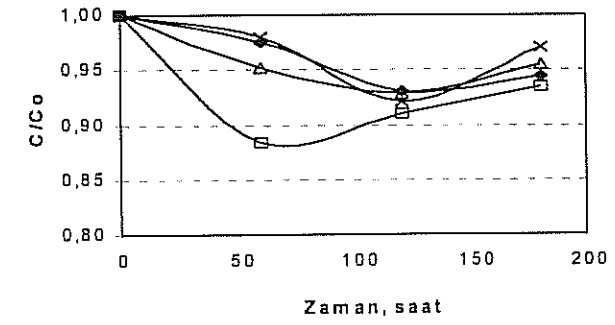
e) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



f) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C

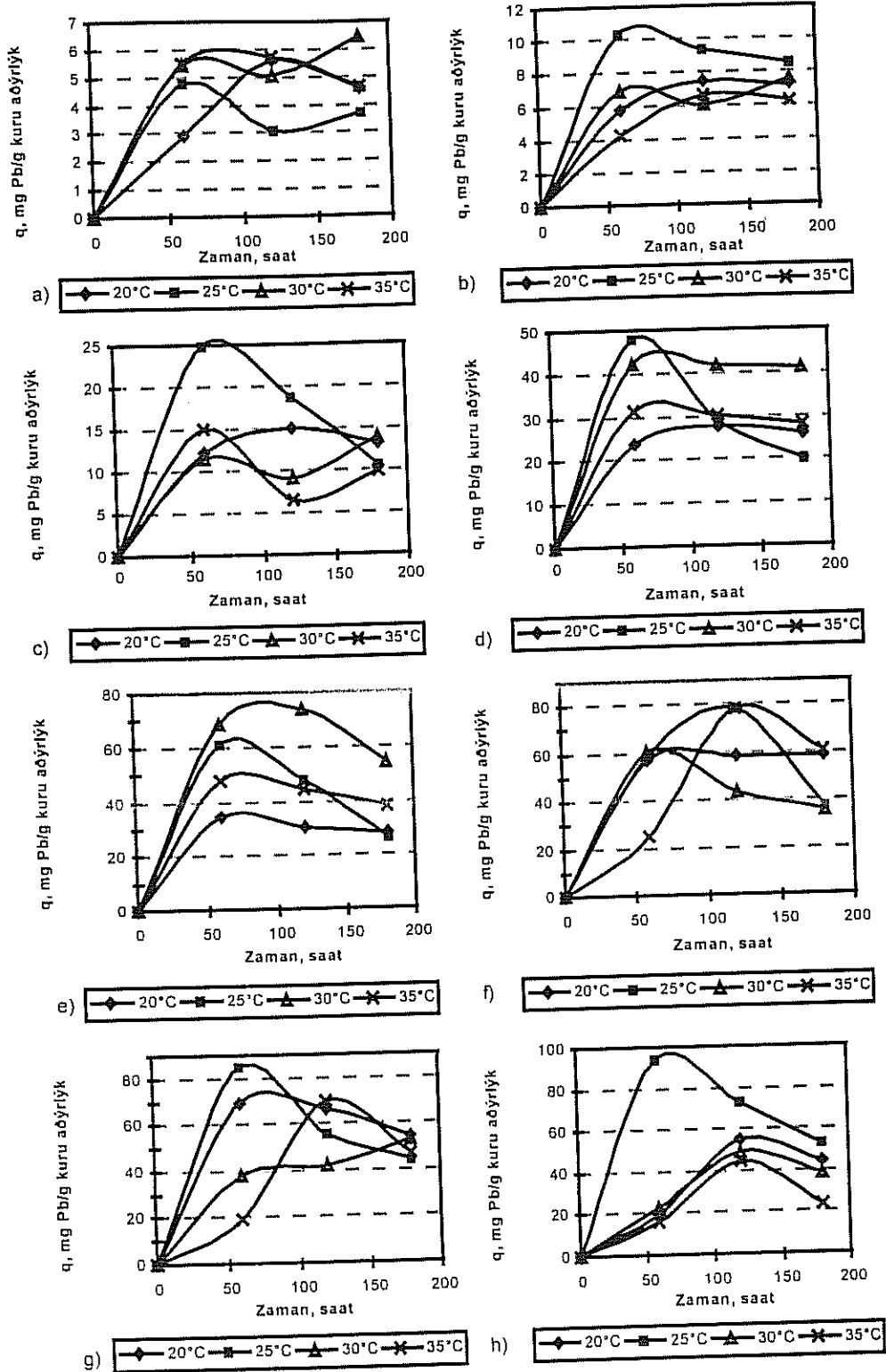


g) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C



h) —◆— 20°C —□— 25°C —△— 30°C —×— 35°C

Şekil 4.57. *C. versicolor* tarafından Pb(II) arıtımının değişik başlangıç metal konsantrasyonlarında zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm f) 200 ppm d) g) 300 ppm h) 500 ppm.



Şekil 4.58. *C. versicolor*'un Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin değişik ortam sıcaklıklarında zamana bağlı değişimi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 50 ppm d) 100 ppm e) 150 ppm f) 200 ppm g) 300 ppm h) 500 ppm başlangıç konsantrasyonu.

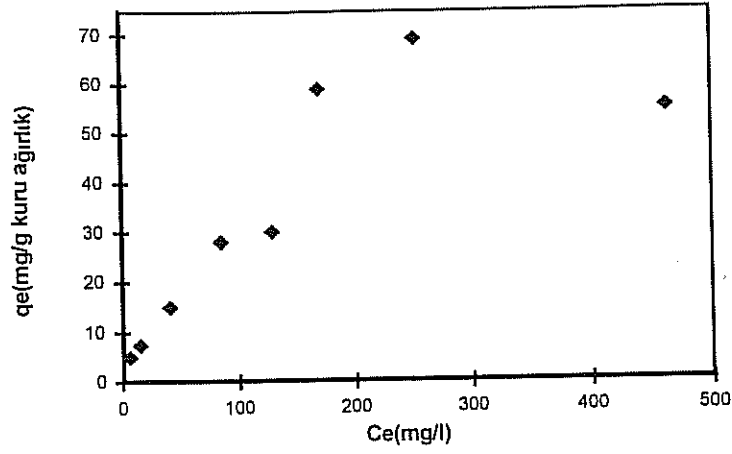
3.2 Pb(II) Biyosorpsiyon İzotermi

el biyosorpsiyonu çalışmalarında olduğu gibi, *C. versicolor* tarafından Pb(II) sorpsiyon izotermi ve Freundlich ve Langmuir izotermi formaları değişik sıcaklıklarda (20, 25, 30 ve 35°C) hazırlanmıştır (Şekil 4.59- 4.62). Başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça; Pb(II) iyonları, hücre duvarındaki ligandlar doygunluğa ulaşmaya kadar bu ligandlara bağlanmaktadır. Şekillerden deneysel verilerin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği, ancak Freundlich izotermi için korelasyonun daha fazla olduğu görülmektedir. Tablo 4.20'de değişik sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich izotermi sabitleri görülmektedir.

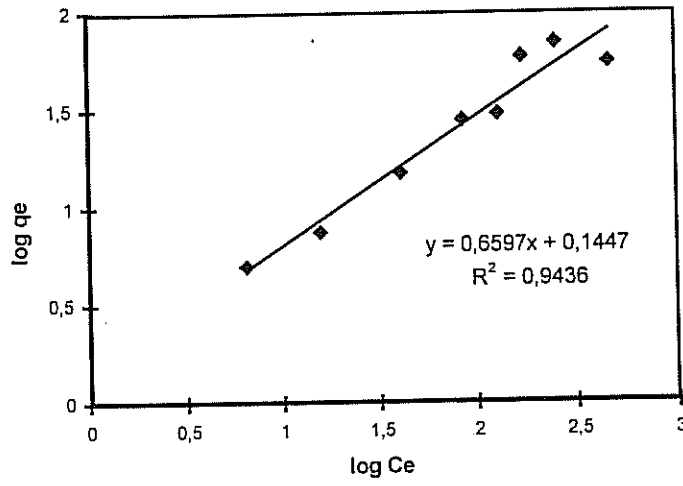
Tablo 4.20. Pb(II) giderimi için belirlenen Freundlich İzoterm Sabitleri

Sıcaklık, °C	R ²	log K	K	1/n
20	0.94	0.1447	1.395	0.66
25	0.97	0.1667	1.468	0.77
30	0.83	0.2486	1.773	0.65
35	0.84	0.1987	1.580	0.66

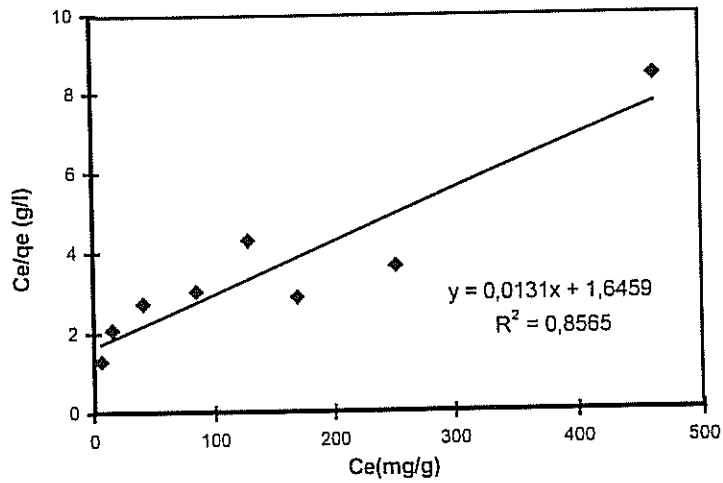
Tablodan da görüldüğü gibi R² değerleri her sıcaklıkta oldukça yüksektir ve bu da deneysel verilerin bu izoterme iyi bir uygunluk gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca, özellikle yüksek sıcaklıklarda adsorptif kapasitenin sıcaklıkla fazla bir değişim göstermediği de görülmüştür. Bu durumu daha iyi belirlemek için Freundlich izotermi formülünden (Şekil 4.59- 4.62) elde edilen sabitleri kullanıp 100 ppm'lik denge Pb(II) konsantrasyonu için değişik sıcaklıklardaki biyosorptif kapasiteler hesaplanmış ve Tablo 4.21'de gösterilmiştir.



a)

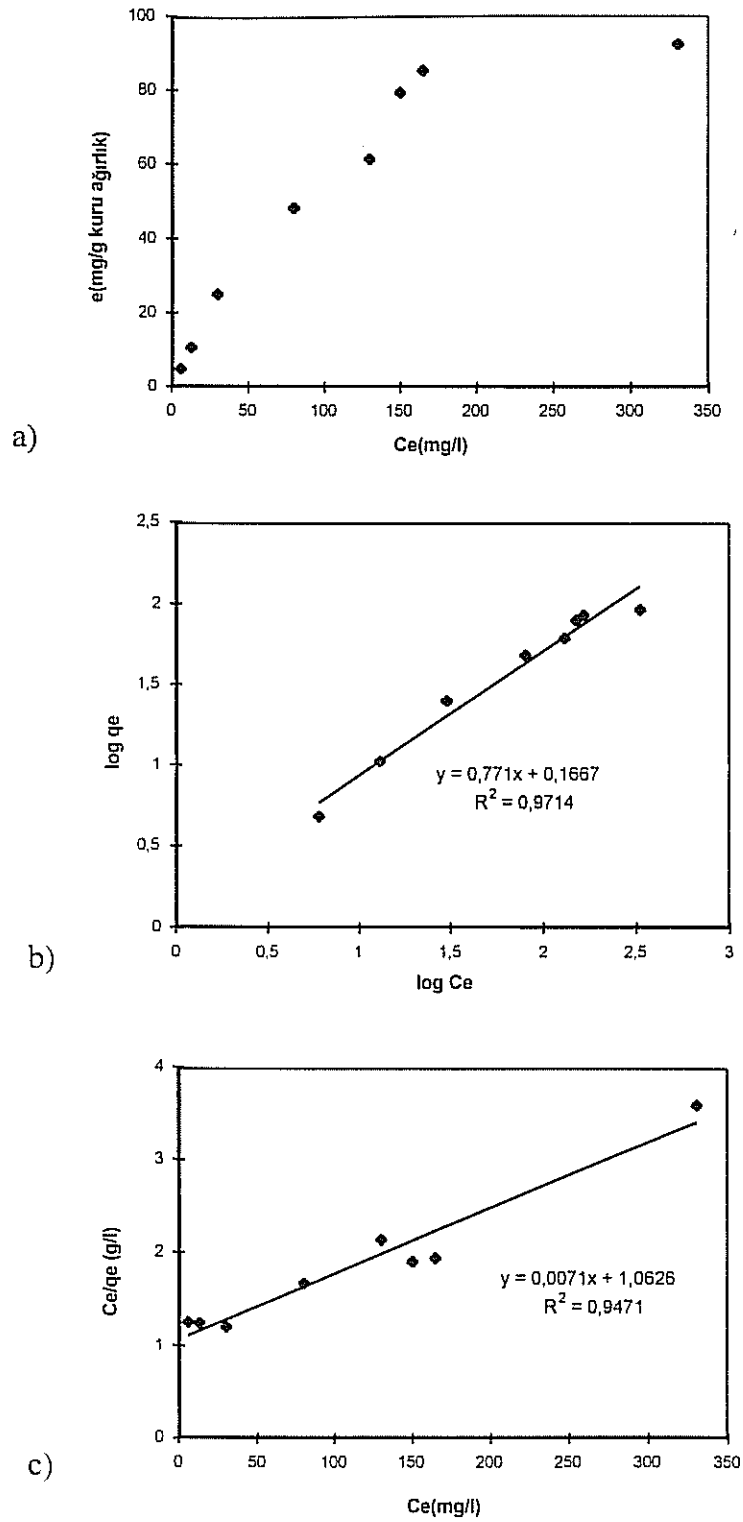


b)

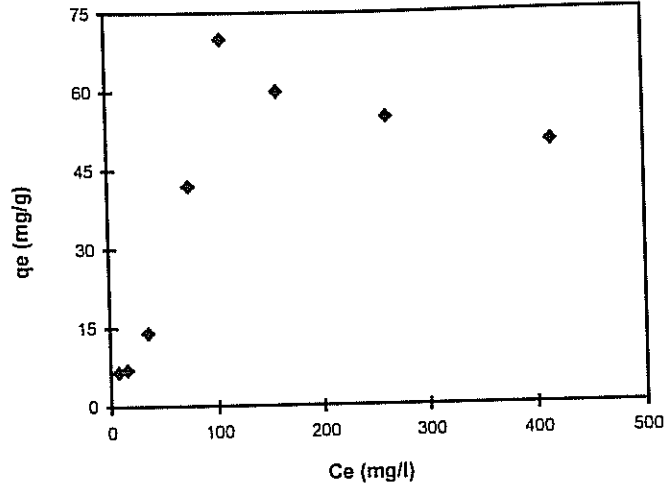


c)

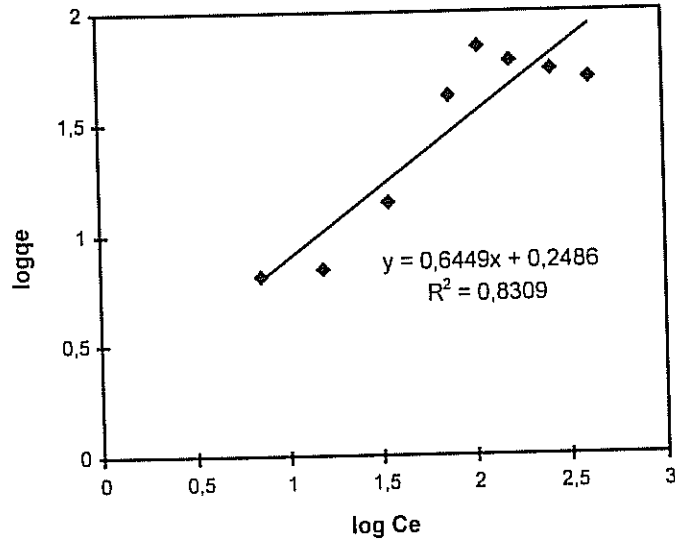
Şekil 4.59. Pb(II) adsorpsiyon izotermi T=20°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.



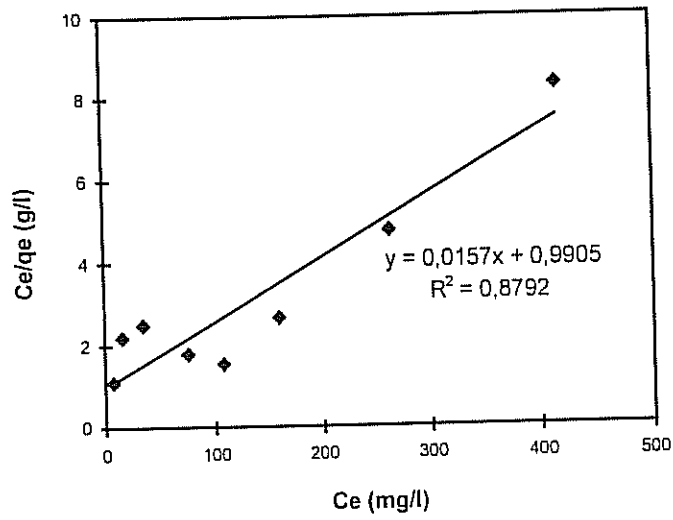
Şekil 4.60. Pb(II) adsorpsiyon izotermi T=25°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi



a)

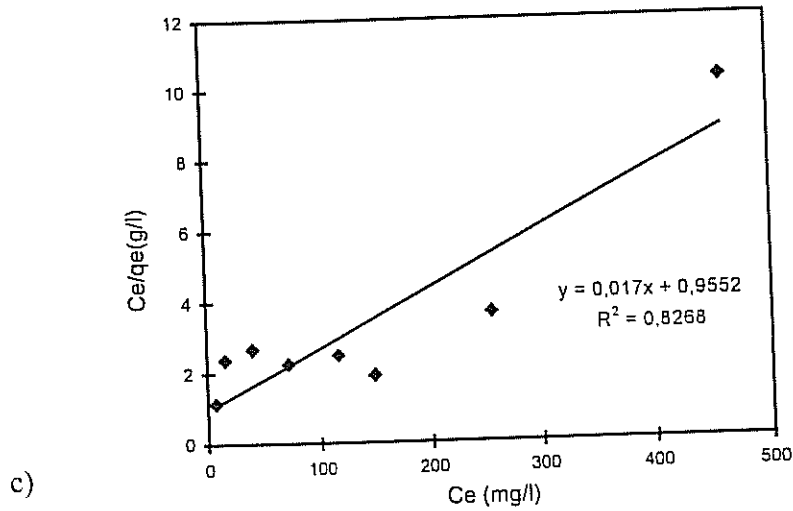
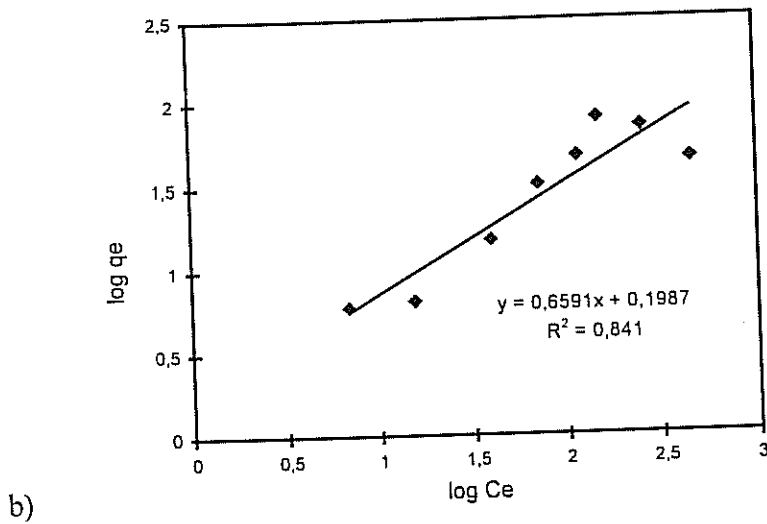
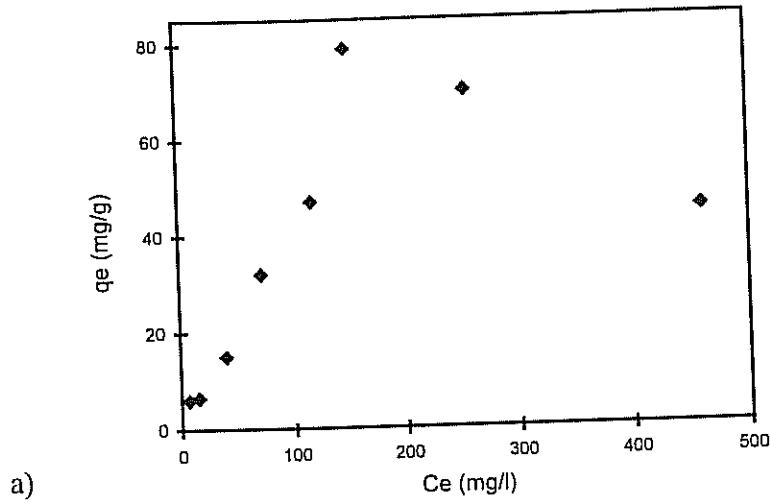


b)



c)

Şekil 4.61. Pb(II) adsorpsiyon izotermi T=30°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c) Langmuir izotermi.



Şekil 4.62. Pb(II) adsorpsiyon izotermi T=30°C a) Biosorpsiyon izotermi b) Freundlich izotermi c)Langmuir izotermi.

Tablo 4.21. *C. versicolor*'un Değişik Sıcaklıklardaki Pb Adsorpsiyon Kapasiteleri
(100 mg/L denge Pb konsantrasyonu)

Sıcaklık, °C	Sorptif kapasite, qe, mg Pb/g biosorbent
20	29
25	51
30	35
35	33

Tablo 4.22'den de görüldüğü gibi sıcaklık 25°C'den 35°C'ye çıkarıldığında adsorptif kapasitede bir düşüş gözlenmiştir. 100 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu için hesaplanan maksimum adsorptif kapasiteler Tablo 4.22'de verilmiştir. 25°C'lik ortam sıcaklığı dışında, ulaşılan maksimum kapasite yaklaşık 60 mg Pb(II)/g biyosorbent'tir.

Tablo 4.22. *C. versicolor* için Değişik Sıcaklıklarda Maksimum
Pb(II) Sorpsiyon Kapasitesi

Sıcaklık, °C	Maksimum Sorpsiyon Kapasitesi, qmax, mg Pb/g biyosorbent
20	62
25	93
30	61
35	69

Tablo 4.20'de değişik sıcaklıklarda belirlenen 1/n değerleri birbirine çok yakın olduğu için bu sıcaklıklarda adsorpsiyon mekanizmalarının birbiriyle benzer olduğu söylenebilir. 1/n değerleri 0.66 ile 0.77 arasında değişmekte ve maksimum değere (0.77) 25°C'de ulaşılmaktadır. Ayrıca Tablo 4.22'de de belirtildiği gibi maksimum kapasiteye yine 25°C'de ulaşılmıştır.

versicolor tarafından Pb(II) biyosorpsiyonu için belirlenen Langmuir izotermi sabitleri Tablo 4.23'de verilmiştir. Bu tablodaki korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı üzere ulaşılan bütün sıcaklıklarda Langmuir izotermi Pb(II) biyosorpsiyonunu tanımlayabilmektedir.

Tablo 4.23. Pb(II) giderimi için belirlenen Langmuir İzoterm Sabitleri

Sıcaklık, °C	a	b	R ²
20	76.34	0.0080	0.86
25	140.85	0.0067	0.95
30	63.69	0.0159	0.88
35	58.82	0.0178	0.83

Yaklaşık 350 ppm'lik denge konsantrasyonunda ulaşılan 93 mg Pb(II)/g 'lık maksimum adsorptif kapasite, diğer funguslarla elde edilen kapasitelerden daha yüksektir. Örneğin, *Rhizopus arrhizus* ile Tobin ve diğ. (1984) 91 mg/g, Fourest ve Roux (1992) ise, 55 mg/g adsorptif kapasiteye ulaşmışlardır. Bunların yanısıra, *Penicillium chrysogenum* ile 122 mg/g (Niu ve diğ.,1993), *Rhizopus nigricans* ile 166 mg/g (Holan ve Volesky,1995) ve *Absidia orchidis* ile 351 mg/g (Holan ve Volesky,1995) gibi yüksek kapasitelere de ulaşılmıştır.

4.2.3.3 Sallama Hızının Etkisi

Sallama hızının Pb(II) biyosorpsiyonu üzerindeki etkisini belirlemek üzere yapılan deneyler 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile 25°C sıcaklıkta 0 ila 200 rpm sallama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.63'de değişik sallama hızlarındaki Pb(II) giderimi ve adsorptif kapasitenin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Nikel biyosorpsiyonunda olduğu gibi, yüksek sallama hızlarında yüksek adsorptif kapasitelere ulaşılmıştır. Nikel biyosorpsiyonu deneylerinden farklı olarak, 1 saatte dengeye ulaşıyor olması nedeniyle bu sefer daha kısa zaman aralıklarında (15 ve 30 dakika) numuneler alınmıştır.

Durgun ortamda gerçekleştirilen testler dışında, sallama hızı arttıkça biyosorptif kapasitede de artış gözlenmiştir. Ancak, durgun ortamda 50 rpm'den daha yüksek kapasitelere

lmıştır. Buna benzer bir davranış nikel biyosorpsiyonunda da görülmüş ve bunun anılan fungusun yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür.

yüksek adsorpsiyon hızı 0 rpm'lik sallama hızında elde edilmiş olmasına rağmen, maksimum adsorptif kapasiteye 200 rpm'lik hızla ulaşılmıştır. Genel olarak sorpsiyonunun ilerleyişi çalışılan bütün sallama hızlarında -durgun ortam hariç- aynıdır: 2 saat içinde adsorpsiyonda yavaş bir artış ve daha sonra azalma (Şekil 4.63 a ve b). engeye ulaşmak için gerekli süre sallama hızı arttıkça artmıştır. Ni(II) biyosorpsiyonunun line, sallama hızı arttıkça Pb(II) nin daha kolayca hücrelerin derinlerine nüfuz edebildiği ünülmüştür.

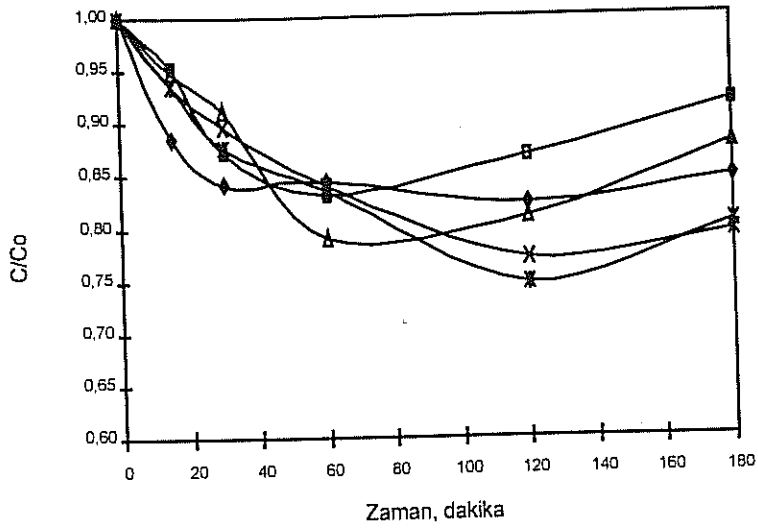
2.3.4 Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

ğişik sıcaklıklarda Pb(II) biyosorpsiyon kapasitesinin başlangıç metal konsantrasyonuna gelli değişimi Şekil 4.64'de verilmiştir.

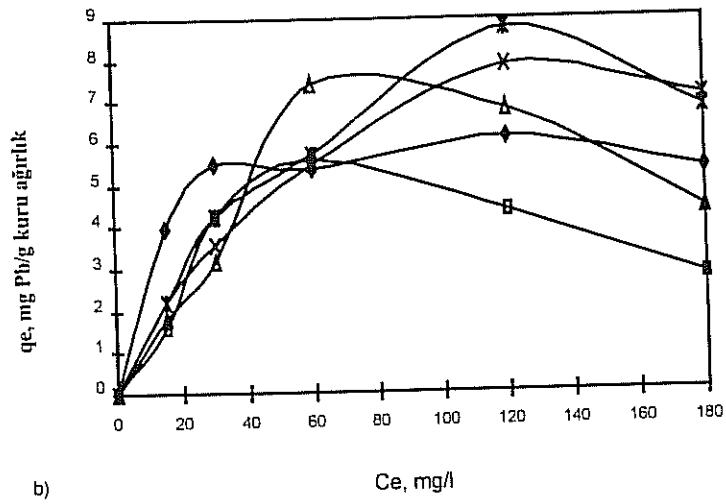
engeye ulaşana kadar başlangıç konsantrasyonu arttıkça metal tutma kapasitesi de tmaktadır. Aynı durumla Ni(II) deneylerinde de karşılaşılmıştı. Bununla beraber, sıcaklık gelişimini göz önüne aldığımızda, özellikle yüksek sıcaklıklarda, sıcaklığın etkisi Ni(II) yosoropsiyonundan daha farklı bir durum arzetmiştir. Ayrıca, gene Ni(II) sorpsiyonundan rklı olarak , başlangıç konsantrasyonu 200 ppm'den 400 ppm'e çıkarıldığında maksimum dsorptif kapasitedeki değişim göz ardı edilebilecek kadar düşük olmuş ve hatta 30°C'de bir gelişim gözlenmemiştir. Maksimum Pb(II) sorpsiyon kapasitesine 25°C'de ulaşılmıştır.

sıcaklık 20°C'den 25°C'ye çıkarıldığında maksimum kapasitede dikkate değer bir artış neydana gelmiş (Şekil 4.65), fakat sıcaklık artırıldığında kapasitede düşüş başlamıştır. Bu dedenle 25°C ortam sıcaklığı, *C. versicolor* tarafından Pb(II) biyosorpsiyonu için en uygun sıcaklık olarak seçilmiştir.

Şekil 4.64'de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda maksimum adsorptif kapasiteye 200 ppm'lik başlangıç kurşun konsantrasyonu ile ulaşılmıştır. Sabit sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu arttıkça maksimum kapasite de artmıştır.



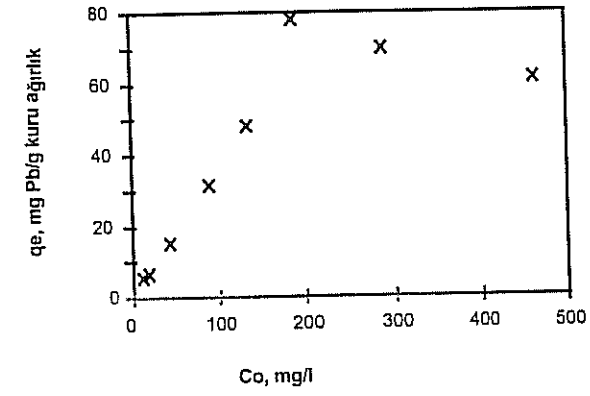
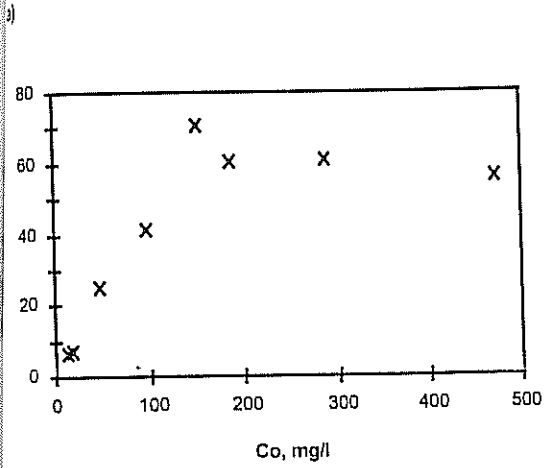
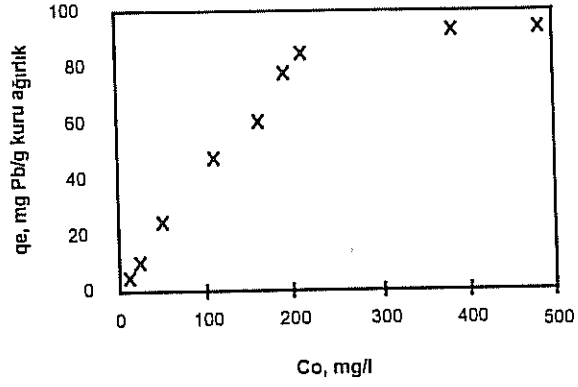
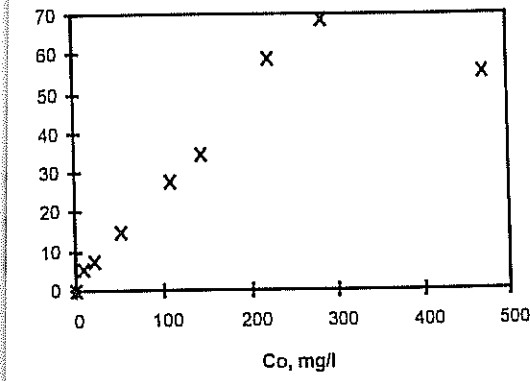
a)



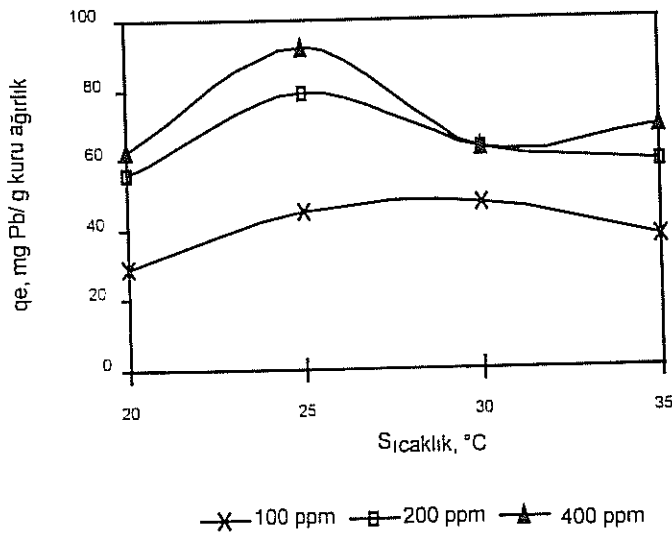
b)

◆ 0 rpm ■ 50rpm ▲ 100 rpm × 150 rpm ✱ 200 rpm

Şekil 4.63. Sallama hızının biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi.



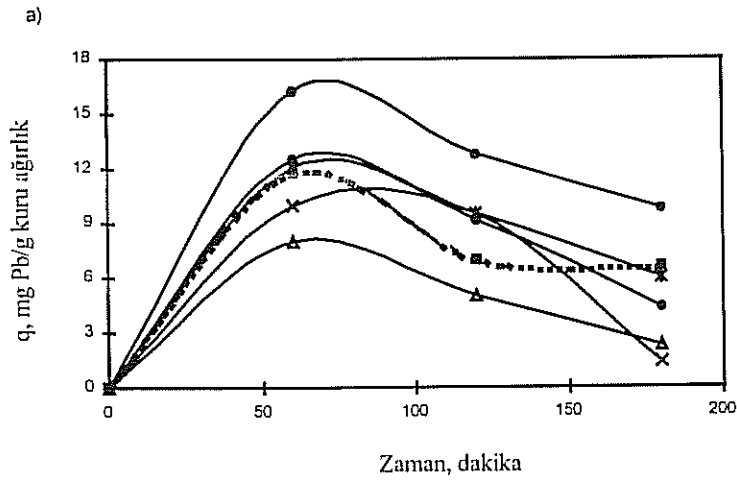
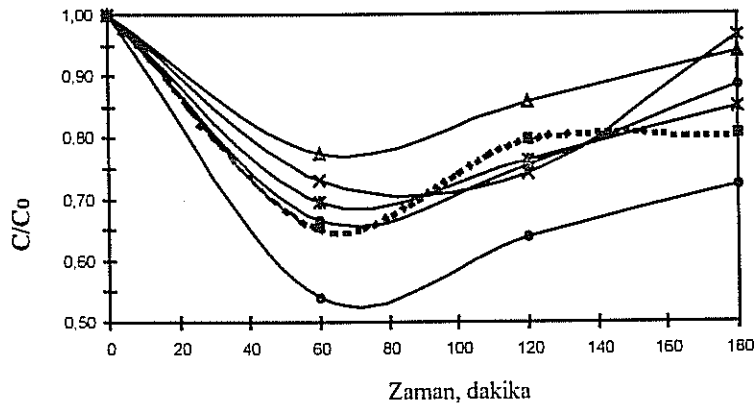
Şekil 4.64. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi
a) 20°C b) 25°C c) 30°C d) 35°C.



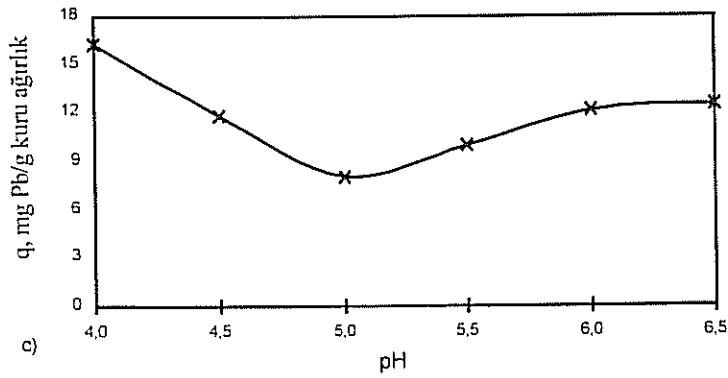
Şekil 4.65. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun biyosorptif kapasite üzerindeki etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

3.5 Ortam pH'sının Etkisi

l) adsorpsiyonu değişik pH'larda (4.0-6.5), 20 ppm başlangıç Pb(II) konsantrasyonu ile C ve 150 rpm'de araştırılmıştır. Şekil 4.66 *C. versicolor* tarafından değişik pH'larda osorbentle temas etmeden önce ölçülmüştür) kurşun biyosorsiyonu sırasındaki metal emelerini göstermektedir. İlk bir saat içerisinde hızlı bir metal tutunumu ile maksimum asiteye ulaşılmış fakat bunu izleyen saatlerde Pb(II) adsorpsiyonu zaman ilerledikçe imiştir. Aynı zamanda, metalin geri bırakılmasından hemen önceki maksimum adsorptif asite pH 4'de gözlenmiş, maksimum geri bırakım ise pH 5 ve 5.5 arasında olmuştur. sorplanan kurşunun geri bırakılmasının sebebinin temas süresi boyunca ortam pH'sında ydana gelen değişmeler olduğu düşünölmektedir. Ortam pH'sı hem solusyondaki metalin nyasal durumunu hem de hücre yüzeyinde metal bağlamakla sorumlu olan fonksiyonel upların aktivitelerini etkilemektedir. Fourest ve Roux (1992) da *Rhizopus arrhizus* erinde yaptıkları çinko ve nikel biyosorpsiyonu çalışmalarında, biyosorbent-metal masının ilk dakikalarında pH'da hızlı bir düşüş olduğunu farketmişlerdir. Bununla birlikte, nko biyosorpsiyonu devam ettikçe pH düşerken, nikel biyosorpsiyonunda pH'da artış izlenmiştir. Bu araştırmacılar, çinko biyosorpsiyonu sırasındaki pH düşüşünün çinko mpekslerinin oluşmasından dolayı olduğu kanısına varmışlardır. Bununla beraber nikel yosorpsiyonu sırasındaki pH artışına bir açıklama getirememişlerdir. Bu sebeple, Pb(II) yosorpsiyonu sırasında gözlenen geri bırakımın, ortam pH'sında meydana gelen değişim onucu hücre duvarı bileşenleri ile kurşun iyonları arasındaki kimyasal etkileşimden ynaklandığı düşünölmektedir. Bu da fungusun sorpsiyon sırasındaki pH lizenlemesindeki rolünü göstermektedir. Bu nedenle, Şekil 4.66'da belirtilen pH değerleri, orpsiyon sırasındaki değerler değil, başlangıç pH değerleridir. Sonuç olarak, 1.saat sonunda ulaşılan maksimum adsorptif kapasiteler çalışılan başlangıç pH'sına karşılık gelen kapasiteler olarak kullanılmış ve Şekil 4.66-c bu değerler kullanılarak hazırlanmıştır.



b)



Şekil 4.66. Başlangıç ortam pH'nın Pb(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Şekil 4.66-c'de de görüldüğü gibi, ortam pH'sı *C. versicolor*'un Pb(II) biyosorpsiyonunu önemli bir ölçüde etkilemektedir. pH 4-5 aralığında pH arttıkça adsorptif kapasite düşmekte ve 7.98 mg Pb(II)/g 'lık minimum değeriye ulaşmaktadır. Daha sonra pH artışı ile birlikte kapasite de artmakta ve pH 6.5'ta 12.5 mg Pb(II)/g'lık maksimum değeriye ulaşmaktadır. pH artışıyla birlikte yüksek kapasite, hücre yüzeyinde metallerin bağlanmasına yarayan negatif

iyonel grupların bu pH'da iyonlaşmasının bir sonucudur (Niu ve diğ.,1993).
organik bileşiklerin asit sabitleri (pKa) yaklaşık 2.0 olduğu için (Niu ve diğ.,1993),
pH'sının 2 veya daha düşük olduğu durumlarda kapasitenin de düşük olması
aldır. Mikroorganizmaların yüzeyindeki biyoasitlerin iyonlaşma dereceleri arttıkça
adsorpsiyon kapasitesi de artmakta ve pH 4'de maksimum değerine ulaşmaktadır. pH
oldığında metal ile biyosorbent arasında meydana gelen açıklanamayan bir etkileşimden
kapasite azalmaya başlamaktadır. Bununla birlikte, pH 5 ile 6.5 arasındaki artışın
bi asit sabiti pH 5 civarında olan bazı organik asitlerin iyonlaşmaya başlamasıdır.
an yüksek ortam pH'larında biyosorbentte meydana gelen bozulmalar adsorptif
sitenin düşmesine sebep olmuştur (Volesky, 1987).

iyonel grupların bu pH'da iyonlaşmasının bir sonucudur (Niu ve diğ.,1993).
organik bileşiklerin asit sabitleri (pKa) yaklaşık 2.0 olduğu için (Niu ve diğ.,1993),
pH'sının 2 veya daha düşük olduğu durumlarda kapasitenin de düşük olması
aldır. Mikroorganizmaların yüzeyindeki biyoasitlerin iyonlaşma dereceleri arttıkça
adsorpsiyon kapasitesi de artmakta ve pH 4'de maksimum değerine ulaşmaktadır. pH
ldığında metal ile biyosorbent arasında meydana gelen açıklanamayan bir etkileşimden
kapasite azalmaya başlamaktadır. Bununla birlikte, pH 5 ile 6.5 arasındaki artışın
asit sabiti pH 5 civarında olan bazı organik asitlerin iyonlaşmaya başlamasıdır.
yüksek ortam pH'larında biyosorbentte meydana gelen bozulmalar adsorptif
sitenin düşmesine sebep olmuştur (Volesky, 1987).

düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında maksimum Ni(II) adsorptif kapasitesine 60 mg/g'da ulaşılmaktadır. Düşük konsantrasyonlar için 35°C en iyi sonucu vermekte iken yüksek konsantrasyonlarda en iyi sonuca 30°C'de ulaşılmıştır.

Pb(II) sorpsiyonu bütün sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeline uymaktadır.

Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi 0 ile 200 rpm arasında değişen farklı sallama hızlarında değişim hemen aynı sonucu vermiştir.

Yüksek adsorptif kapasite ve adsorpsiyon hızı pH 7.5'da elde edilmiştir. pH 6.5 ile 7.5 arasında pH ile adsorptif kapasite arasında pozitif bir korelasyon gözlenmiştir.

Phanerochaete chrysosporium'un Logaritmik Büyüme Fazındaki Besiyeri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

chrysosporium'un canlı, aktif olmayan ve ölü hücreleriyle yapılan Pb(II) sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Besiyerinde yapılan biyosorpsiyon deneylerinde, özellikle yüksek metal konsantrasyonlarında, besiyeri bileşenleri ve metal iyonları ile bir kompleks oluşumunun önemi konusu olduğu ve bu oluşumun da mikroorganizma tarafından Pb(II) adsorplanmasını engellediği belirlenmiştir.

Yüksek dozlu ağırlık bazında yapılan toksisite deneyleri, Pb(II)'un düşük konsantrasyonlarda bile düşük dozda geçen mikroorganizma üzerinde toksik etki yaptığı ve üremeyi geriletliğini göstermiştir.

Canlı, aktif olmayan ve ölü funguslarla yapılan deneylerden aktif olmayan fungusların en yüksek Pb(II) adsorplama kapasitesine (yaklaşık 80 mg/g) sahip oldukları bulunmuştur.

Hücreleri öldürmek için uygulanan ısı işlemin hücre duvarında sebep olduğu deformasyonlardan dolayı adsorptif kapasitede meydana gelen düşüş, biyosorpsiyon olayında hücre duvarının önemini açıkça göstermiştir.

DeneySEL veriler Freundlich izotermine daha fazla uygunluk göstermektedir. Bu nedenle, *P. chrysosporium* tarafından Pb(II) adsorplanmasının hücre yüzeyindeki düzgün olmayan bağlanma yüzeylerinde gerçekleştiği kanısına varılmıştır.

Ölü fungus ile yapılan izoterm çalışmalarında da verilen Langmuir izotermi ile düşük konsantrasyon korrelasyon göstermesi hücre yüzeyinin biyosorpsiyondaki önemini bir kez daha vurgulamıştır.

Düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında maksimum Ni(II) adsorptif kapasitesine 60 mg/g'da ulaşılmaktadır. Düşük konsantrasyonlar için 35°C en iyi sonucu vermekte iken yüksek konsantrasyonlarda en iyi sonuca 30°C'de ulaşılmıştır.

Pb(II) sorpsiyonu bütün sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeline uymaktadır.

Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi 0 ile 200 rpm arasında değişen farklı sallama hızlarında hemen hemen aynı sonucu vermiştir.

Yüksek adsorptif kapasite ve adsorpsiyon hızı pH 7.5'da elde edilmiştir. pH 6.5 ile 7.5 arasında pH ile adsorptif kapasite arasında pozitif bir korelasyon gözlenmiştir.

Phanerochaete chrysosporium'un Logaritmik Büyüme Fazındaki Biyosorpsiyon Deneyleri ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

Phanerochaete chrysosporium'un canlı, aktif olmayan ve ölü hücreleriyle yapılan Pb(II) sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Besiyerinde yapılan biyosorpsiyon deneylerinde, özellikle yüksek metal konsantrasyonlarında, besiyeri bileşenleri ve metal iyonları ile bir kompleks oluşumunun önemi konusu olduğu ve bu oluşumun da mikroorganizma tarafından Pb(II) adsorplanmasını engellediği belirlenmiştir.

Yüksek konsantrasyonlu Pb(II) çözeltisi için yapılan toksisite deneyleri, Pb(II)'un düşük konsantrasyonlarda bile canlı mikroorganizma üzerinde toksik etki yaptığı ve üremeyi geriletliğini göstermiştir.

Canlı, aktif olmayan ve ölü funguslarla yapılan deneylerden aktif olmayan fungusların en yüksek Pb(II) adsorplama kapasitesine (yaklaşık 80 mg/g) sahip oldukları bulunmuştur.

Ölü hücreleri öldürmek için uygulanan ısı işleminin hücre duvarında sebep olduğu yapısal değişimlerden dolayı adsorptif kapasitede meydana gelen düşüş, biyosorpsiyon deneylerinde hücre duvarının önemini açıkça göstermiştir.

Deneysel veriler Freundlich izotermine daha fazla uygunluk göstermektedir. Bu nedenle, *P. chrysosporium* tarafından Pb(II) adsorplanmasının hücre yüzeyindeki düzgün olmayan bağlanma yüzeylerinde gerçekleştiği kanısına varılmıştır.

Ölü fungus ile yapılan izoterm çalışmalarında da verilen Langmuir izotermi ile düşük konsantrasyonlardaki korelasyon göstermesi hücre yüzeyinin biyosorpsiyondaki önemini bir kez daha vurgulamıştır.

P. chryso sporium tarafından Pb(II) adsorplanması olayı ortam pH'sından büyük ölçüde etkilenmektedir. Düşük pH'larda (2-3) ve özellikle düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında (5-20 mg/L) Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi de çok düşüktür. Çalışılan pH aralığında (2-7), en yüksek kapasiteye pH 5'de ulaşılmıştır. Daha yüksek pH'larda pH arttıkça kapasite azalmaktadır.

Denge çalışmaları Pb(II) biyosorpsiyonunun ilk 2-3 saat içinde dengeye ulaşıldığını göstermiştir.

Kinetik çalışmalar Pb(II) adsorpsiyonunun ilk 1 saat içinde çok hızlı olduğunu ve toplam giderimin % 90'ının birinci saatin sonunda elde edildiğini göstermiştir. 24. saat sonunda ortamdaki Pb(II) konsantrasyonunda meydana gelen önemli orandaki düşüş metal biyosorpsiyonunun iki aşamalı karakterini göstermiştir.

P. chryso sporium tarafından Pb(II) adsorplanması olayı sıcaklığa önemli bir bağımlılık göstermemektedir. Çalışılan sıcaklık aralığında (15-35°C), sıcaklık arttıkça adsorptif kapasite de artmış (30°C hariç) ve en yüksek kapasiteye 35°C'de ulaşılmıştır. 25 ve 35°C'de ulaşılan maksimum kapasiteler arasında fazla bir fark olmaması, ileride yapılacak endüstriyel ölçekte bir reaktör uygulaması sırasında 25°C'lik operasyon sıcaklığını makul kılmaktadır.

Pb(II) adsorplanmasında ortam pH'sı sıcaklıktan daha etkili bir parametredir.

Sıvı ortamdaki metal/biyosorbent oranı biyosorpsiyonda büyük önem taşımaktadır. Bu oran azaldıkça adsorptif kapasite artmaktadır. Metal/biyosorbent oranı arttıkça kapasitede görülen azalmanın sebebi solusyondaki metal eksikliğidir.

0 ile 200 rpm aralığında sallama hızı arttıkça adsorptif kapasite artmakta, sallama hızı daha fazla arttırıldığında ise kapasite azalmaktadır. Yüksek sallama hızlarının tutunmuş metali yüzeyden ayırdığı düşünülmektedir. Optimum sallama hızı olarak 200 rpm seçilmiştir.

Mikroorganizma yaşı biyosorpsiyonda etkili olan diğer bir faktördür. Kültür yaşı arttıkça hücre duvarı daha sıkı bir yapıya sahip olmakta, bunun sonucunda da adsorptif kapasite azalmaktadır.

Ön-işleme teknikleri biyosorptif kapasitenin arttırılmasında oldukça etkilidir.

Asit uygulaması genç hücrelerde kapasite azalmasına sebep olurken yaşlı hücrelerin Pb(II) adsorptif kapasitesini arttırmıştır.

Alkali uygulaması çalışılan her iki yaştaki fungusun biyosorptif kapasitelerinin artmasına neden olmuştur.

C. versicolor'un Durgun Fazdaki Hücreleriyle Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

C. versicolor ile gerçekleştirilen metal biyosorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

C. versicolor Ni(II) ve Pb(II) metalleri yüksek kapasite ile adsorplamakta ve bu mikroorganizmanın diğer metalleri adsorplama kapasitesi ise şu sırayla değişmektedir: Pb(II) > Ni(II) > Cr(III) > Cd(II) > Cu(II).

C. versicolor'un Ni(II) adsorplama kapasitesi Pb(II) adsorplama kapasitesinden düşük olmasına rağmen, adı geçen mikroorganizmanın kapasitesi literatürde belirtilen Ni(II) adsorplama kapasitelerinden yüksektir.

Genel olarak, başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça metal sorpsiyon hızı azalmaktadır. Bununla birlikte, en yüksek adsorptif kapasiteler yüksek başlangıç konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

Başlangıç Ni(II) konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon hızı genelde azalmakta ve adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

C. versicolor'un Ni(II) adsorplama kapasitesi sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenmektedir. 49 mg/g 'lık maksimum adsorptif kapasitenin ulaşıldığı 30-35°C sıcaklık aralığı en iyi sıcaklıklar olarak belirlenmiştir.

20, 25 ve 30°C'lik ortam sıcaklıklarındaki Ni(II) sorpsiyon mekanizmaları aynıdır. 35°C'de adsorpsiyon mekanizması daha iyi olduğu halde maksimum biyosorpsiyon kapasitesine 30°C'de ulaşılmıştır.

Freundlich ve Langmuir izotermelerinin her ikisi de *C. versicolor* tarafından Ni(II) adsorplanması olayını tanımlamaktadır.

Sallama hızının artırılması Ni(II) biyosorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamıştır.

93 mg/g'lık maksimum Pb(II) adsorptif kapasitesi 200 mg/L'lik başlangıç Pb(II) konsantrasyonu ile ve 25°C'de elde edilmiştir.

Sıcaklık Pb(II) adsorpsiyonunu belirli bir ölçüde etkilemektedir. Çalışılan sıcaklık aralığında (20-35°C) 25°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta hem adsorptif kapasite hem de adsorpsiyon hızı en yüksek değerlerine ulaşmışlardır.

Sallama işleminin yapılmadığı durum dışında, sallama hızı arttıkça Pb(II) biyosorptif kapasitesi artmıştır.

ngeye ulaşılıncaya kadar, başlangıç Pb(II) konsantrasyonu arttıķa metal tutma kapasitesi artmaktadır.

(II) sorpsiyonu ortam pH'sından önemli ölçüde etkilenmektedir. pH 4-5 aralığında *C. nicolor*'un Ni(II) adsorplama kapasitesi pH arttıķa azalmakta, daha yüksek pH'larda (pH 6.5) pH ile beraber artmaktadır.

lanılan her iki adsorpsiyon modeli de Pb(II) sorpsiyonunu tanımlayabildikleri halde iyi korrelasyon Freundlich modeli ile elde edilmiştir.

6. REFERANSLAR

- ksu, Z.; Kutsal T. A Bioseparation Process for Removing Lead (II) Ions from Waste Water by Using *C. vulgaris*. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1991**, pp 109-117. ,
- ksu, Z., Sağ, Y., Kutsal, T. A Comparative Study of the Adsorption of Cr(VI) Ions to *vulgaris* and *Z.ramigera*. *Environmental Technology* **1990**, 11, pp.33-40.
- ksu,Z.; Sağ,K.; Kutsal, T. The Bisorption of Copper(II) by *C.Vulgaris* and *ramigera*; *Environmental Technology*, **1992**; vol.13,pp. 579-586
- libhai, K.R.K, Mehrotra, I., Forster, C.P. Heavy Metal Binding to Digested Sludge *Wat. Res.* **1985**, 19, pp.1483-1488.
- rtola, A., Rigola, M. Selection of Optimum Biomedical Sludge for Zinc Removal from Wastewater by a Biosorption Process. *Biotechnology Letters* **1992**, 14(12), pp. 1199-1204.
- ell, J.P.; Tsezos, M. Removal of Hazardous Organic Pollutants by Adsorption on Microbial Bioamass; *Wat. Sci. Tech.*, **1987**; 19, pp. 409.
- everidge, T. J. The Immobilization of Soluble Metals by Bacterial Walls. In *Biotechnology and Bioengineering Symposium No. 16 Biotechnology for the Mining, Metal-Refining, and Fossil Fuel Processing Industries*; Ehrlich, H. L., Holmes, D. S., Eds.; J. Wiley Interscience: New York, **1986** ; pp. 127-140.
- rady, D.; Duncan, J. R. Bioaccumulation of Metal Cations by *Saccharomyces cerevisiae*. In *Biohydrometallurgical Technologies*; Torma, A. E. Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals Metals & Materials Society; Warrendale, PA, **1993**; Vol. 2, pp. 711-724.
- rady, D.; Stoll, A.; Duncan, J.R. Biosorption of Heavy Metal Cations by Non-Viable Yeast Biomass. *Environmental Technology*, **1994**, 15, pp. 429 - 438.
- rrierley, J. A.; Vance, D. B. Recovery Of Precious Metals by Microbial Biomass. In *BioHydroMetallurgy :Proceedings of the International Symposium*; Norris, P. R., Kelly, J. P., Eds.; Sci. Technol. Letters: Kew, Survey, U. K., **1988**; pp. 477-486.
- rrierley, C. L. ; Brierley, J. A. Immobilization of Biomass for Industrial Application of Biosorption. In *Biohydrometallurgical Technologies*; Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L.; Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, **1993** ; Vol. 2, pp. 35-44.
- rrierley, J. L. ; Brierley, C. L.; Goyak, G. M. AMT-BIOCLAIM: A New Wastewater Treatment and Metal Recovery Technology. In *Fundamental and Applied*

biohydrometallurgy; Lawrence, R. W., Branion, R. M. R.; Ebner, H. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986 ; pp. 291-304.

han, S. S.; Chow, H.; Wong, M. H. *Biomed. Environ. Sci.* 1991 4(3), 250.

ollins, Y.E. and Stotzky, G. (1989) Factors Effecting The Toxicity of Heavy Metals to Microbes. Metal Ions and Bacteria , T.J. Beveridge and R.A. Doyle Eds., John Wiley and Sons, New York, N.Y., 359-

Corder, S.L.; Reeves, M. Biosorption of Nickel in Complex Aqueous Waste Streams by Cyanobacteria, 1994, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol.45/46, pp.847-859

Cotoras, D.; Viedma, P.; Pimentel, J. Biosorption of Metal Ions By Attached Bacterial Cells In A Packed-Bed Bioreactor. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993 ; Vol. 2, pp. 103-110.

Cotton, F.A., and Wilkinson, G., 1966 *Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text.* John Wiley & Sons Inc. , New York.

Crist, R. H.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D.; Crist, D.R. Interactions of Metals And Protons With Algae. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, pp. 755-760.

Crist, R.H., Martin, J.R., Guptill, P.W., Eslinger, J.M., Crist, D.R. Interaction Of Metals And Protons With Algae. 2. Ion Exchange In Adsorption And Metal Displacement By Protons. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, pp. 337-342

Darnall, D.W., Greene, B. and Gardea-Torresday, J. Gold binding to algae . *Biohydrometallurgy* Smp. Norris, P.R. and Kelly, D. P., Eds. , Warwick , England, 1987, 487-498.

de Rome, L.; Gadd, G.M. Copper Adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, *Applied Microbiology Technology*, 1987, vol.26, pp. 84-90

Fourest, E.; Roux, J.-C. Heavy Metal Biosorption By Fungal Mycelial By-Products: Mechanism And Influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1992, 37, pp.339-403.

Fourest, E., Canal, C., Roux, J.C. Improvement of Heavy Metal Biosorption by Mycelial Dead Biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews* 1994, 14, pp. 325 - 332.

Friis, N.; Myers-Keith, P. Biosorption of Uranium and Lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnol. Bioeng.* 1986, 28, pp.21- 28.

Gadd, G.M., Heavy Metal Accumulation by Bacteria and Other Microorganisms. *Experientia*, 1990, 46, pp. 834 - 839.

- Jadd, G.M.** Biosorption, 1992, *J.Chem.Technol. Biotechnol.*, vol.55, Iss , pp.302-304.
- Jadd, G. M.; White, C.; de Rome, L.** Heavy Metal And Radionuclide Uptake by Fungi and Yeasts. In *BioHydroMetallurgy :Proceeding of the International Symposium*; Norris, P. R., Kelly D. P., Eds.: Sci. Tech. : Letters: Kew, Surrey, U. K., 1988: pp. 421-436.
- Jee, A. R.; Dudeney, A. W. L.** Adsorption And Crystallization of Gold at Biological Surfaces. In *BioHydroMetallurgy :Proceeding of the International Symposium*; Norris, P. R., Kelly D. P., Eds.: Sci. Tech. : Letters: Kew, Surrey, U. K., 1988: pp. 437- 451.
- Greene, B., Hosea, M., McPherson, R., Henzi, M., Alexander, M. D., Darnall, D.W.,** Interaction of Gold(I) and Gold(III) Complexes with Algal Biomass", *Environ.Sci.Technol.*,vol.20,pp. 627-632 (1986)
- Joffmann, G.M., Nienhaus, F.,** (1976) Lehrbuch der Phytomedizin, Berlin, Hamburg: Paul Parey, p. 267.
- Jolan, Z. R.; Volesky, B.** Biosorption of Pb(II) and Ni(II)by Biomass of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng.* 1994, 43, pp.1001-1009.
- Jolan, Z. R.; Volesky, B.** Accumulation of Cd(II), Pb(II) and Ni(II) by Fungal Biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1995, 53 (2), pp. 133-146.
- Jolan, Z. R.; Volesky, B.; Prasetyo, I.** Biosorption of Cd(II) by Biomass of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng.* 1993, 41, pp.819-825.
- Ju, Z.C.M., Norman, J.M., Faison, B. D., Reeves, M. E.** Biosorption of Uranium by *Pseudomonas Aeruginosa* Strain CSU: Characterization and Comparison Studies. *Biotechnol. Bioeng.* 1996, 51, pp. 237 - 247.
- Juang,C.; Huang,C.P.** Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) Removal, *Wat. Res.*, 1996,30(9), pp.1985-1990.
- Juang,C.; Huang,C.P.; Morehart,A.L.** The Removal of Cu(II) from Dilute Aqueous Solutions by *Saccaromyces cerevisiae*, *Wat. Res.*, 1990, vol.24,No.4, pp. 433-439.
- Joh, M., Yuasa, M, Kobayashi, T.** Adsorption Of Metal Ions On Yeast Cells At Varied Cell Concentrations. *Plant Cell Physiol.* 1975, 16, pp. 1167-1169.
- Kennedy K.J.; Pham, T.T.** Effect of Anaerobic Sludge Source and Condition on Biosorption of PCP, *Wat. Res.*, 1995, 29, pp. 2360-2366.
- Chalid, A. M.; Ashfaq, S. R.; Bhatti, T. M.; Anwar, M. A.; Shemsi, A.M.; Akhtar, K.** The Uptake Of Microbially Leached Uranium By Immobilized Microbial Biomass. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993a; Vol. 2, pp. 299-308.

Khalid, A. M.; Shemsi, A.M.; Akhtar, K.; Anvar, M. A. Uranium Biosorption by *Trichoderma harzianum* Entrapped In Polyester Foam Beads. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993b; Vol. 2, pp. 309-318.

Kuyucak, N.; Volesky, B. New Algal Biosorbent for a Gold Recovery Process. In *BioHydroMetallurgy: Proceedings of the International Symposium*; Norris, P. R., Kelly, D. P., Eds.; *Sci. Tech. Letters* : Kew, Surrey, U. K., 1988 ; pp. 453-464.

Kuyucak, N., Volesky, B. The Mechanism of Cobalt Biosorption. *Biotechnol. Bioeng.* 1989, 33, pp. 823 - 831

Kuyucak, N., Volesky, B. Biosorption by Algal Biomass. In *Biosorption of Heavy Metals*; Volesky, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990; pp. 173-198.

Luef, E., Prey, T., Kubicek, C.P. Biosorption of Zinc by Fungal Mycelial Wastes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, 34, pp. 688 - 692.

Macaskie L. E. Uranium Bioaccumulation by a *Citrobacter sp.* as a Result of Enzymatically-Mediated Growth of Polycrystalline HUO_2PO_4 . *Science* 1992 257, p. 782.

Macaskie, L.E., Wates, J.M., and Dean, A.C.R. Cadmium Accumulation by a *Citrobacter sp.* Immobilized on Gel and Solid Supports: Applicability to the Treatment of Liquid Wastes Containing Heavy Metal Cations. *Biotechnol. Bioeng.* 1987, 30, pp. 66 - 73.

Mattuschka, B.; Junghaus, K.; Straube, G. Biosorption of Metals by Waste Biomass. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993; Vol. 2, pp. 125-132.

Mattuschka, B., Straube, G. Biosorption of Metals by Waste Biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1993, 58, pp. 57 - 63.

Mullen, M.D., Wolf, D.C., Ferris, F.G., Beveridge, T.J., Flemming, C.A., Bailey, G.W. Bacterial Sorption of Heavy Metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, 55(12), pp. 3143 - 3149.

Nakajima, A., Sakaguchi, T. Selective Accumulation of Silver by Fungi. *Biotechnol. Lett.* 1986, 11, pp. 275-280.

Nemec, P.; Prochazka, H.; Stamberg, K.; Katzer, J.; Stamberg, J.; Jilek, R.; Hulak, P. Process of Treating Mycelia of Fungi for Retention of Metals. U. S. Patent 4 021 368, 1977.

Niu, H.; Xu, X. S.; Wang, J. H.; Volesky, B. Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by *Penicillium* Biomass. *Biotechnol. Bioeng.* 1993, 42, pp. 785-787.

Khalid, A. M.; Shemsi, A.M.; Akhtar, K.; Anvar, M. A. Uranium Biosorption by *Trichoderma harzianum* Entrapped In Polyester Foam Beads. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993b; Vol. 2, pp. 309-318.

Kuyucak, N.; Volesky, B. New Algal Biosorbent for a Gold Recovery Process. In *BioHydroMetallurgy: Proceedings of the International Symposium*; Norris, P. R., Kelly, D. P., Eds.; *Sci. Tech. Letters* : Kew, Surrey, U. K., 1988 ; pp. 453-464.

Kuyucak, N., Volesky, B. The Mechanism of Cobalt Biosorption. *Biotechnol. Bioeng.* 1989, 33, pp. 823 - 831

Kuyucak, N., Volesky, B. Biosorption by Algal Biomass. In *Biosorption of Heavy Metals*; Volesky, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990; pp. 173-198.

Luef, E., Prey, T., Kubicek, C.P. Biosorption of Zinc by Fungal Mycelial Wastes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, 34, pp. 688 - 692.

Macaskie L. E. Uranium Bioaccumulation by a *Citrobacter sp.* as a Result of Enzymatically-Mediated Growth of Polycrystalline HUO_2PO_4 . *Science* 1992 257, p. 782.

Macaskie, L.E., Wates, J.M., and Dean, A.C.R. Cadmium Accumulation by a *Citrobacter sp.* Immobilized on Gel and Solid Supports: Applicability to the Treatment of Liquid Wastes Containing Heavy Metal Cations. *Biotechnol. Bioeng.* 1987, 30, pp. 66 - 73.

Mattuschka, B.; Junghaus, K.; Straube, G. Biosorption of Metals by Waste Biomass. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society : Warrendale, PA, 1993; Vol. 2, pp. 125-132.

Mattuschka, B., Straube, G. Biosorption of Metals by Waste Biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1993, 58, pp. 57 - 63.

Mullen, M.D., Wolf, D.C., Ferris, F.G., Beveridge, T.J., Flemming, C.A., Bailey, G.W. Bacterial Sorption of Heavy Metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, 55(12), pp. 3143 - 3149.

Nakajima, A., Sakaguchi, T. Selective Accumulation of Silver by Fungi. *Biotechnol. Lett.* 1986, 11, pp. 275-280.

Nemec, P.; Prochazka, H.; Stamberg, K.; Katzer, J.; Stamberg, J.; Jilek, R.; Hulak, P. Process of Treating Mycelia of Fungi for Retention of Metals. U. S. Patent 4 021 368, 1977.

Niu, H.; Xu, X. S.; Wang, J. H.; Volesky, B. Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by *Penicillium* Biomass. *Biotechnol. Bioeng.* 1993, 42, pp. 785-787.

- Paknikar, K. M.; Palnitkar, U. S.; Puranik, P. R.** Biosorption of Metals from Solution By Mycelial Waste of *Penicillium chrysogenum*. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, 1993; Vol. 2, pp. 229-236.
- Parfitt, G.D., Rochester, C.H.** Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. In: *Adsorption of Small Molecules*, Academic Press, London 1983, pp.3-48.
- Perceival, E.; McDowell, R.H.** *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*; Academic Press: London, 1967.
- Pighi, L.; Pumpel, T.; Schinner F.** Selective Accumulation of Silver by Fungi. *Biotech. Lett.* 1989, 11, pp.275-280.
- Reed, B.E., Arunachalam, S.** Use of Granular Activated Carbon Columns for Lead Removal. *J. Environ. Eng.* 1994, 120 (2), pp. 416-436.
- Sağ, Y. and Kutsal T.** Cu(II) and Ni(II) Adsorption by *Rhizopus-Arrhizus* in Batch Stirred Reactors in Series, *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 1995, Vol.58, pp. 265-273.
- Stuetz, R. M.; Madgwick, J. C.; Gee, A. R.** Immobilization of Biosorbed Metal Ions. In *Biohydrometallurgical Technologies* Torma, A. E., Apel, M. L., Brierley, C. L., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, 1993; Vol. 2, pp. 85-94.
- Tien, C. T.; Huang, C. P.** Adsorption Behavior of Cu(II) onto Sludge Particulate Surfaces. *J. Environ. Eng. Am. Soc Civ. Eng.* 1987, 113, pp.285-299.
- Tobin, J. M.; Cooper, D. G.; Neufeld, R. J.** Uptake of Metal Ions by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Appl. Environ. Microbiol.* 1984, 47, pp.821-824.
- Townsley, C. C.; Ross, I. S.; Atkins, A. S.** Biorecovery of Metallic Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. In *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*; Lawrence, R. W., Branion, R. M. R.; Ebner, H. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986 ; pp. 279-289.
- Tsezos, M.; Volesky, B.** Biosorption of Uranium and Thorium. *Biotechnol. Bioeng.* 1981, 23, pp.583-604.
- Volesky, B.** Biosorbents for Metal Recovery , 1987, TIBTECH, vol. 5, pp. 96-101.
- Volesky, B.** Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In *Biosorption of Heavy Metals*; Volesky, B. Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990, pp. 7-44.
- Volesky, B., Holan, Z.R.** Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.* 1995, 11, pp. 235-250.
- Volesky, B.; Kuyucak, N.** Biosorbent for Gold. U. S. Patent 4,769,233, 1988.

Volesky, B., May, H., Holan, Z.R. Cadmium Biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, 41, pp. 826-829.

Volesky, B.; May-Philips, H. A. Biosorption of Heavy Metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1995**, 42, 797-806.

Vymazal, J. Short-Term Uptake of Heavy Metals By Periphyton Algae. *Hydrobiologia* **1984**, 119, pp.171-179.

Vymazal, J., " Uptake of Heavy Metals by *Cladophora glomerata*", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 18 (1990) 6, pp. 657 - 665

Wang, H. K.; Wood, J. M. Bioaccumulation of Nickel by Algae, *Environ. Sci. Technol.* **1984**,18(2), p.106.

Wood, J.M. and Wang, H.K. (1983) Microbial Resistance to Heavy Metals. *Envir. Sci. Technol.* 17, 582A-590A.