Jeopolimer Destekli *Neurospora sitophila* Hücrelerinin Pb^{2+} Giderim Potansiyeli

Büşra Nur Pehlivan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık 2019

Pb^{2+} Removal Potential of Geopolymer Supported *Neurospora Sitophila* Cells

Büşra Nur Pehlivan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

December 2019

Jeopolimer Destekli *Neurospora sitophila* Hücrelerinin Pb^{2+} Giderim Potansiyeli

Büşra Nur Pehlivan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Biyokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Tamer Akar

Aralık 2019

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Büşra Nur Pehlivan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Jeopolimer Destekli *Neurospora sitophila* Hücrelerinin Pb^{2+} Giderim Potansiyeli" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Tamer AKAR

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tamer AKAR

Üye : Doç. Dr. Tufan GÜRAY

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İlknur KARA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Tamer Akar danışmanlığında hazırlamış olduğum "Jeopolimer Destekli *Neurospora sitophila* Hücrelerinin Pb^{2+} Giderim Potansiyeli" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/12/2019

Büşra Nur PEHLİVAN
İmza

ÖZET

Bu çalışmada *Neurospora sitophila* hücrelerinin jeopolimer yüzeyine pasif immobilizasyonu ile yeni bir immobilize sorban materyal hazırlanmıştır. İmmobilize materyalin Pb(II) giderim potansiyeli kesikli ve sürekli akış sistemlerinde araştırılmıştır. Başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı, süre gibi deneysel parametrelerin Pb(II) giderim potansiyeli üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Kinetik modelleme için Lagergren yalancı–birinci–derece ve yalancı–ikinci–derece modelleri kullanılmıştır. İzoterm verileri ise Langmuir, Freundlich ve D–R izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Belirlilik katsayıları yüksek olan yalancı-ikinci-derece kinetik modeli ve Freundlich izoterm modelinin Pb(II) giderim sürecini başarıyla tanımladığı belirlenmiştir. Geliştirilen immobilize materyalin geniş ölçekte uygulanabilirliği, kırılma noktasının ve rejenerasyon potansiyelinin belirlenmesi ve gerçek atıksu arıtım çalışmaları ile test edilmiştir. SEM, EDX ve IR analizleri ile materyalin karakterizasyonu sağlanmış, sorpsiyonun mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, sulu ortamdan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili ve alternatif bir immobilize materyal önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, jeopolimer, *Neurospora sitophila*, pasif immobilizasyon

SUMMARY

In this study, an immobilized new sorban material was prepared by passive immobilization of *Neurospora sitophila* cells on the geopolymer surface. The Pb(II) removal characteristics of immobilized material was investigated in batch and continuous flow systems. Experimental parameters including initial pH, amount of biosorbent and time on the Pb (II) removal potential of sorbent material were investigated and optimum conditions were determined. Lagergren pseudo-first-order and the the pseudo-second-order models were used to kinetic modeling of the process. Isotherm data were evaluated with Langmuir, Freundlich and D-R isotherm models. The pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model have been identified to successfully define the Pb (II) removal process with high coefficients of determination values. The applicability of the developed immobilized material on a large scale was tested with breaktrough, regeneration potential and real wastewater treatment studies. The characterization of the material was evaulated by SEM, EDX and IR analyzes and the mechanism of sorption was tried to clarified. As a result a new, effective and alternative immobilized sorbant material was proposed for removing Pb (II) ions from aqueous media.

Keywords: Biosorption, geopolymer, *Neurospora sitophila*, passive immobilization

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca danışmanlığımı üstlenen, yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalarıma ışık tutan, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sayın Tamer AKAR'a,

Çalışmalarım boyunca her türlü yardımını, bilgisini, hoşgörüsünü, ilgisini ve desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR'a,

Tez çalışması sürecince hem laboratuvar hem de yazım aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her aşamada destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli Dr. Sema ÇELİK'e,

Çalışmalarım boyunca elinden gelen her türlü yardımı karşılıksız sunan ve her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Melda KARADAĞ ve Ümmü Gülsüm UZUNEL'e,

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, benim bu günlere gelmemi sağlayan, herzaman beni destekleyen canım annem, babama ve biricik kardeşim Beyza Nur PEHLİVAN'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büşra Nur PEHLİVAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
3. AĞIR METAL VE ETKİLERİ 8
3.1 Kurşun ve Etkileri 9
3.2. Diğer Ağır Metaller 12
4. AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER 15
4.1. Ağır Metallerin Giderilmesinde Kullanılan Arıtım Yöntemleri 15
4.1.1. Kimyasal Çöktürme 15
4.1.1.1. Hidroksit formunda çöktürme 16
4.1.1.2. Sülfür formunda çöktürme 16
4.1.2. Koagülasyon ve Flokülasyon 17
4.1.3. Flotasyon 17
4.1.4. İyon Değişimi 17
4.1.5. Membran Filtrasyonu 18
4.1.6. Elektrokimyasal Yöntemler 19
4.1.7. Adsorpsiyon 20
5. BİYOSORPSİYON 21
5.1. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları 22
5.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyokütle Türleri 23
5.3. Fungal Biyokütleler ile Ağır Metal Biyosorpsiyonu 26
5.3.1. *Neurospora sitophila* fungal kültürü ve özellikleri 30

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4. Biyosorpsiyonda İmmobilize Biyokütleler 31
5.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler 33
5.6. Biyosorpsiyonda Modellemeler 34
5.6.1. Biyosorpsiyon İzotermleri 34
5.6.1.1. Langmuir modeli 35
5.6.1.2. Freundlich modeli 36
5.6.1.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) modeli 37
5.6.2. Biyosorpsiyon Kinetiği 38
5.6.2.1. Lagergren yalancı–birinci–derece modeli 38
5.6.2.2. Yalancı–ikinci–derece modeli 39
6. JEOPOLİMER 40
6.1. Jeopolimerin Kullanım Alanları 40
7. MATERYAL VE YÖNTEM 42
7.1. Biyosorban Materyalin Hazırlanması 42
7.2. Jeopolimerin Hazırlanması ve *N. sitophila*'nın İmmobilizasyonu 43
7.3. Reaktif ve Çözeltiler 44
7.4. Kesikli Sistemde Pb(II) Giderim Çalışmaları 44
7.5. Sürekli Sistemde Pb(II) Giderim Çalışmaları 45
7.6. Karakterizasyon çalışmaları 45
7.7. Gerçek Atıksu Ortamında Kurşun Giderimi 46
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
8.1. Pb(II) Gideriminde pH'nın Etkisi 47
8.2. Pb(II) Giderimine Sorban Miktarının Etkisi 49
8.3. Pb(II) Giderimin Süresinin Etkisi 50
8.4. Pb(II) Gideriminin Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi 51
8.5. Pb (II) Gideriminin İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi 52
8.6. Biyosorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi 55
8.7. Sürekli Sistemde Biyosorpsiyon 56

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik 58
8.9. İmmobilize Sorbanın Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı 59
8.10. Karakterizasyon Çalışmaları 60
8.10.1. IR analizi 60
8.10.2. SEM-EDS analizleri 61
9. SONUÇ VE ÖNERİLER 64
KAYNAKLAR DİZİNİ 65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Çevreyi kirleten kurşun kaynakları 10

8.1. Serbest ve immobilize sorbanlar ile Pb(II) giderimine başlangıç pH'sının etkisi 47

8.2. İmmobilize sorbanın farklı pH değerlerinde ölçülen zeta potansiyelleri 48

8.3. Serbest ve immobilize sorbanlar ile Pb(II) giderimine sorban miktarının etkisi 50

8.4. İmmobilize sorban ile Pb(II) sorpsiyonunun zamanla değişimi 51

8.5. İmmobilize sorban ile Pb(II) giderimine ait genel izoterm grafiği 53

8.6. İmmobilize sorban ile Pb(II) sorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi 55

8.7. Sürekli sistemde immobilize sorban üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunun akış hızıyla değişimi 56

8.8. Sürekli sistemde immobilize sorban ile Pb(II) giderimine sorban miktarının etkisi 57

8.9. Sürekli sistemde immobilize sorban ile Pb(II) gideriminde kırılma noktası analizi 58

8.10. İmmobilize materyal ile Pb(II) gideriminde ardışık sorpsiyon/desorpsiyon verimleri 59

8.11. İmmobilize sorbanın sorpsiyonundan önceki (a) ve sonraki (b) IR spektrumla 60

8.12. Pb(II) sorpsiyonu öncesi immobilize sorban (a) Pb(II) sorpsiyonu sonrası immobilize sorbanın yüzey görüntüleri (b) 61

8.13. İmmobilize sorbanının Pb(II) biyosorpsiyondan önceki (a) ve sonraki (b) EDX spektrumları 62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Kandaki düzeyine göre kurşunun metabolik etkileri 11

5.1. Sulu ortamdan ağır metal biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlelere bazı örnekler . 23

5.2.Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler 27

6.1. Ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait örnekler 41

7.1. *N. sitophila* kültüründen biyokütle üretmede kullanılan sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları 42

7.2. Tekstil fabrikası atıksuyunun ağır metal içeriği 46

8.1. İmmobilize biyosorban ile Pb(II) biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler..... 51

8.2. İmmobilize sorban ile Pb(II) giderimi için doğrusal olmayan izoterm eşitliklerden hesaplanan parametreler..... 54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
^{o}C	Santigrat derece
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
dk	Dakika
g	Gram
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
L	Litre
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Hacim
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Çözeltide kalan maddenin denge derişimi
n	Freundlich izoterm sabiti
q_e	Dengedeki birim sorban üzerine sorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayırma faktörü
β	Ortalama serbest enerjisiyle ilgili D-R sabiti
ε	Polanyi potansiyeli

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
D–R	Dubinin–Radushkevich
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
IR	Infrared
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kristalografisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla, çevre kirliliği sorunu ortaya çıkmakta ve birçok ekosistem ağır metaller gibi çeşitli kirleticilerin birikimi sonucu bozulmaktadır. Ağır metal kirliliği genellikle galvanik, plastik, gübre, pigment üretimi, madencilik ve metalürjik süreçlerden kaynaklanmaktadır. Besin zincirine kolayca geçebilen ve canlı dokularda birikme eğilimi gösteren ağır metaller toksik etkileri nedeniyle önemli sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Ağır metalleri bulundukları atıksu ortamından uzaklaştırmak ve günümüzün toksisite odaklı konsantrasyon limitlerini sağlayabilmek adına yenilikçi arıtma teknolojilerine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Volesky, 2001; Zouboulis vd., 2004).

Kimyasal çöktürme ve filtrasyon, redoks reaksiyonları, elektrokimyasal işlemler, ters ozmoz, iyon değişimi, adsorpsiyon ve buharlaştırma gibi yöntemler ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel yöntemler arasındadır (Mata vd., 2009). Bu yöntemlerin çoğu, yüksek sermaye ve işletme maliyeti veya artık çamurunun bertarafı gibi bazı dezavantajlara sahip olmalarının yanısıra küçük ölçekli endüstriler için uygun değildirler (Kobya vd., 2005). Bu bağlamda son yıllarda biyosorpsiyon önemli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997; Ferraz vd., 2004; Sarı ve Tuzen, 2009). Özellikle biyomateryal olarak endüstriyel atıkların kullanımda değerlendirilmesi, proses ekonomisi bakımından önemlidir. Endüstriyel biyolojik atıkların ağır metal iyonlarını bağlama yetenekleri karbohidratlar, proteinler ve yağlardan kaynaklanan fonksiyonel gruplara dayanır. Biyosorpsiyon, düşük maliyeti, seçiciliği, giderim oranı, afinitesi ve geri kazanım avantajlarından dolayı önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Bu çalışmada sulu ortamdan Pb(II) giderimi için, ekonomik, etkili ve alternatif olabilecek bir immobilize sorban materyali geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla *Neurospora sitophila* hücreleri ilk kez bir jeopolimer desteğe immobilize edilmiş ve hazırlanacak immobilize sorbanın sorpsiyon potansiyeli kesikli ve sürekli sistemde araştırılmış ve giderim sürecine yönelik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, sorban miktarı, başlangıç pH'sı, temas süresi, başlangıç metal iyonu derişimi ve iyonik şiddet gibi parametrelerin sorpsiyon sürecine etkisinin incelendiği süreç kinetik ve

izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, geliştirilen sorban sistemin kolon performansı incelenerek ve sorban miktarı ve akış hızı parametreleri optimize edilmiştir. Ayrıca geliştirilen immobilize materyalin sorpsiyon performansı atıksu koşullarında da incelenmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen sorban sistemi, sulu çözelti ortamındaki toksik kurşun iyonunun giderimi için yeni bir alternatif olarak önerilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyosorpsiyon tarihsel gelişim sürecinde potansiyel bir atık su arıtım işlemi olarak ilgi görmektedir. Günümüzde biyosorpsiyonun yeni teknolojik uygulamaları atık sudan kalıcı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında en etkili ve çevre dostu yöntemler kapsamında değerlendirilmektedir (Lou vd., 2019; Ding vd., 2019). Fungal kültürler biyosorpsiyonda kullanılan çeşitli materyaller arasında hücre duvarlarında bulunan fonksiyonel grupların çeşitliliği ve buna bağlı olarak ağır metaller gibi kirleticilerle etkileşim sağlayabilen potansiyel biyokütle kaynakları olarak yer almaktadırlar (Nascimento vd., 2019). Son zamanlarda da fungal kültürler kullanılarak hazırlanan immobilize biyosorbanlar ile sulu ortamdan çeşitli ağır metallerin giderilmesi için önerilen biyoteknolojik arıtım prosesleri dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, serbest ve immobilize olmak üzere farklı tipte biyomateryaller çeşitli kirleticilerin giderimine yönelik biyosorpsiyon süreçlerinde başarıyla kullanılmıştır.

Örneğin, kalsiyum aljinatla immobilize edilen *Pleurotes ostreatus*'un Pb(II) biyosorpsiyon karakteristikleri kesikli sistemde incelendiği bir çalışmada denge süresi araştırılmış, denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyon dengesinin 45 dk içinde kurulduğu ve immobilize biyokütlenin 121,21 mg g^{-1} biyosorpsiyon kapasitesine ulaştığı bildirilmiştir (Xiangliang vd.,2005).

Chlamydomonas reinhardtii hücrelerinin kalsiyum aljinat ile immobilizasyonunu bildiren bir çalışmada immobilize materyalin Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırılma yeteneği değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyona pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının biyosorpsiyonuna yönelik en uygun pH'nın 5,0 ile 6,0 arasında olduğu ve 5−40 ^{o}C aralığındaki sıcaklık değişiminin biyosorpsiyon üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. 25-500 mg L^{-1} metal deişimi aralığında biyosorpsiyonun izlendiği süreçte biyokütlenin 2 M NaCl ile rejenerasyonu sağlanmış ve ardışık biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüleri sonucunda %95 civarında biyosorpsiyon verimi rapor edilmiştir (Bayramoğlu vd., 2006).

Aynı immobilizasyon destek materyali ile *Chlorella vulgaris* biyokütlesinin sulu çözeltilerden Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) biyosorpsiyon performansının araştırıldığı bir başka çalışmada en uygun biyosorpsiyon koşulları (pH 6,0, biyosorban miktarı 0,4 g L^{-1}, süre 30 dk) altında maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri Fe(II), Mn(II), Zn(II) için sırasıyla 129,89, 115,90, 105,29 mg g^{-1} olarak tespit edilmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. İmmobilize biyokütlenin fonksiyonel gruplarıyla metal iyonlarının etkileşimi SEM-EDX ve FTIR analizleri ile ortaya konmuştur. İmmobilize edilen biyosorbanın desorpsiyon sürecinde yüksek verimle tekrar kullanılabilirliği gözlenmiştir (Ahmad vd., 2018).

Demir oksit ile manyetik özellik kazandırılan kalsiyum aljinat kullanılarak immobilize edilen *Phanerochaete chrysosporium* hücrelerinin sulu çözeltierden Pb(II) giderim potansiyelinin incelendiği bir diğer çalışmada, denge süresi araştırılmış, denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. 60 dk içinde biyosorpsiyon dengesinin kurulduğu ve immobilize biyokütlenin 176,33 mg g^{-1} biyosorpsiyon kapasitesine ulaştığı bildirmiştir. Sorpsiyonda rol oynayan fonksiyonel grupların FTIR analizleri ile belirlendiği çalışmada immobilize biyosorbanın beş sorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca kullanılabildiği gözlenmiştir (Xu vd., 2012).

Polivinil alkol (PVA) ve sodyum aljinat (SA) kullanılarak immobilizasyonu sağlanan *Penicillium janthinillum* üzerine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) sorpsiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, immobilize materyalin 70 mg L^{-1} metal derişimine sahip çözeltilerde Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla %95,5, %98,9 ve %84,8 giderim verimine ulaştığı bildirilmiştir (Cai vd., 2016).

Kabak liflerine immobilize ettikleri *Penicillium simplicissimum*'un sulu ortamdan Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyon potansiyelini sürekli sistemde incelemişlerdir. pH, denge süresi ve başlangıç metal iyonu derişimi parametrelerinin biyosorpsiyona etkisinin araştırıldığı çalışmada maksimum metal iyonları gideriminin pH 5,0'da olduğu ve biyosorpsiyon dengesine 60 dk'da ulaşıldığı belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada, Pb(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 152,6 ve 112,3 mg g^{-1} maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri rapor edilmiştir. Rejenerasyonun 1 mM HCl ile gerçekleştirildiği 5 ardışık

biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda ise sorpsiyon verimi %98 olarak bildirilmiştir (Li vd., 2008).

Aynı destek materyali üzerine bu kez *Aspergillus terreus* kültürünün immobilizasyonunun sağlandığı bir diğer çalışmada, sulu ortamdan Hg(II), Pb(II) ve Cd(II) giderimi incelenmiştir. İmmobilize materyalin maksimum Hg(II), Pb(II) ve Cd(II) giderim kapasitesi sırasıyla 37,7, 247,2 ve 23,8 mg g^{-1} olarak bulunmuşur. İmmobilize biyosorbanın beş biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca biyosorpsiyon kapasitesini koruduğu belirtilmiştir (Sun vd., 2010).

Kitosan kaplı manyetik nanopartiküllerinin yüzeyine immobilize edilen *Sacharomyces cerevisiae*'nin Cu(II) biyosorpsiyon performansının araştırıldığı bir başka çalışmada ise hazırlanan sorbent TEM, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Sorpsiyona pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve süre parametrelerinin etkisinin incelendiği çalışmada çözelti pH'sının 4,5, metal konsantrasyonunun 60 mg L^{-1} olduğu koşullarda %96,8 verime ulaşılmıştır. Sorpsiyon denge süresi 60 dk ve maksimum sorpsiyon kapasitesi ise 144,9 mg g^{-1} olarak bildirilmiştir (Peng vd., 2010).

Sodyum aljinat ile immobilize edilen *Mangifera indica* biyokütlesinin gerçek atık sulardan Pb(II) giderim performansının incelendiği bir çalışmada immobilize biyosorbanın maksimum giderim sağlanması için çözelti pH'sının 5, biyosorbent miktarının 0,1 g, metal konsantrasyonunun 100 mg L^{-1} ve temas süresinin 240 dakika olması gerektiği bildirilmiştir. Hazırlanan sorbent SEM, EDX ve FTIR ile karakterize edilmiş, Pb(II)'nin geri kazanımı farklı derişimlerde NaOH çözeltileri ile incelenmiştir (Nadeem vd., 2016).

Bir başka çalışmada sodyum aljinat ile immobilize edilmiş *Bacillus licheniformis* hücreleri manyetik polivinil alkol ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş ve hazırlanan sorban materyalin Pb(II) giderim performansı araştırılmıştır. Çalışmada en uygun sorpsiyon koşulları pH 6, biyosorbent miktarı 0,7 g L^{-1}, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 200 mg L^{-1} ve süre 12 saat olarak belirlenmiştir. Langmuir modelinden maksimum sorpsiyon kapasitesi 113,84 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. SEM, EDX ve FTIR ile karakterize edilen biyomateryalin tekrar kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir (Wen vd., 2018).

Aynı immobilizasyon destek materyali ile *Pleurotus ostreatus* biyokütlesinin immobilize edildiği ve immobilize materyalin sürekli akış sisteminde Cd(II) giderim karakteristiklerinin incelendiği bir çalışmada FTIR, SEM–EDX ve XRD analizleri yardımıyla sürecin iyon değişimi, kompleksleşme ve koordinasyon mekanizmalarını içerdiği ayrıca karboksil, hidroksil, amid, amin ve sülfat gruplarının Cd(II) gideriminde etkili olduğu rapor edilmiştir (Jin vd., 2018).

Turbinaria decurrens hücrelerinin yine sodyum aljinat ile immobilize edilmesiyle hazırlanan biyomateryalin Pb(II) gideriminde kullanıldığı çalışmada biyosorpsiyon 9 saat sonunda dengeye ulaşmıştır. İmmobilize biyosorbanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 1,79 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur. Yine SEM, XRD ve FTIR analizleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hidroksil ve karboksil gruplarının Pb(II) biyosorpsiyon sürecinde etkili olduğu tespit edilmiştir. İmmobilize edilmiş biyosorbanın desorpsiyon özelliğinin bulunduğu ve tekrar kullanıma uygun olduğu bildirilmiştir (Mohamed vd., 2011).

Aljinat ve aljinat-jelatin kullanarak immobilize ettikleri *Pediastrum boryanum* biyokütlesini Cr(VI) biyosorpsiyonunda kullanılmışlardır. Çalışmada pH, süre, başlangıç metal iyonu derişimi ve sıcaklığın biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyon için uygun pH 2,0 olarak belirlenmiş ve biyosorpsiyon dengesinin 90 dk'da kurulduğu belirtilmiştir. 400 mg L^{-1}'lik Cr(VI) konsantrasyonuna karşılık gelen maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri, serbest alg hücreleri, aljinat, aljinat-jelatin, aljinat-hücreleri, aljinat-jelatin-hücreler için sırasıyla 17,3, 6,7, 14,0, 23,8 ve 29,6 mg g^{-1} olarak rapor edilmiştir (Ozer vd., 2012).

Lactarius salmonicolor biyokütlesinin silikajel kullanılarak immobilizasyonunun sağlandığı ve immobilize sorbanın Ni(II) giderim karakteristiklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada sorpsiyona etki eden ortam pH'sı, sorban miktarı, süre ve başlangıç Ni(II) iyonu derişimi parametreleri incelenmiştir. pH 6,5'da 1,8 g L^{-1} sorban kullanılarak 100 mg L^{-1} başlangıç Ni(II) derişminde %83,56 giderim verimi sağlanmış ve sorpsiyon için denge süresi 5 dakika olarak bildirilmişir (Akar vd., 2013).

Kopolimerizasyonla modifiye edilmiş portakal kabuğu kullanılarak sulu ortamdanCd(II), Pb(II) ve Ni(II) biyosorpsiyonunun incelendiği benzer bir çalışmada ise pH ve sürenin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş, tüm metal iyonları için en uygun pH'nın 5,5 ve temas süresinin ise 150 dakika olduğu bildirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilen süreçte Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293,3, 476,1 ve 162,6 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Modifikasyon süreci ile biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin, Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla 4,2, 4,6 ve 16,5 kat arttığı tespit edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olan çalışmada serbest enerji (ΔG^o) değişimleri Pb(II), Cd(II)ve Ni(II) biyosorpsiyonu için sırasıyla −4,99, −3,77 ve −4,22 kJ mol^{-1} olarak kaydedilmiştir. FTIR ile karakterizasyon çalışmasında ise karboksil ve hidroksil gruplarının biyosorpsiyonda rol oynadığı gösterilmiştir (Feng vd., 2011).

3. AĞIR METAL VE ETKİLERİ

İlk çağlardan itibaren insanlar metal cevherlerini işlemeye başlamışlardır. Ağır metallerin toksik etkileri yeterince bilinmeden yüzyıllar boyunca su borusu, ev gereçleri, takı ve silah gibi birçok alanda metalleri kullanmışlardır. İnsanların bu faaliyetleri aslında ağır metal kirliliğinin başlangıcı olarak düşünülmektedir. İnsanların çevreye olan bu etkilerinin dışında çevre sorunlarının temelinde yatan asıl neden ise 1970'li yıllardan sonra hız kazanan teknolojinin gelişimi ve artan sanayileşmedir. Sanayileşme ve artan dünya nüfusu, önemli çevre kirliliği sorunlarınıda beraberinde getirmiş ve ağır metaller gibi kirleticiler ekosistemde bozulmalara sebep olmuştur (Zouboulis vd., 2004; Wase ve Forster, 2002; Kahvecioğlu vd., 2003). Doğal kaynaklarda (ana kayaçlar, metalik mineraller, ana antropojenik kaynaklar) bulunan ağır metaller, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerde de yaygın olarak kullanılmakta, dolayısıyla ağır metalleri içeren atık sular doğrudan veya dolaylı olarak çevredemetal kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Kurşun, kadmiyum, cıva, çinko, nikel, bakır ve krom çeşitli metallerden başlıca akla gelenlerdir (Fu ve Wang, 2011; Kumar, 2014; Azimi vd., 2017).

Ağır metaller, diğer elementlere göre toprakta daha düşük konsantrasyonda bulunan, yoğunluğu 5 g cm^{-3}'den daha büyük olan elementler olarak tanımlanmaktadır. Bu kirleticiler, gıda zincirindeki birikimleri nedeniyle ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına neden olurlar (Areco vd., 2012; Verma vd., 2016; Ngah ve Hanafiah, 2008). Metallerin toksik etkisi genellikle enzimlerin ve proteinlerinyapısında bulunan sülfidril gruplarına karşı güçlü afinitelerinden kaynaklanmaktadır. Ağır metaller olumsuz etkilerini içlerinde enzimlerinde yer aldığı çeşitli proteinlerin fonksiyonlarını bozarak gösterirler. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi metalin türü, kimyasal ve fiziksel durumu, maruziyetin şekli ve süresi, metalin dozu, metabolizmada emilimi, dağılımı, zamana bağlı değişimi, bireyin beslenme durumu, sosyo–ekonomik düzeyi ve yaşı gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Siegel, 2002; Contreras, 2003; Ferrante vd., 2013).

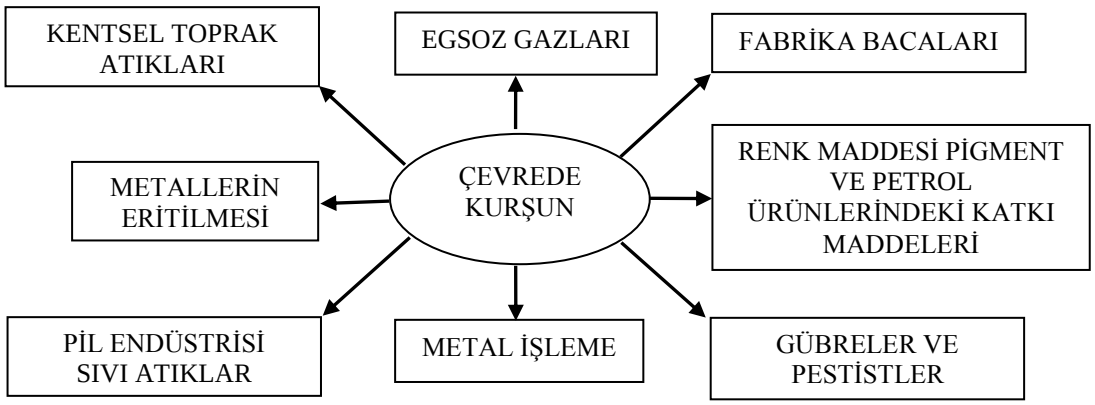
Ağır metaller insan bünyesine küçük bir miktara kadar besinler, içme suyu ve hava yolu ile girmektedir. Demir, bakır, selenyum ve çinko gibi bazı ağır metaller ise insan vücudunun metabolik faaliyetlerini sağlıklı şekilde sürdürülmesi için eser miktarda gereklidirler. Ancak bu eser elementlerde yüksek konsantrasyonlarda zehirleyici olabilirler (Muter vd., 2002).

Nörolojik, zihinsel ve hormonal faaliyetlerde ağır metallerden etkilenmektedir. Bu önemli etkilerden başkaağır metaller, alerjik reaksiyonların yanı sıra genlerde değişime ve doku hasarına da neden olmaktadır (Siegel, 2002). Bu kirleticinin pek çok toksik etkisinin temelinde proteinlerle yaptıkları etkileşimler yatmaktadır (Jaishankar vd., 2014).

3.1 Kurşun ve Etkileri

Kurşun, yer kabuğunda diğer minerallerle birlikte bulunan doğal olarak oluşan bir elementtir. Periyodik tabloda IVB grubunda yer alan +2 ve +4 değerliklere sahip, kurşunun atom numarası 82, ortalama bağıl atom kütlesi 207,2 g mol^{-1}'dir. Kurşun mavi-gri renkte, radyasyona karşı etkili, elektrik iletmez ve korozyona karşı dayanıklı bir metaldir (Prutsman-Pfeiffer, 2008). Kurşun üretimi için galen (kurşun sülfür) yaygın olarak kullanılır. Galen, jeolojik olarak gümüş, altın, antimon, arsenik, bakır, bizmut ve kalay sülfürleri ile birlikte bulunur (Fischbein ve Hu 2007). İnsanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılmaktadır ve çevrede yüksek seviyelerde bulunmaktadır. Eski Mısır'da süs eşyaları, lehim ve çanak çömlekleri sırlamak için kurşun tuzları kullanılmıştır. Babiller ve diğer eski devletler, köprülerde, evlerde ve diğer taş binalarda demir cıvata ve kancaların sabitlenmesi için kurşun kullanmışlardır. Yakın zamana kadar en yaygın kullanımı ise su borularının imalatı alanında olan kurşun kirletici potansiyeli yüksek bir metaldir (Karivelil, 1996).

Kurşunun, yüksek yoğunluğu, yumuşaklığı, dövülebilirliği, esnekliği, düşük erime noktası, koroyoza karşı dayanıklılığı gibi öne çıkan fiziksel özellikleriyle endüstriyel kullanıma sahiptir (Şekil 3.1) (Adriano, 1986).



Şekil 3.1. Çevreyi kirleten kurşun kaynakları (Sharma ve Dubey, 2005)

Tüm bu kaynaklardan salınan kurşun yeterli arıtım önlemleri alınmadığında potansiyel bir kirletici olarak çevreye yayılmaktadır. Sulardaki kurşun kirliliği bu metalin, insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle önemli bir küresel çevre sorunu haline gelmiştir. Özetle, su kaynaklarının kurşun ile kirlenmesinin nedeni, esas olarak hızlı kentleşmeyle birlikte endüstriyel atıksulardan kaynaklanmaktadır (Ibanez vd., 2008; Luo vd., 2017).

Amerika Birleşik Devletleri'nde son yüzyılda, kurşunun çevresel yayılımına karşı önlemler alınmıştır. Örneğin, kurşunlu benzin 1976'da yasaklanmıştır. Kurşunlu benzini ortadan kaldıran ülkelerde ortalama kurşun seviyesinde önemli bir azalma meydana gelmiştir (Spaeth vd., 2010; Morosanu vd., 2017).

Kurşun, toprak veya suda uzun yıllar kalabilmektedir. Topraktaki kurşun yağmur suyuyla taşındığında nehirlere, göllere ve akıntılara karışabilmektedir. İçme suyunda, Dünya Sağlık Örgütü Pb (II) için izin verilen maksimum sınır değeri 0,01 mg L^{-1} olarak belirlemiştir (Abadin, 2007).

Yetişkinlerde kurşunun toksisitesine kandaki seviyesine bakılarak karar verilmektedir. Bu toksisitenin %94'ü mesleki risklerden kaynaklanmaktadır. Bu oranında %69'unun imalat, %19'unun inşaat ve %7'sinin madencilik alanındaki maruziyetlerle ilgili olduğu bildirilmektedir. Mesleki olmayan maruziyetlerin ise; %36'sı ateşli silahlardan, %23'ü tadilat çalışmalarından, %13'ü döküm ve seramikten, %3'ü kontamine gıda, sıvı veya ilaçlardan kaynaklandığı belirtilmektedir (Spaeth vd., 2010).

Kurşun aşırı toksiktir ve vücutta metabolik, nörolojik ve gelişimsel hasarlara sebep olmaktadır (Seeber vd., 2002; Bleecker, 1997). Kurşuna maruz kalmaya neden olan kaynakların insanlar üzerinde biyolojik etkileri maruziyetin seviyesine ve süresine bağlı olarak değişmektedir (Skerfving, 2015).

İnsanlar tarafından binlerce yıldan beri kullanılan kurşun, dünyadaki bütün sanayileşmiş toplumlar için nörotoksik olduğu bilinen ve yüksek maruz kalma seviyelerinde birçok zararlı etkiye sahip olan bir metaldir (Jarvis vd., 2018). Bu zararlı etkilerden bazıları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1**.** Kandaki düzeyine göre kurşunun metabolik etkileri (Fergusson, 1991).

Kanda kurşun düzeyi (µg/dL)	Olası etkiler
40	Sinirsel duyarlılık azalması, Hemoglobin azaması
40-60	Fizyolojik davranışsal değişiklikler
50	Böbrek fonksiyonlarının etkilenmesi
>50	Anemi
50-60	Sinirsel hastalıklar
100-120	Uyku hastalığı, beyinde iltihaplanma

Kurşun ve inorganik kurşun bileşikleri, Grup 2B'de IARC tarafından, muhtemelen insanlara kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır (Silbergeld vd., 2000).

Normal fizyolojik koşullar altında, enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidan sistemler arasında bir denge sağlanır. Bir dengesizlik meydana geldiğinde, oksidanlar membran lipidlerinde ve hücreler arası protein, lipid ve DNA moleküllerinde geniş hasara neden olabilir. Pb(II) iyonları, bazı enzimlerde bulunan tiyo (SH−), okso (O−) ve fosfat (PO_4^-) gruplarında ve biyolojik ligandlar ve biyomoleküller için yüksek afinite gösterir (Roy ve Kordas, 2016; Morosanu vd., 2017; Pawar vd., 2016).

Kurşun; solunum yoluyla, ağız yoluyla ve düşük ölçüde cilt yoluyla vücuda alınır. Bu maruziyet, kurşunun türü, parçacık boyutu, vücut içindeki temas yerleri, o bölgedeki vücut sıvısının asitliğine ve bireyin fizyolojik durumu gibi faktörlere bağlıdır (Humans, 2006). Kurşun vücuda alındıktan sonra kan, kemik ve yumuşak dokularda birikmektedir. Yarılanma ömrü kanda haftaları, yumuşak dokularda ayları, kemikte ise 5–15 yılı bulabilmektedir (Spaeth vd., 2010).

Kurşun çocuklar için yetişkinlere göre daha tehlikelidir çünkü çocukların büyüyen bedenleri kurşunu daha kolay emer ve beyinleri ve sinir sistemleri kurşunun zararlı etkilerine karşı daha hassastır. Büyük miktarda kurşun maruziyeti yaşayan bir çocuk anemi, böbrek hasarı, şiddetli karın ağrısı, kas zayıflığı ve ölümle sonuçlanabilecek beyin hasarı yaşayabilir. Daha az miktarda kurşun maruziyeti söz konusu olduğunda şiddeti daha az ancak yine de kan üzerinde olumsuz etkilerin gözlendiği ve çocuğun zihinsel ve fiziksel gelişimini olumsuz etkileyen durumlar gerçekleşebilir (Zhao, 2008).

3.2. Diğer Ağır Metaller

Kurşundan başka önemli olumsuz çevresel ve sağlık etkileri bulunan metallerden bazıları söz konusu etkileri ile birlikte aşağıda özetlenmiştir.

Bakır: Genellikle yüksek konsantrasyonda oldukça zararlı bir metal olarak kabul edilir. Çok düşük derişimlerde insanlar tarafından ihtiyaç duyulan bir eser elementtir ve enzim sentezi, kemik gelişimi ve dokularda hayati bir rol oynar. Bakırın en büyük endüstriyel kullanımı madencilik, metalurji, kimyasal üretim, çelik endüstrisi, baskı devresi üretimi, galvanik endüstrisi, boya ve gübre üretimi alanlarındandır (Gao vd., 2013; Awual vd., 2013). Saç dökülmesi, anemi, böbrek hasarı ve baş ağrısı gibi metabolik etkilere neden olabilir. Bakır birikimi karaciğerde, beyinde, pankreasta gerçekleşir ve yoğun maruziyette ölüme yol açabilir (Zhou vd., 2009).

Kadmiyum: Endüstriyel atık sularda bulunan en toksik ağır metallerdendir. Kaplama, kadmiyum nikel pil, fosfatlı gübreler, stabilizatörler ve alaşımlar gibi sektörlerde önemli bir rol oynar. Düşük konsantrasyonda bile, kadmiyum bileşikleri oldukça zararlıdır ve

ekosistemde birikir. Japonya'da kadmiyum içeren atık sularla sulanmış pirinç tarlalarında üretilen pirinçleri yiyen kişilerde "itai-itai" olarak tanınankemik ve böbrek hastalığı oluşmuştur. Ek olarak, karaciğer toksisitesi, akciğer kanseri ve hastalıklar gibi etkileri de ortaya çıkarır ve solunum sistemine, böbrek, karaciğer ve üreme organlarına zarar verir (Demim vd., 2013; Carolin vd., 2017).

Nikel: Atom numarası 28 olan sert ve gümüş renkli bir metaldir. Atık sularda bulunan biyolojik olarak çözünmeyen ağır metal türüdür. Baskı, gümüş rafinerileri, pil imalat endüstrisi, alaşım endüstrisi gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Nikelin yaygın kullanımı çeşitli çevre sorunlarının yanı sıra öksürük, göğüs ağrısı, nefes problemi, mide bulantısı, ishal, deri döküntüsü, mide-bağırsak ağrısı gibi metabolik etkilere neden olabilmektedir (Yang vd., 2009; Malamis ve Katsou, 2013).

Kobalt: Bileşikleri, madencilik, metalurji, boyalar, pigmentler ve elektronik gibi birçok endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kobalt ayrıca nükleer santrallerin atık sularında da bulunur. Yüksek kobalt konsantrasyonu düşük tansiyon, felç, ishal ve akciğer tahrişi gibi etkilere neden olabilir (Manohar vd., 2006; Gupta vd., 2012; Oguz ve Ersoy, 2014).

Krom: Endüstriyel kaynakları deri endüstrisi, tabaklama endüstrisi, galvanik endüstrisi, tekstil endüstrisidir. Bu endüstrilerde, kromun Cr(VI) ve Cr(III) formları üretilmektedir. Ayrıca çelik üretimi, krom kaplama, ahşap koruma, cam endüstrisi, pigment üretimi, kaplama, galvanik endüstrisi ve deri tabaklama maddesi gibi birçok sanayi alanında kullanılmaktadır. Krom içeriğine sahip atıkların çevreye bırakılması ekolojik problemlere neden olmaktadır. Kanserojen özelliğinin yanında karaciğer, böbrek ve akciğer tahrişiyle kusma ve ülser oluşumu belirgin etkileridir (Carolin vd., 2017; Tunali vd., 2005).

Çinko: Sağlıklı bir metabolizma için eser düzeyinde gereksinim duyulmasına rağmen yüksek derişimlerdeki maruziyeti kusma, ağrı, cilt iltihabı, ateş, anemi gibi bazı sağlık sorunları yaratır. Çinko atığına neden olan endüstriyel kaynaklar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi gibi endüstrileridir (Ennigrou vd., 2014; Cristian vd., 2015).

Cıva: Genel olarak, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi, plastik endüstrisi, kloro-alkali endüstrisi, ilaç endüstrisi, petrol rafinerileri çevresel yayılımda rolü olabilecek kaynaklardır. Bileşikleri, enzimleri ve protein sentezini olumsuz etkiler. Cıva böbrek, beyin, üreme ve solunum sistemlerine ciddi hasarlar verebilir (Parham vd., 2012; Hadavifar vd., 2016).

Mangan: Petrokimya, gübre, madencilik vetabaklama metal işleme gibi endüstriler tarafından çevreye boşaltılmaktadır. Mangan maruziyeti nörotoksisiteye, düşük hemoglobin seviyelerine ve gastrointestinal birikime neden olmaktadır (Fadel vd., 2017).

Gümüş: Toksitesi bakımdan bakterisit özelliği taşımaktadır. Modern endüstri, tıp, havacılık ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Gümüş fotoğrafçılık, elektrikli piller, elektrokaplama sanayileri başlıca kaynaklarıdır. İnsanlarda mide ve bağırsak sisteminin bozulmasına, solunum tahrişine, karın ağrısına, cildin renginin bozulmasına, ishal, kusma gibi hastalıklara sebep olmaktadır (Lihareva vd., 2010; Das vd., 2010; Chen vd., 2014).

4. AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

4.1. Ağır Metallerin Giderilmesinde Kullanılan Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında, fiziksel (membran filtrasyonu, iyon değişimi vb.), kimyasal (çökeltme, elektrokimyasal yöntemler vb.) ve biyolojik yöntemler (biyosorpsiyon, biyolojik arıtma vb.) kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin yüksek maliyet, düşük metal giderim verimi ve büyük miktarda kimyasal tüketimi gibi dezavantajları söz konusudur ve özellikle düşük metal derişimlerinde etkisiz kalabilmektedirler. Bu yöntemler aşağıda tanımlanmıştır (Wang ve Ren, 2014; Ferreira vd., 2019; Morsy vd., 2011; Taloin vd., 2018).

4.1.1. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, atıksulardaki toksik metal giderimi için, ortam pH'sının ayarlanmasına bağlı olarak çalışan bir yöntemdir. Nispeten ucuz ve kullanımı basit bir yöntem olması nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang ve Ren, 2014). Yüksek pH değerlerinde, çözünmüş metal iyonları kimyasal bir tepkimeyle metal hidroksitlere, karbonatlara veya sülfürlere dönüştürülür ve çökeltiler halinde çözeltiden uzaklaştırılırlar (Wang vd., 2004).

Bu işlem, yüksek metal konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılması için etkilidir. Bu yöntemle arıtılan sular çevreye uygun şekilde salınır veya tekrar kullanılabilirler. Avantajlarının yanı sıra, kimyasal çöktürme işleminde fazla miktarda kimyasal madde gerekmektedir ve sonuç olarak süreç sonunda ise büyük miktarda çamur oluşmaktadır. Üretilen bu çamur ikincil bir çevre kirliliğine yol açmakta vebunun yok edilmesi ayrı bir maliyet gerektirmektedir (Mazur vd., 2018; Majumder vd., 2015; Sharma ve Sanghi, 2012). Hidroksit ile çöktürme ve sülfür ile çöktürme en çok kullanılan kimyasal çöktürme türleridir.

4.1.1.1. Hidroksit formunda çöktürme

Uygulama kolaylığı, ekonomikliği ve pH ayarlama kolaylığı gibi avantajlarıyla en çok kullanılan çöktürme tekniğidir (Huisman vd., 2006). Metal hidroksitlerinin yüksek pH değerlerinde çözünürlüklerinin minimumda olması ilkesine dayanır. Metalleri atıksudan çöktürerek uzaklaştırma işlemi için çeşitli hidroksitlerin kullanılması, mümkün olmakla birlikte düşük maliyete ve kullanım kolaylığına sahip olması bakımından, kireç endüstriyel uygulamalarda hidroksit çöktürmesinde yaygın olarak tercih edilen bazdır (Baltpurvins vd., 1997).

Yaygın kullanımına rağmen, bu çöktürmenin de çeşitli sınırlamaları vardır. İlk olarak, hidroksit çöktürmesi, bertaraf edilmesi gereken büyük miktarda düşük yoğunluklu çamur oluşturmaktadır. Ayrıca, bazı metal hidroksitleri amfoteriktir ve karışık metaller içeren ortamda, bir metalin çökmesi için ideal pH, başka bir metalin çözünmesine neden olabildiğinden bu durumda hidroksit ile çöktürme yetersiz kalabilmektedir. Son olarak, kompleks oluşturan ajanların atıksuda bulunması, çökmeyi önleyebilmektedir (Kongsricharoern ve Polprasert, 1995; Fu ve Wang, 2011).

4.1.1.2. Sülfür formunda çöktürme

Bu çöktürme, hidroksit formunda çöktürme ile benzer özellikler gösterir. Sülfür, ağır metal iyonlarının metal sülfitler halinde çöktürülmesi için kullanılır ve oluşan çamur, yerçekimi veya süzme yoluyla çözeltiden ayrılır. Sülfür kullanımında avantajlardan biri, metal sülfit çökeltilerinin çözünürlüğünün, hidroksit çökeltilerinden çözünürlüğünden önemli ölçüde daha düşük olmasıdır ve sülfit çökeltileri amfoterik değildir. Dolayısıyla, bu işlem, hidroksit ile çöktürme işleminegöre daha geniş bir pH aralığında ve daha büyük ölçüde giderim sağlayabilmektedir.

Bununla birlikte, sülfürle çöktürme işleminde potansiyel tehlikeler vardır. Asidik koşullarda toksik H_2S gazının yayılması söz konusu olabilir. Bu işlemin nötr veya bazik bir ortamda gerçekleştirilmesi çok önemlidir. Ayrıca, metal sülfit çöktürmesinde filtrasyon işlemlerinde bazı ayırma problemlerine neden olan kolloidal çökeltilerde oluşabilir (Fu ve Wang, 2011; Azimi vd., 2017).

4.1.2. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon; karbonat, sülfit ve hidroksit gibi düşük çözünürlükte bileşikler oluşturularak ağır metallerin gedirilmesi işlemidir. Suyun yoğunluğuna eşit olan kolloidal yoğunluğunu arttırmak için koagülasyon uygulanmaktadır. Çöken kollaidal kararsız parçacıkların bir araya getirilip topaklaştırma işlemine ise flokülasyon denmektedir. İşlem pH ve sıcaklık koşullarına bağlıdır. Bu işlemde, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ gibi kimyasal reaktifler veya inorganik pıhtılaştırıcı maddeler kullanılmaktadır (Visa, 2016; Ghernaout vd., 2015; Renault vd., 2009;Shammas, 2004). Çamur uzaklaştırma, susuzlaştırma özellikleri, bakteri inaktivasyonu, çamur stabilitesi ve uygulama süresinin kısalığı yöntemin başlıca avantajlarıdır. Ancak bu işlemlerle, ağır metaller atıksulardan tamamen giderilememektedir. Ayrıca koagülasyon/flokülasyon yan ürünler oluşabilmekte, kullanılan kimyasal çözücüler, çevre ve canlı sağlığına zarar vermektedir. Kimyasal tüketimine bağlı yüksek maliyet ve büyük miktarda tehlikeli çamur üretimi de söz konusudur (Majumder vd., 2015; Patil vd., 2016; Fu ve Wang, 2011; Carolin vd., 2017; Kurmiawan vd., 2006).

4.1.3. Flotasyon

Flotasyon yöntemi, kabarcık maddeler kullanarak ağır metalleri sıvı fazdan yüzdürerek uzaklaştırılması için kullanılmaktadır (Wang vd., 2004). Çözünmüş hava flotasyonu, iyon flotasyonu ve çöktürme flotasyonu, metal iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanılan flatosyon türleridir. Bunların içinde ise çözünmüş hava flotasyon yöntemi daha yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemde çamur oluşumu düşük ve ayırma verimliliği yüksektir. Değişen fiziksel ve kimyasal yapıya sahip bileşikler için uygun bir yöntemdir. Flotasyonun genel dezavantajı ise işletme ve bakım maliyetinin yüksek olmasıdır (Matis vd., 2003; Mahmoud vd., 2015; Carolin vd., 2017).

4.1.4. İyon Değişimi

Atıksudan ağır metallerin giderimi için uygulanan farklı teknolojiler arasında, iyon değişimi giderek daha fazla dikkat çekmektedir (Majumder vd., 2015). Çözünmüş metal iyonlarının, katı bir madde üzerindeki diğer iyonlarla değişimi prensibini içerir. Katı desteğe

bağlanmada elektrostatik kuvvetler rol oynamaktadır. Burada istenmeyen iyonlar çözelti içindeki aynı yüke eşit miktarda başka iyonlarla değiştirilmektedir (Mazur vd., 2018).

Reçinedeki (doğal veya sentetik) katyonlar, atıksuda bulunan metaller ile yer değişme özelliğine sahiptir (Zagorodni, 2007). Atıksudan ağır metallerin giderimi için en yaygın olarak kullanılan iyon değiştiriciler, sülfonik asit ($-SO_3H$) fonksiyonel grubuna sahip kuvvetli asidik reçineler ve karboksilik asit ($-COOH$) fonksiyonel gruplarına sahip zayıf asit reçineleri olup, burada reçine gruplarında bulunan hidrojen iyonları, iyon değişimini sağlayan fonksiyonel gruplardır (Fu ve Wang, 2011). İyon değişimi, kısa sürede verimli bir giderim sağlaması ve sonuçta çamur oluşmaması gibi önemli avantajlar içerir (Kang vd., 2004). Bu yöntemin dezavantajı, iyon değiştirici reçinelerin kirlendikten sonraki kimyasal çözücülerle rejenerasyonunun ikincil kirlenmeye sebep olabilmesidir. Atıksu arıtımındageniş ölçekte kullanımları aynı zamanda kimyasal maliyetinin artışı anlamına gelmektedir (Ahmed vd., 1998; Bilal vd., 2013).

4.1.5. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu, organik kirleticilerin, katı maddelerin ve ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki etkinliğinden dolayı, atıksu arıtımında önemli yöntemlerdendir (Ganiyu vd., 2015; Mazur vd., 2018). Membran prosesleri, ayırma mekanizmasının su veya atıksu bileşenlerinin geçirgenliğindeki farklılıklara dayandığı fiziko kimyasal ayırma teknikleridir. Membran filtrasyonuprosesinin düşük kimyasal tüketimi, az miktarda katı atık oluşumu ve yer tasarrufu gibi avantajları bulunmaktadır. Kirleticilerin boyutuna bağlı olarak, ultrafiltrasyon veya nanofiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz gibi farklı tipte membran filtrasyonları atıksudan ağır metallerin ayrılması için kullanılabilmektedir (Bilal vd., 2013; Mazur vd., 2018; Wang vd., 2009).

Ultrafiltrasyon, düşük enerji kullanılarak atıksulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan ayırma tekniğidir. Bu işlemle yaklaşık 5–20 nm büyüklüğünde parçacıklar uzaklaştırılır. Zarın gözenek boyutundan daha büyük bir boyuta sahip olan makromolekülleri tutulup, suyun ve düşük molekül ağırlıklı çözünen maddelerin geçişi sağlanmaktadır. Ters osmoza göre daha düşük basınçla çalışan işlemlerin tümü endüstriyel

ölçekte olsa da bu yöntem de oldukça maliyetlidir (Vigneswaran vd., 2004; Kurmiawan vd., 2006; Sarode vd., 2019).

Ters osmoz osmotik basınç ile ilişkili bir ayırma yöntemidir. Ozmotik basınçtan daha büyük olan ve çözeltiyi bir membran boyunca yüksek çözelti konsantrasyondan düşük çözelti konsantrasyonuna iten dış basınç uygulanır. 2 nanometreden (nm) daha küçük gözenek boyutlu yarı geçirgen bir membran kullanılır ve sadece suyun zardan geçmesine izin verir. Ters osmozda membranın özelliği, membran malzemesine, pH, sıcaklık ve basınç özelliklere bağlıdır. Ağır metallerin giderilmesi için atıksu uygulamalarında ters osmoz kullanımı yaygın olmakla birlikte yüksek enerji gerektirmesi, bakımı ve membran yenilenme maliyeti bu yöntemin dezavantajlarıdır (Hosseini vd., 2016; Bilal vd., 2013; Carolin vd., 2017; Sarode vd., 2019).

Nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz arasında bir işlemdir ve daha çok organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Pozitif ya da negatif yüklü membranlar 1 nm gözenek boyutuna sahiptir. Ters osmoza göre daha düşük enerji ihtiyacı ve kirletici uzaklaştırmada yüksek verim, bu yöntemin önemli avantajlarıdır (Eriksson, 1988; Fu ve Wang, 2011; Mohammad vd., 2015; Mazur vd., 2018).

Elektrodiyaliz, anyonlara veya katyonlara karşı geçirgen olan değişken iyon değiştirme membranlarından oluşur. Metal iyonları içeren çözelti diğer tüm hücrelere pompalanır. Elektrotlara doğru akım uygulayarak katyonlar elektrik alanı yönünde katyonik membrandan geçerek hareket eder. Kısaca, katyonlar anyonik membrandan geçerek zıt yönde göç eder. Elektrodiyaliz, tıp, gıda ve kimya endüstrilerinde çeşitli prosesler sırasında tuzdan arındırma yoluyla saflaştırma için pratik olarak uygulanmaktadır. Atıksuyun ağır metallerden arındırılmasında ümit verici bir yöntemdir. Bu işlem çözeltideki metalleri iyon halinde geri kazanmak için kullanılırken düşük iyon konsantrasyonlarının daha yüksek seviyelere çıkarılmasını sağlar (Öğütveren vd., 1997; Sarode vd., 2019).

4.1.6. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, metal iyonlarının katot yüzeyinde kaplanmasına ve metallerin geri kazanılmasını sağlar. Elektrokimyasal yöntemleri içeren atıksu arıtım

teknolojileri genellikle büyük yatırımlar ve pahalı elektrik kaynakları gerektirir. Bu nedenle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bununla birlikte, atıksu arıtımına yönelik çevresel düzenlemeler sonunda elektrokimyasal arıtım teknolojileri dünyadason 20 yılda önemini yeniden kazanmıştır (Wang vd., 2007). Ağır metallerle kirlenmiş atıksuların elektrokimyasal arıtımı için en yaygın yöntemler elektrodeppozisyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyondur (Mazur vd., 2018).

4.1.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, kirleticileri atıksudan uzaklaştırmanın en etkili ve ekonomik olarak uygun yöntemidir (Fu ve Wang, 2011; Vakili vd., 2019). Temel olarak adsorpsiyon, sıvı fazda bulunan maddelerin fiziksel, kimyasal ve elektrostatik etkileşimlerle seçici bir şekilde katı bir fazın yüzeyine transfer edilmesidir (Mazur vd., 2018; Macek ve Mackova, 2011; Carolin vd. 2017).

Adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğünün dağılımı, fonksiyonel grupları ve polaritesi adsorpsiyon işleminin etkinliğini belirler (Ewecharoen vd., 2009). Adsorban olarak kullanılan materyaller organik, mineral veya doğal kökenli olabilir. Bu alanda aktif karbonlar yaygın olarak kullanılırken, zeolit, reçine, uçucu kül, kitosan gibi çok sayıda materyal de önemli alternatifleri oluşturur (Siyal vd., 2018).Adsorpsiyon işlemi, yüksek giderim verimi, düşük maliye, tasarım ve kullanımda esneklik, işlem basitliği ve kolay uygulanabilirlik gibi önemli avantajlara sahiptir.

Buna rağmen, adsorban tipine ve atıksu bileşimine bağlı olarak işlemin performansında düşüş gözlenebilir. Bu yöntemin daha geniş bir uygulama ölçeğine geçişi için halen etkili, ucuz ve kolay ulaşılabilir adsorbanların geliştirimesi gerekmektedir. Bu nedenle, biyolojik kökenli materyallerin kullanımına dayanan çeşitli kirleticileri içeren atıksuların arıtımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır (Inglezakis ve Poulopoulos, 2006; Çelik, 2018; Fu ve Wang, 2011; Mazur vd., 2018).

5. BİYOSORPSİYON

Ağır metaller hızlı sanayileşme ve insan faaliyetleriyle çevrede istenmeyen seviyelere ulaşarak canlı ve çevre sağlığı üzerinde tehlikelere sebep olmaktadır. Ağır metal içeren atıksular bu noktada önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle atıksuların endüstriyel arıtımına yönelik ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır (Fomina ve Gadd, 2014). Ağır metal içeriğine sahip endüstriyel atık suların çevreye atılmadan önce arıtılması için çeşitli biyolojik ve fiziko-kimyasal işlemler kullanılmaktadır (Gadd, 2009). Bu bağlamda sulu ortamda kirlilik yaratan çeşitli bileşenlerin biyolojik kökenli materyaller kullanılarak giderilmesi işlemi olarak tanımlanan biyosorpsiyon (Michalak vd., 2013) önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Biyosorpsiyona konu olan biyokütle kaynakları arasında mikrobiyal biyokütleler (bakteri, funguslar, mikroalglar), deniz yosunları (makroalglar), endüstriyel atıklar (fermentasyon ve yiyecek atıkları, aktif ve anaerobik atıklar vb.), tarımsal atıklar (meyve/sebze atıkları, şeker pancarı küspesi, soya kabuğu vb.), doğal artıklar (bitki artıkları, talaş, ağaç kabukları vb.) ve diğer malzemeler (kitosan, selüloz vb.) bulunmaktadır (Park vd., 2010; Dhankhar ve Hooda, 2011).

Biyosorpsiyon, basitliği, geleneksel iyon değişim prosesine benzerliği, yüksek verimi ve atık biyolojik materyallerindeğerlendirilmesine uygun olması nedeniyle kirletici maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması için umut verici bir biyoteknolojik yöntemdir (Volesky ve Holan, 1995; Volesky, 2001; Volesky, 2007; Gadd ve White, 1993; Wang ve Chen, 2006; Fomina ve Gadd, 2014).

Biyosorpsiyon kavramı çok boyutlu olup son birkaç on yılda gelişim göstermiştir. Biyosorpsiyon terimi birçok mekanizmanın varlığını kapsamaktadır.Proseste kullanılan biyosorban, çevresel faktörler ve canlı hücre kullanımına bağlı metabolik süreçler biyosorpsiyonla arıtım prosesinde rol oynarlar (Gadd, 2009; Fomina ve Gadd, 2014; Michalak vd., 2013).

Oldukça geniş yelpazede bu kirletici grubuna hitap edebilen bu arıtım teknolojisine yönelik araştırmalarının çoğu, aktinitler, lantanitler, metaloidler ve bu maddelerin çeşitli radyoizotopları dahil olmak üzere metaller ve bazı elementlerin, fenolik bileşiklerin ve boyar maddeler gibi organik bileşiklerin, yüksek değerli proteinlerin, steroidlerin ve

ilaçların uzaklaştırılması üzerinedir (Aksu, 2005; Michalak vd., 2013; Fomina ve Gadd, 2014).

Biyosorpsiyon aktif ve pasif olarak değerlendiribilen iki ayrı süreci içerebilmektedir (Pardo vd., 2003). Aktif sorpsiyon (biyobirikim) kirleticilerin hücre içine taşınması ve biriktirilmesi süreci olup hücre metabolizmasına bağlı olarak gerçekleşir. Pasif sorpsiyon(biyosorpsiyon) ise hücre metabolizmasından bağımsız olarak hücre duvarındaki bileşenlerle gerçekleştiği ve kirletici alımından sorumlu mekanizmaların, biyokütle tipine göre değişebildiği bir süreçtir (Pardo vd., 2003; Malik, 2004; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

5.1. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Ağır metallerin endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılmasındafiltrasyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtma, iyon değişimi ve ters ozmoz gibi yaygın yöntemlerin teknik ve ekonomik bazı dezavantajları bulunmaktadır. Biyosorpsiyon alanındaki araştırmalar, bu yöntemin aşağıdaki avantajlara sahip olduğunaişaret etmektedir.

- Düşük konsantrasyonlarda bile metallerin etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmesi
- Tarımsal ve endüstriyel atıkların değerlendirilmesiyle ekonomik avantajı sağlaması
- Ölü hücrelerin kullanımı sayesinde toksisite sınırlamasının ortadan kaldırılması
- Arıtım işlemi sırasında kimyasal veya biyolojik toksik çamur problemi yaşanmaması

Ancak, biyosorbanların biyolojik özelliklerine göre farklı performanslar sergilemeleri ve hızlıca doygunluğa ulaşmaları bu süreçteki dezavantajlardır. Bu dezavantajlar biyosorban üzerinde yapılacak bazı modifikasyonlarla en aza indirilebilmektedir (Malik, 2004; Ahluwalia ve Goyal, 2007; Farooq vd., 2010).

5.2. Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyokütle Türleri

Biyolojik kökenli materyallerin, organik ve inorganik kirleticilere karşı ilgileri bunların biyosorpsiyon potansiyellerinin temelini oluşturur (Das vd., 2008). Yüksek verimleri ve ucuz eldeleri, metal geri kazanımına imkan sağlamaları ve tekrar kullanılabilirlikleri gibi temel özellikleriyle mikrobiyal, bitkisel ve hayvansal kökenli biyokütleler ve bunların türevleri biyosorpsiyon çalışmalarında büyük ilgi görmektedir (Volesky ve Holan, 1995; Michalak vd., 2013; Tonato vd., 2019; Xu vd., 2020).

Endüstriyel uygulamalar için biyosorpsiyonda kullanılacak potansiyel biyokütleler doğal atıklar, düşük masrafla temin edilebilen endüstriyel atıklar ve büyük miktarlarda kolayca elde edilebilen mikroorganizmalar arasından seçilmelidir (Fomina ve Gadd, 2014; Aksu, 2005).

Mikroorganizmalar, karmaşık olmayan fermantasyon teknikleri ve ucuz büyüme ortamları kullanılarak önemli miktarlarda kolayca büyütülebilirler. Ayrıca bu mikroorganizmalar farklı gıda, ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanıldığından düşük maliyetli ve hazır olarak elde edilebilirler (Kapoor ve Viraraghavan, 1995; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Çizelge 5.1'de fungal biyokütleler dışında literatürde biyosorpsiyona yönelik kullanılan çeşitli materyaller arasından seçilmiş bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 5.1 Sulu ortamdan ağır metalbiyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlelere bazı örnekler

Biyokütle	Kaynak
Algler/Yosunlar	
Ascophyllum nodosum	Romera vd., 2007
Asparagopsis armata	Romera vd., 2007
Macrocystis pyrifera	Cazon vd., 2012
Corallina mediterranea	Ibrahim, 2011
Sargassum filipendula	Ayushi vd., 2017

Çizelge 5.1. Sulu ortamdan ağır metalbiyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlelere bazı örnekler(devamı)

Biyokütle	Kaynak
Sargassum sp.	Chen ve Yang, 2005
Spirulina platensis	Çelekli ve Bozkurt, 2011
Lobophora variegata	Jha vd., 2009
Cystoseira indicia	Akbari vd., 2015
Cladophora sp.	Amro ve Abhary, 2019
Anabaena sphaerica	Abdel vd., 2013
Ulva lactuca	Sarı ve Tuzen, 2008
Durvillaea antarktika	Cid vd., 2015
Chlorella vulgaris	Ferreira vd., 2011
Mastocarpus stellatus	Herrero vd., 2011
Sargassum fluitans	Palmieri vd., 2002
Fucus spiralis	Cordero vd., 2004
Sargassum baccularia	Hashim ve Chu, 2004
Sargassum hystrix	Jalali vd., 2002
Scenedesmus obliquus	Dönmez vd., 1999
Sargassum natans	Holan ve Volesky, 1994
Bakteriler	
Micrococcus luteus	Puyen vd., 2012
Streptomyces rimosus	Selatnia vd., 2004
Bacillus megaterium	Srinath vd., 2002
Bacillus circulans	Srinath vd., 2002
Bacillus subtilis	Beveridge, 1978
Zoogloea ramigera	Ahn vd., 1996; Aksu vd., 1990
Streptomyces rimosus	Sahmoune, 2018
Desulfovibrio desulfuricans	de Vargas vd., 2004
Desulfovibrio fructosivorans	de Vargas vd., 2004
Desulfovibrio vulgaris	de Vargas vd., 2004
Pseudomonas putida	Hussein vd., 2004
Pseudomonas aeruginosa	Chang, 1997
Streptomyces longwoodensis	Friis ve Myers-Keith, 1986

Çizelge 5.1. Sulu ortamdan ağır metalbiyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlelere bazı örnekler(devamı)

Biyokütle	Kaynak
Aeromonas caviae	Loukidou vd., 2004
Enterobacter aerogenes	Panda ve Sarkar, 2014
Diğerleri	
Yumurta kabuğu	Chojnacka, 2005
Yengeç kabuğu	Vijayaraghavan vd., 2011
Hayvan kemiği	Chojnacka, 2005
Balık pulu	Das vd., 2014
Midye kabukları	Peña-Rodríguez vd., 2013
Ceviz kabuğu	Hajialigol ve Masoum, 2019
Kolza tohumu	Morosanu vd., 2017
Altın yağmur	Hanif vd., 2007
Capsicum annuum tohumu	Özcan vd., 2005
Fındık kabuğu	Demirbaş vd., 2002
Üzüm sapı	Villaescusa vd., 2004
Havuç atığı	Nasernejad vd., 2005
Buğday kabuğu	Başçı vd., 2004
Şeker kamışı küspesi	Elwakeel vd., 2013
Çay atığı	Gupta ve Balomajumder, 2015
Yeşil domates kabuğu	Mendieta vd., 2012
Muz kabuğu	Hossain vd., 2012
Portakal atığı	Xuan vd., 2006
Fıstık kabuğu	Taşar vd., 2014
Mercimek kabuğu	Basu vd., 2015
Mısır koçanı	Buasri vd., 2012
Pirinç kabuğu	Naiya vd., 2009; Luo vd., 2011
Anaerobik çamur	Wang vd., 2006
Aktif çamur	Hammaini vd., 2007
İncir yaprağı	Benaïssa, 2006
Selüloz	Zhou vd., 2005
Kitosan	Boddu vd., 2008

Çizelge 5.1'den görüleceği üzere fungal biyokütleler dışında da biyosorpsiyon potansiyeli bulunan çok değişik türlerde biyokütleler biyosorpsiyon teknolojisine sunulmuş kaynak materyallerdir.

5.3. Fungal Biyokütleler ile Ağır Metal Biyosorpsiyonu

Fungal kültürler, ağır metallerin ve radyonüklidlerin uzaklaştırılması için biyosorban olarak yaygın kullanılmaktadır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Fungal kültürler, endüstriyel fermantasyon süreçlerinde de geniş bir kullanım yelpazesini oluştururlar. Tek hücreli mayalardan polimorfik ve filamentli mantarlara kadar birçoğu karmaşık makroskopik gövdelere sahip bir dizi morfolojiye sahiptirler. Organik ayrıştırıcı rollerinin yanısıra ekonomik açıdan etanol, sitrik asit, antibiyotikler, polisakaritler, enzimler ve vitaminler gibi önemli maddelerin üreticileri olarak da kullanılmaktadırlar (Wang ve Chen, 2009; Gadd, 1993). Basit fermantasyon teknikleri ve ucuz büyüme ortamları kullanılarak kolayca yetiştirilebilen fungal kültürlerin biyokütle verimi de oldukça yüksektir. Ayrıca, *Aspergillus niger* (sitrik asit üretimi atığı) ve *Saccharomyces cerevisiae* (bira endüstrisi atığı) gibi endüstriyel atık ürünler olarak da kolayca temin edilmektedirler (Dhankhar ve Hooda, 2011).

Fungal hücre duvarları, kitinler, glukanlar, proteinler, glikoproteinler, polisakkaritler (% 80–90), lipitler ve pigmentlerden oluşan kompleks makromoleküler yapılardır. Fungal hücre duvarı polisakkarit olarak kitin/kitosan içermektedir. Kitin, N-asetilglukozamin ünitelerinden oluşurken ve kitosan ise kitinin deasetilasyonundan elde edilmektedir. Kitin ve kitosan moleküler yapısında çok miktarda bulunan karboksilat ve amino grupları çeşitli metal iyonları için potansiyel bağlanma bölgeleridir (Zhou vd., 2005; Sağ ve Aktay, 2000). Özellikle fungal biyokütleler hücre duvarı materyali fonksiyonel gruplarının (amin, fosfat, imidazol, sülfat, hidroksil ve sülfidril vb.) çeşitliliği nedeniyle metal bağlama özelliği gösterirler (Dhankhar ve Hooda, 2011).

Çizelde 5.2'de ağır metal gideriminde kullanılan çeşítli fungal kültürlere bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 5.2. Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler

Fungal Kültür	Metal	Kaynak
Aspergillus niger	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II),Ag	Kapoor ve Viraraghavan, 1998; Bai ve Abraham, 1998; Modak vd., 1996; Mullen vd., 1992; Ding vd., 2019.
Penicillium chrysogenum	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)	Puranik ve Paknikar 1999; Deng ve Ting, 2005; Skowronski vd., 2001.
Phanerochaete chrysosporium	Cd(II), Pb(II), Cu(II)	Say vd., 2001; Kogej ve Pavko, 2001; Lu vd., 2019.
Rhizopus arrhizus	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II)	Fourest ve Roux, 1992.
Mucor rouxii	Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II)	Yan ve Viraraghavan, 2003.
Aspergillus terreus	Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cd(II)	Gulati vd., 2002; Sun vd., 2010.
Yarrowia lipolytica	Ni(II)	Shinde vd., 2012 .
Amanita rubescens	Pb(II), Cd(II)	Sarı ve Tuzen, 2009.
Pleurotus ostreatus	Cu(II), Cr(VI), Ni(II), Zn(II)	Javaid vd., 2011.
Mucor hiemalis	Ni(II), Cr(VI)	Shroff ve Vaidya, 2011; Tewari vd., 2005.

Çizelge 5.2. Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler(devamı)

Fungal Kültür	Metal	Kaynak
Mucor plumbeus	Pb(II)	Akar vd., 2013c.
Aspergillus flavus	Pb(II), Cd(II), Cu(II), Cr(VI) , Fe(II), Zn(II), Mn(II)	Bano vd., 2018.
Neurospora crassa	Pb(II), Cu(II), Cr(VI)	Kiran vd., 2005; Tunali vd., 2005.
Aspergillus foetidus	Cr(VI)	Prasenjit ve Sumathi, 2005.
Candida utilis	Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II)	Muter vd., 2002.
Ganoderma lucidum	Cu(II)	Muraleedharan ve Venkobachar, 1990.
Penicillium italicum	Cu(II), Th(II), Zn(II)	Ahluwalia ve Goyal, 2007.
Saccharomyces cerevisiae	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(VI), Hg(II), Au(III)	Volesky vd., 1993; Jianlong, 2002, Özer ve Özer, 2003; Bakkaloglu vd., 1998; Yimin vd., 2004; Al-Saraj vd., 1999; Lin vd., 2005; Campaña-Pérez vd., 2019.
Trametes versicolor	Cd(II)	Gabriel vd., 1996.
Aspergillus sydoni	Cr(VI)	Kumar vd., 2008.
Kluyveromyces marxianus	Pb(II)	Subhashini vd., 2013.
Penicillium italicum	Cu(II)	de Rome ve Gadd, 1987.

Çizelge 5.2. Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler(devamı)

Fungal Kültür	Metal	Kaynak
Penicillium purpurogenum	Cr(VI)	Say vd., 2004.
Saccharicola bicolor	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II)	Sim ve Ting, 2017.
Lentinus edodes	Cd(II), Hg(II), Zn(II)	Chen vd., 2008; Bayramoğlu ve Arıca, 2008.
Tricholoma terreum	Pb(II)	Ofudje vd., 2014; Demirbaş, 2001.
Lepista nuda	Zn(II), Cu(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Fe, Cr, Ni(II), Hg	Tasdemir vd., 2008; Gabriel vd., 2008; Kalač vd., 1996; Isildak vd., 2004; Turkekul vd., 2004.
Boletus edulis	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Mn(II), Hg(II), Zn(II)	Kalač vd., 1996; Tüzen vd., 1998.
Armillaria mellea	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Mn(II), Hg(II), Zn(II)	Demirbas, 2002; Kalac vd., 1991.
Agaricus macrosporus	Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Hg(II)	Melgar vd., 2007. Alothman vd., 2019.
Aspergillus ustus	Cd(II), Cu(II), Pb(II)	
Agaricus bisporus	Cr(VI), Cu(II), Cd(II)	Ertugay ve Bayhan, 2008; Ertugay ve Bayhan, 2010; Nagy vd., 2014.
Absidia cylindrospora	Cu(II), Pb(II), Cd(II)	Albert vd., 2018.
Trichoderma asperellum	Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)	Iskandar vd., 2011; Sim ve Thing, 2017.

Çizelge 5.2.Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan bazı fungal materyallere örnekler(devamı)

Fungal Kültür	Metal	Kaynak
Trichoderma viride	Pb(II), Cd(II), Cu(II), Cr(VI)	Singh vd., 2010b; Sugasini ve Rajagopal, 2015.
Lepiota rhacodes	Pb(II), Hg, Cd(II)	Kalač vd., 1991.
Botrytis cinerea	Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)	Akar ve Tunali, 2005; Akar vd., 2005; Tunali ve Akar, 2006.
Mucor plumbeus	Pb(II)	Akar vd., 2013.
Fusarium verticillioides	Mg(II), Ca(II)	Mahmoud vd., 2013.
Rhizopus nigricans	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), Al(III), Li, Ag	Kuyucak ve Volesky, 1988; Kogej ve Pavko, 2001.
Penicillium simplicissimum	Zn(II), Cd(II), Pb(II)	Fan vd., 2008.

Çizelge 5.2 incelendiğinde birçok fungal kültürün biyosorpsiyonun tarihsel gelişim sürecinde çok çeşitli ağır metallerin biyosorpsiyonunda başarıyla kullanıldığı anlaşılmaktadır.

5.3.1. *Neurospora sitophila* fungal kültürü ve özellikleri

Neurospora, biyokimyasal genetik, moleküler biyoloji ve biyoteknolojik alanların çeşitli uygulamalarında yer alan bir fungustur. Bu filamentli fungus, enzim baskılama işlemlerinde ve biyofilm yapımında kullanılabilmektedir (Li vd., 2013). *Neurospora*

sitophila, güçlü selülolitik kabiliyete sahip olan ve daha hızlı büyüyen mikro mantarlardan biri olarak belirlenmiştir (Shojaosadati vd., 1999).

Neurospora sitophila kültürünün *Zea mays* (mısır) püskülü üzerine immobilize edilmesiyle yeni bir biyosorban geliştirilmiş ve bu biyosorbanın sulu ortamdan Reaktif Mavisi 49 boyarmaddesinin giderim koşulları araştırılmıştır. En iyi giderimin pH 2,0'de olduğu görülen çalışmada, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 105,33 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Kinetik incelemeler sonucu sürecin endotermik olduğu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile tanımlandığı bildirilmiştir. Sürekli sistemde gerçekleştirilen on ardışık biyosorpsiyon−desorpsiyon döngüsü sonunda biyosorpsiyon veriminin yaklaşık %70 değerinde olması, geliştirilen bu immobilize biyosorbanın tekrar kullanım avantajına da sahip olduğu göstermiştir (Akar ve Çelik, 2011; Çelik, 2011).

Literatürde biyosorpsiyon alanındaki çalışmalar dışında *Neurospora sitophila* ile protein içeriğinin zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır (Moo-Young vd., 1992; Oguntimein vd., 1992).

5.4. Biyosorpsiyonda İmmobilize Biyokütleler

Biyosorpsiyon tekniğinde yararlanılan serbest formda pek çok biyosorban bulunmaktadır. Ancak serbest formdaki bu biyosorbanların düşük yoğunlukları ve zayıf mekanik kararlılıkları, sulu ortamdan ayırılma problemleri, şişmeleri ve yeniden kullanılamamaları gibi bazı dezavantajları söz konusudur (Veglio ve Beolchini, 1997; Vijayaraghavan ve Yun, 2008). Biyosorpsiyon uygulamalarında daha etkili ve verimli biyomateryallerin tasarımı noktasında kullanılan önemli tekniklerden biri de mikrobiyal immobilizasyondur. İmmobilize biyomateryallerin arıtım sürecinde kullanılmasıyla aşağıdaki avantajların sürece katkısı söz konusu olmaktadır.

- Geri kazanım ve rejenerasyon
- Sabit kolonlarda veya akışkan yataklı reaktörlerde kullanılabilme
- Kararlılığı artmış biyomateryaller
- Geliştirilmiş biyosorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri

- İyileştirilmiş seçicilik (Holbein, 1990; Sağ, 2001).

Mikrobiyal immobilizasyon, basitçe hücrelerin serbest hareketini sınırlayan bir teknik olarak tanımlanabilir. Temel olarak, aktif immobilizasyon ve pasif immobilizasyon olmak üzere iki tip hücre immobilizasyonu bulunmaktadır. Aktif immobilizasyonda mikroorganizmalar, stabilize edilmiş bir jel ya da bir zar gibi katı ya da gözenekli bir matris içinde ya da fiziksel olarak tutuklanırlar. Aktif immobilizasyonda agar, karragenon, aljinat, kitosan ve selüloz türevleri doğal polimerik jeller ve poliakrilamid, poliüretan, polivinil gibi sentetik polimerler hücre immobilizasyon matrisleri olarak kullanılmıştır. Doğal polimerik jeller içinde immobilizasyon, sentetik polimerik malzemelerle ilişkili toksisite problemleri nedeniyle hücre immobilizasyonu için tercih edilen bir teknik haline gelmiştir (Katzbauer vd., 1995; Rodríguez Couto vd., 2004; Rodríguez Couto, 2009)

Pasif immobilizasyon ise mikroorganizmaların yüzeylere tutunup ve orada büyüme özelliklerine dayanan bir süreçtir. Bu immobilizasyon işleminde yaygın olarak naylon sünger, poliüretan köpük gibi sentetik malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca mantarları pasif immobilizasyon tekniği ile immobilize etmek için doğal malzemelerde kullanılmaktadır ve bu atık yönetimi için çevre dostu bir tercihtir. Mantarların hareketsiz hale getirilmesi için sentetik malzemeler yerine doğal malzemelerin kullanılması avantajlıdır, çünkü mantarların doğal yaşam alanlarını taklit eden bir hareketsizleştirici madde, onlara ek besinler sağlayabilir ve ligninolitik enzimlerin üretimini uyarabilir (Rodríguez Couto vd., 2004; Rodríguez Couto, 2009).

Farklı destek malzemeleri kullanılarak immobilizasyonu sağlanmış fungal hücreler ile ağır metal gideriminde çalışmaları yaygındır ve bu çalışmalarda önemli sonuçların elde edildiği bildirilmektedir. Aljinat (Kadimpati vd., 2012), kalsiyum aljinat (Ahmad vd., 2019), kitosan (Copello vd., 2008), polisülfon (Sudha Bai ve Emilia Abraham, 2003; Rangabhashiyam ve Vijayaraghavan, 2019), poliakrilnitril (Godjevargova vd., 2004), silika jel (Akar vd., 2013), polivinil alkol (Khoo ve Ting, 2001), karboksimetilselüloz (Saglam vd., 2002), polimer (Teng vd., 2019), jelatin (Ozer vd., 2012), agar (Khattar vd., 1999), kil (Tunali Akar vd., 2009), kozalak (Çabuk vd., 2007), kabak lifi (Iqbal ve Saeed, 2007), talaş (Taty-Costodes vd., 2005) gibi maddeler literatürde kullanılan immobilizasyon destek malzemelerine verilebilecek örnektedir.

5.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyon işleminin etkinliği ve endüstriyel uygulamalarda kullanım potansiyeli biyomateryalin biyosorpsiyon özelliğini etkileyen faktörler ile ilgilidir (Dias vd., 2002; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Mukherjee ve Halder, 2018). Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

pH: Kirleticilerin çözeltideki kimyasını da etkileyebilen ortam pH'sı Biyosorpsiyon için en önemli parametrelerdendir. Biyosorban yapısındaki fonksiyonel grupların etkinliği de çözelti pH'sı ile doğrudan ilişkilidir. Düşük pH değerlerinde hücre duvarı ligandları yüksek derecede protonasyona uğrar, bu da toplam pozitif yüzey yüküne neden olur. Bu durum negatif yüklü iyonların elektrostatik kuvvetlerle hücre duvarı fonksiyonel gruplarıyla etkileşime yardımcı olabilir. Artan pH ise deprotonizasyon sağlar ve böylece negatif yükler açığa çıkmaya başlarken çok yüksek pH değeri ise metal komplekslerinin çökmesine neden olabilmektedir (Mack vd., 2007; Fomina ve Gadd, 2014).

Sıcaklık: Sorpsiyonda reaksiyonlar scaklıktan bağımsız ya da sıcaklığa bağımlı olarak gerçekleşebilir. Biyokütlenin daha yüksek sıcaklıkta kullanılması biyosorpsiyon işleminde genellikle artan yüzey aktivitesi ve çözünen maddenin kinetik enerjisi nedeniyle emilimini arttırır, fakat biyosorbana fiziksel olarak zarar verebilir. Çok yüksek sıcaklıklar yerine metal iyonlarının oda sıcaklığındaki biyosorpsiyonu çoğunlukla avantajlıdır (Panda vd., 2006; Park vd., 2010; Rangabhashiyam ve Balasubramanian, 2019).

Biyokütle miktarı ve parçacık boyutu: Biyokütle miktarındaki artış, metal iyonlarının daha yüksek oranda uzaklaştırır bunun nedeni, artan biyokütle miktarı ile sorban yüzeyinde daha fazla aktif bölge sağlanmasıdır. Küçük boyutlu parçacıklar daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir, bu da biyosorpsiyonu kolaylaştırır ve genellikle daha kısa bir denge süresi ile sonuçlanır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Sarı ve Tuzen, 2009).

Başlangıç ağır metal iyonu derişimi: Biyokütle miktarı sabit tutulursa, artan başlangıç metal iyonu derişimi metal iyonlarının sulu ortamdan sorban yüzeyine taşınması için daha büyük bir itici güce sebep olur. Buna bağlı olarakaktif bağlanma bölgeleri ve metal iyonları

arasındaki etkileşim artarak doygunluğa ulaşıncaya kadar biyosorpsiyon veriminde yükselme söz konusu olur (Morosanu vd., 2017; Wang ve Chen, 2006).

İyonik şiddet: Biyosorpsiyondaki bir diğer önemli parametre, çözünen maddenin biyokütle yüzeyine sorpsiyonunu etkileyen iyonik kuvvettir. İyonik kuvvetin etkisi iyonlar arasındaki rekabete, metal aktivitesindeki değişikliklere veya elektriksel çift tabakanın özelliklerine bağlanabilir. Genellikle iyonik kuvvetteki artış sorpsiyonda azalmaya neden olur (Dönmez ve Aksu, 2002; Borrok ve Fein, 2005).

Karıştırma hızı: Metal iyonlarının uzaklaştırılmasında karıştırma hızı biyosorpsiyon verimini belirli bir değere ulaşana kadar artırabilmekte ve daha fazla artış ise verimdeazalmaya neden olabilmektedir. Bu durumun metal iyonları ve bağlayıcı bölgeler arasındaki uygunsuz temastan kaynaklanabildiği ifade edilmektedir (Al-Qodah, 2006; AjayKumar vd., 2009).

5.6. Biyosorpsiyonda Modellemeler

Kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasının değerlendirilme sürecinde bazı matematiksel modellerden yararlanılır. Bu modeller biyosorpsiyonun endüstriyel koşullar altında kullanılabilirliği sorpsiyonda etkili mekanizmalar hakkında bilgi verirken operasyonel koşulları optimize etmede de yardımcı olabilirler. Bu nedenle biyosorpsiyon izoterm ve kinetik modellemeler ile değerlendirilir (Vijayaraghavan ve Yun; 2008; Anastopoulos ve Kyzas, 2015; Mukherjee ve Halder, 2018).

5.6.1. Biyosorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta birim biyokütle tarafından sorbe edilen kirletici madde miktarınınçözeltideki denge derişimi arasındaki bağlı ilişkinin grafiksel gösterimi biyosorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır (Khosa ve Ullah, 2018). Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri biyosorpsiyon dengesini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan izoterm modelleridir.

5.6.1.1. Langmuir modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi sıvı ortamdan kirleticilerin sorpsiyonuna yönelik aşağıdaki hipotezleri temel alan bir modeldir. (1) Sorpsiyon tek tabakalıdır. (2) Sorpsiyon, sorbandaki spesifik homojen bölgelerde gerçekleştirilir. (3) Bir bölgede kirletici madde bulunduğunda; o bölgede başka sorpsiyon gerçekleşmez. (4) Sorpsiyon enerjisi sabittir ve aktif sorbent bölgelerinin işgal derecesine bağlı değildir. (5) Moleküller arası çekim kuvvetlerin gücü mesafeli olarak hızla düşmektedir. (6) Sorban kirletici için sınırlı bir kapasiteye sahiptir. (7) Tüm bağlanma bölgeleri aynı ve enerjik olarak eşdeğerdir. (8) Sorban, yapısal olarak homojendir. (9) Komşu bölgelere sorbe olan moleküller arasında etkileşim yoktur (Langmuir, 1916). Bu varsayımlara dayanan, Langmuir izoterm modelinin lineer olmayan ve lineer denklemleri sırasıyla Denklem 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{mak} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5.1}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mak}} + \left(\frac{1}{q_{mak} K_L}\right)\frac{1}{C_e} \tag{5.2}$$

Burada;

q_e : Dengedeki sorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1}),

q_{mak} : Maksimum tek tabakalı sorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1}),

C_e : Dengede çözeltide kalan sorbat derişimi (mol L^{-1}),

K_L : Biyosorpsiyon reaksiyonun denge sabiti (L mol^{-1}).

Langmuir izoterminin temel özelliklerinden, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan, boyutsuz bir sabit olan denge parametresi R_L denklem 5.3 ile ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5.3}$$

Burada;

C_0 : Çözeltideki başlangıç sorbat derişimini (mol L^{-1}) göstermektedir.

R_L değeri, eğer R_L >1 ise istemli olmayan, R_L =1 ise doğrusal, 0< R_L <1 arasında ise istemli ve R_L = 0 ise sorpsiyonun tersinmez niteliğini gösterir (Weber ve Chakravorti, 1974).

5.6.1.2. Freundlich modeli

Freundlich izoterm modeli biyosorbat yüzeyindeki bağlama bölgelerinin arasındaki etkileşim ile biyosorpsiyon heterojen yüzeyler üzerinde gerçekleşmesidir. Sorpsiyon yüzeyindeki alanların sorpsiyon enerjileri farklıdır. Freundlich izotermi modelinin denklem lineer olmayan ve lineer denklemleri sırasıyla5.4 ve 5.5'te verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{5.4}$$

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e \tag{5.5}$$

Burada K_F ((mol g^{-1})(mol L^{-1})$^{-1/n}$) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir. lnK_F biyokütle kapasitesinin bir ölçüsüdür ve n grafikte eğimi ifade etmektedir. Eğim, 0 ve 1 değerleri arasında değişmektedir, *n* değeri 0'a yaklaştıkça biyosorpsiyon yoğunluğu ve yüzey heterojenliği artmaktadır. *n* değeri 1'e eşitse, biyosorpsiyon işlemi doğrusaldırve bubiyosorpsiyon alanlarının enerji bakımından homojenolması ve biyosorbe edilen türler arasında herhangi bir etkileşim olmaması anlamına gelir (Freundlich, 1906).

5.6.1.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, Langmuir modelinden daha geneldir (Tounsadi vd., 2015). Bu modele ait denklem (Denklem 5.6) aşağıda verilmiştir.

$$lnq_e = lnq_m - \beta\varepsilon^2 \tag{5.6}$$

Burada;

β : Ortalama serbest enerjisiyle ilgili D-R sabiti (mol^2J^{-2})

q_e : Dengedeki sorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})

q_m : Sorbanın teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1})

ε : Polanyi potansiyelidir (mol kJ^{-1}).

Polanyi potansiyeli aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$\varepsilon = RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right) \tag{5.7}$$

Formüldeki;

R: İdeal gaz sabiti (J mol^{-1} K^{-1})

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

Ortalama biyosorpsiyon enerjisi E (kJ mol^{-1}), aşağıdaki denklemde β değerleri kullanılarak Denklem 5.8 ile hesaplanabilmektedir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \tag{5.8}$$

Ortalama biyosorpsiyon enerjisi (*E*), biyosorpsiyonun fiziksel veya kimyasal niteliği ile ilgili bilgi verir. Bu değerin 8 kJ mol^{-1}'den küçük olması süreçte fiziksel sorpsiyonun, 8 ila 16 kJ mol^{-1} arasında olması ise süreçte kimyasal iyon değişiminin rol oynadığını göstermektedir (Helfferich, 1962; Rangabhashiyam ve Balasubramanian, 2019).

5.6.2. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği, sorpsiyon işleminin tasarlanması ve sorbantın kirletici ile etkileşimi hakkında fikir vermektedir. Kinetik parametreler, biyosorpsiyon prosesinin tasarlanması ve modellenmesinde kütle transferi, kimyasal reaksiyon ve difüzyon kontrolü gibi biyosorpsiyon prosesinin kontrol mekanizması hakkında önemli bilgiler sağlar. Sorpsiyonun hızını ifade edebilmek için, Lagergren'in yalancı–birinci–derece, yalancı–ikinci–derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli yaygın olarak kullanılan modellerdir (Rangabhashiyam ve Balasubramanian, 2019).

5.6.2.1. <u>Lagergren yalancı–birinci–derece modeli</u>

Yalancı-birinci-dereceden Lagergren denklemi (Lagergren, 1898), sorbanın kapasitesine ve çözelti derişimine dayalı kinetik süreçlerin modelidir. Bu kinetik modele ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e k_1 t \tag{5.9}$$

Burada;

t : zaman (dk),

k_1 : Lagergren yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (dk^{-1}),

q_e : Dengedeki biyosorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir zamandaki sorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) göstermektedir.

5.6.2.2. Yalancı–ikinci–derece modeli

Lagergren yalancı-ikinci-dereceden kinetik model biyosorpsiyon kinetiği, sorban ve sorbat arasındaki paylaşılan elektronların aracılığıyla değerlik kuvvetlerini içeren kimyasal sorpsiyonun hız belirleyici faktörünün model ile belirlenmesidir (Ho ve McKay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \tag{5.10}$$

Burada;

k_2 : Yalancı-ikinci-derece hız sabiti (g mg^{-1} dk^{-1}),

q_2 : Maksimun biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ifade etmektedir.

6. JEOPOLİMER

Jeopolimerler, metakaolin, uçucu kül ve fırın cürufu gibi alüminosilikat malzemelerin alkali aktivasyonundan türetilen inorganik polimer malzemelerdir. Atık cam, kırmızı çamur, pirinç kabuğu külü, kil ve tortul kaya tozu gibi alüminosilikat malzemeler tarafından elde edilmektedir (Kara vd., 2017; Siyal vd., 2018).

Tetrahedral alüminosilikat minerallerinin alkali ortamında aktif hale getirilip polimerleştirilme işlemine jeopolimerizasyon denilmektedir. Farklı kooardinasyonlu alüminyum içeren alüminosilikatlar için de jeopolimerizasyon mümkündür, fakat yapıda reaksiyona girmemiş alüminanın oluşması ve jeopolimerin kararlılığınının azalması nedeniyle daha çok dörtlü kooardinasyonlu alüminyum içeren alüminosilikatlar tercih edilmektedir (Duxson, 2005). Jeopolimerizasyon, bir jeopolimer malzemesi oluşturmak üzere aynı anda meydana gelen çözünme, jelasyon ve yoğuşma reaksiyonlarını içerir. Kuvvetli bazik ortamda, SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral grupları polimerleşerek –SiO–AlO– veya –SiO–AlO–SiO–SiO– yapılarını oluştururlar (Ahmaruzzaman, 2010; Siyal vd., 2018). Temel jeopolimer yapısı olan polisiyalat jeopolimerizasyon genel olarak aşağıdaki reaksiyonla gösterilebilir:

$$\text{Hammadde} + \text{Camsuyu } ([Na,K,Li]SiO_2) + \text{Alkali} \rightarrow ([Na,K,Li]OH)\ \text{Jeopolimer} \quad (6.1)$$

Alkali ortam reaksiyon sırasında, hidroksil iyonlarının etkisiyle silikat ve aluminatların çözünmesini hızlandırmaktadır. Ayrıca alkali tuz ile birlikte camsuyu yani sodyum silikat (Na_2SiO_3) veya sodyum aluminat (Na_2O-Al_2O_3, gibbsit) da kullanılmaktadır (Kurt, 2016).

6.1. Jeopolimerin Kullanım Alanları

Jeopolimerler yangına ve ısıya dayanıklı kaplamalar ve yapıştırıcılar, tıbbi uygulamalar, yüksek sıcaklığa sahip seramikler, yangına dayanıklı elyaf kompozitler için yeni bağlayıcılar, toksik ve radyoaktif atık kapsülleme ve çimento bileşenleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler (Cheng vd., 2012; Singhal vd., 2017). Jeopolimer sentezi yeni bir kavram olmasa da, bu teknolojinin, atıksu arıtım uygulamalarında kullanımına

yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir. Jeopolimerler ile ağır metallerin adsorpsiyonu ile ilgili araştırmalara yönelik bazı örnekler Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Ağır metallerin jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait örnekler

Jeopolimer	**Metal**	**Kaynak**
Uçucu kül esaslı jeopolimer	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II)	Duan vd., 2016; El-Eswed vd., 2012; Javaid vd., 2015; Liu vd., 2016; Onutai vd., 2019
Metakoalen esaslı jeopolimer	Zn(II), Ni (II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Cr(II)	Kara vd., 2017; Cheng vd., 2012; Kara vd., 2018; Ge vd., 2015
Boşluklu jeopolimer	Cu(II)	Duan vd., 2016
CTAB modifiye metakaolin jeopolimeri	Cu(II)	Singhal vd., 2017
LD cüruf bazlı jeopolimer	Ni(II)	Sarkar vd., 2017

Çizelge 6.1'de verilen örnekler son yıllara ait çalışmalar olarak bu materyalin bu alanda yavaş yavaş yaygınlaşmaya başladığının birer kanıtı olarak değerlendirilebilirler.

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Biyosorban Materyalin Hazırlanması

Biyokütle üretiminde kullanılan *N. sitophila* (ATCC 36935), Potato Dekstroz Agar (PDA) yatık besiyerinde +4ºC'de muhafaza edilmiştir. Fungal kültür, 26ºC'de 7 gün inkübe edilerek sıvı besiyerine aşılanmaya hazır hale getirilmiştir. Biyokütle üretiminde kullanılacak sıvı besiyeri bileşenleri (Shojaosadati vd., 1999) Çizelge 7.1'de belirtilen miktarlarda tartılarak hazırlanmıştır. Besiyerinin pH değeri, 0,1 mol L^{-1} HCl ile pH 5,5'e ayarlanmıştır. 250 mL'lik erlenlerin her birine, hazırlanan sıvı besiyerden 100'er mL konularak, erlenlerin ağızları pamukla kapatılıp alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra otoklavda (Hiramaya HV-50L) 121ºC'de 20 dakika sterilizasyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.1. *N. sitophila* kültüründen biyokütle üretmede kullanılan sıvı besiyeri bileşenleri ve miktarları

Besiyeri bileşenleri	Miktar
Glikoz	10 g
Maya özütü	2 g
$(NH_4)_2SO_4$	0,47 g
Üre	0,86 g
KH_2PO_4	0,714 g
$MgSO_4.H_2O$	0,2 g
$CaCl_2$	0,2 g
$FeCl_3$	3,2 mg
$ZnSO_4.7H_2O$	0,78 mg
$CuSO_4.5H_2O$	0,78 mg
$MnCl_2.4H_2O$	0,144 mg
Distile su	1 L

PDA yatık besiyerinde hazırlanan *N. sitophila* aşı kültürüne 10 mL steril saf su eklenerek öze yardımıyla misellerin suya geçmesi sağlanarak süspansiyon elde edilmiş ve bu süspansiyon sterilize edilerek erlenlere eşit miktarlarda (1 mL) dağıtılmıştır. Ekimi yapılan kültürler çalkalamalı etüvde 26°C'de 7 gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyon sonunda oluşan biyokütleler sıvı besiyerinden vakumla süzülerek ayrılmış, saf su ile yıkanarak etüvde (Nüve FN 500) 60°C'de 12 saat kurutulmuştur. Kurutulan biyokütleler laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütülerek 212 µm gözenekli elekten geçirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanıma hazır olarak kapalı şişelerde muhafaza edilmiştir.

7.2. Jeopolimerin Hazırlanması ve *N. sitophila*'nın İmmobilizasyonu

Çalışmamızda immobilizasyon destek maddesi olarak kullanılan jeopolimer yapısındaki oksit bileşenlerinin molar oranları Na_2O/SiO_2=0,2, SiO_2/Al_2O_3=3,2, Na_2O/Al_2O_3=0,7 ve H_2O/Na_2O=13,8 olacak şekilde seçilmiştir. Bu karışımı elde etmek için %99 saflıktaki NaOH, molar oranı SiO_2/Na_2O=2,1 olan sodyum silikat çözeltisinde çözdürüldükten sonra Mefisto L05 metakaolen (SiO_2=%52,9, Al_2O_3=%41,9, TiO_2=%1,8, Fe_2O_3=%1,1 ve MgO=%0.2) eklenmiş ve 1000 devir dk^{-1}'de 15 dakika karıştırılmıştır. Böylece oluşan bulamaç kıvamındaki jeopolimer, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplara konularak 80°C'de 2 gün sertleşme süreci için bırakılmıştır (Kara vd., 2017). Daha sonra katılaşmış olan jeopolimer, havanda öğütülerek tanecik boyutu 212 µm olacak şekilde elekten geçirilmiş ve cam şişelerde saklanmıştır.

N. sitophila kültürünün jeopolimer üzerine pasif immobilizasyonu amacıyla; 250 mL'lik erlenlere Çizelge 7.1'de bileşenleri verilen ve pH'sı 5,5 olan 100 mL sıvı besiyeri konulmuştur. Her bir erlene 1,0 g jeopolimer ilave edildikten sonra jeopolimer-besiyeri süspansiyonu sterilize edilip, bu işlemden sonra kültürün sıvı besiyerine ekimi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 7.1'de anlatılan inkübasyon ve biyokütlenin ayrılma süreçlerindeki adımlar aynen tekrar edilmiştir. Böylece hazırlanan immobilize *N. sitophila* belirtilen kurutma, öğütme ve eleme aşamalarından sonra kullanıma hazırlanmıştır.

7.3. Reaktif ve Çözeltiler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan farklı derişimlerdeki Pb(II) iyon çözeltileri $Pb(NO_3)_2$ tuzu ile 1000 mg L^{-1} derişiminde stok çözeltiden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0,1 N HCl ya da 0,1 N NaOH çözeltileriyle istenilen değerlere ayarlanmıştır.

7.4. Kesikli Sistemde Pb(II) Giderim Çalışmaları

Kesikli sistemde kurşun biyosorpsiyon çalışmaları, 100 mL'lik beherlere 25 mL Pb(II) çözeltileri konularak çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde 200 devir dk^{-1} karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Çözeltinin başlangıç pH'sı, sorban miktarı, başlangıç kurşun iyonu derişimi, sıcaklık ve süre parametrelerinin sorpsiyona etkisi incelenmiş ve bu parametreler optimize edilmiştir. Başlangıç kurşun çözeltisinin pH'sı 1,0–5,5 aralığında değiştirilerek sorpsiyon için en uygun pH değeri belirlenmiştir. Sorban miktarının kurşun giderimine etkisini incelemek için belirlenen en uygun pH değerinde, sorban miktarı 0,01–0,1 g aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Biyosorpsiyon denge süresi ise 5–90 dk aralığında incelenmiştir. Pb(II) iyonlarının giderimine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi ise kurşun çözeltileri ile25–500 mg L^{-1} derişim aralığında incelenmiştir. Kurşun gideriminde iyonik şiddetin etkisinin belirlenmesi çalışması ise, Pb(II) çözeltisine farklı miktarlarda (0,02–0,2 mol L^{-1}) $NaNO_3$ tuzu eklenerek gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamdan Pb(II) iyonlarının giderimine yönelik çalışmaların sonrasında sorpsiyon karışımları 4500 devir dk^{-1} santrifüj hızında 5 dk santrifüjlenmiş ve sorban materyal çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltideki Pb(II) derişimleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer Analyst 400) kullanılarak tayin edilmiştir.

İmmobilize sorban ile kesikli sistemde Pb(II) giderim süreci, Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. Sorpsiyon denge verileri ise Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri ile incelenmiştir.

7.5. Sürekli Sistemde Pb(II) Giderim Çalışmaları

Sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları, 10 mm içi çaplı silindirik cam kolonlarda, 25°C'de ve aşağı akış yönü olacak şeklide gerçekleştirilmiştir. Jeopolimere immobilize edilmiş *N. sitophila* kolon içerisine doldurularak, Pb(II) çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla (Ismatec ecoline) kolondan geçirilmiş ve sürekli sistem parametreleri araştırılmıştır. Bu çalışmalar sırasında, 100 mg L^{-1} derişimindeki ve pH'sı 3,0 olan 25 mL Pb(II) çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistemde, immobilize biyokütle üzerine Pb(II) sorpsiyonuna akış hızı ve sorban miktarının etkisi sırasıyla 0,5–4,0 mL dk^{-1} ve 0,025–0,1 g aralığında incelenmiştir. İmmobilize biyokütlenin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için desorpsiyon ajanı olarak 0,01 mol L^{-1} EDTA çözeltisi kullanılmış ve sorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 tur boyunca tekrarlanmıştır. Ayrıca optimum pH ve akış hızı parametreleri kullanılarak 0,075 g immobilize biyokütle ile doldurulan kolondan kurşun çözeltisi geçirilmiş ve kolon çıkışındaki kurşun derişimleri düzenli aralıklarla tayin edilerek kırılma ve doyma noktaları belirlenmiştir.

Kesikli ve sürekli sistem çalışmalarından elde edilen tüm veriler üç ayrı çalışmada tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınarak veriler değerlendirilmiştir. SPSS 15.0 paket programı ile verilerin istatiksel değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Grafiklerin çiziminde ise SigmaPlot 10.0 paket programı kullanılmıştır.

7.6. Karakterizasyon çalışmaları

Çalışmada kullanılan immobilize materyalin karakterizasyonu ve giderim mekanizmasının aydınlatılması amacıyla zeta potansiyeli ölçümleri, IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. İmmobilize sorbanın farklı pH aralığında yüzey yükleri, zeta potansiyeli (Malvern Zetasizer) ölçümleriyle belirlenmiştir. İmmobilize sorban yüzeyinde, Pb(II) giderim sürecinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar ise sorban materyalin sorpsiyondan

önceki ve sorpsiyondan sonraki IR spektrumlarının analizi ile incelenmiş bu spektrumlar 400–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Perkin-Elmer Spectrum 100 IR cihazı ile kaydedilmiştir. Yine immobilize sorban materyalin sorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-5600LV) ile elde edilmiş, yüzeylerin elemental içeriği ise EDX analizleri ile aydınlatılmış böylece sorpsiyon sonrasında yüzeyindeki değişiklikler incelenmeye çalışılmıştır.

7.7. Gerçek Atıksu Ortamında Kurşun Giderimi

Çalışmamızda geliştirilen immobilize materyalin gerçek atıksu ortamında Pb(II) giderim performansı da incelenmiştir. Bir tekstil fabrikasından temin edilen gerçek atıksuyun metal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiş ve Çizelge 7.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2. Tekstil fabrikası atıksuyunun ağır metal içeriği

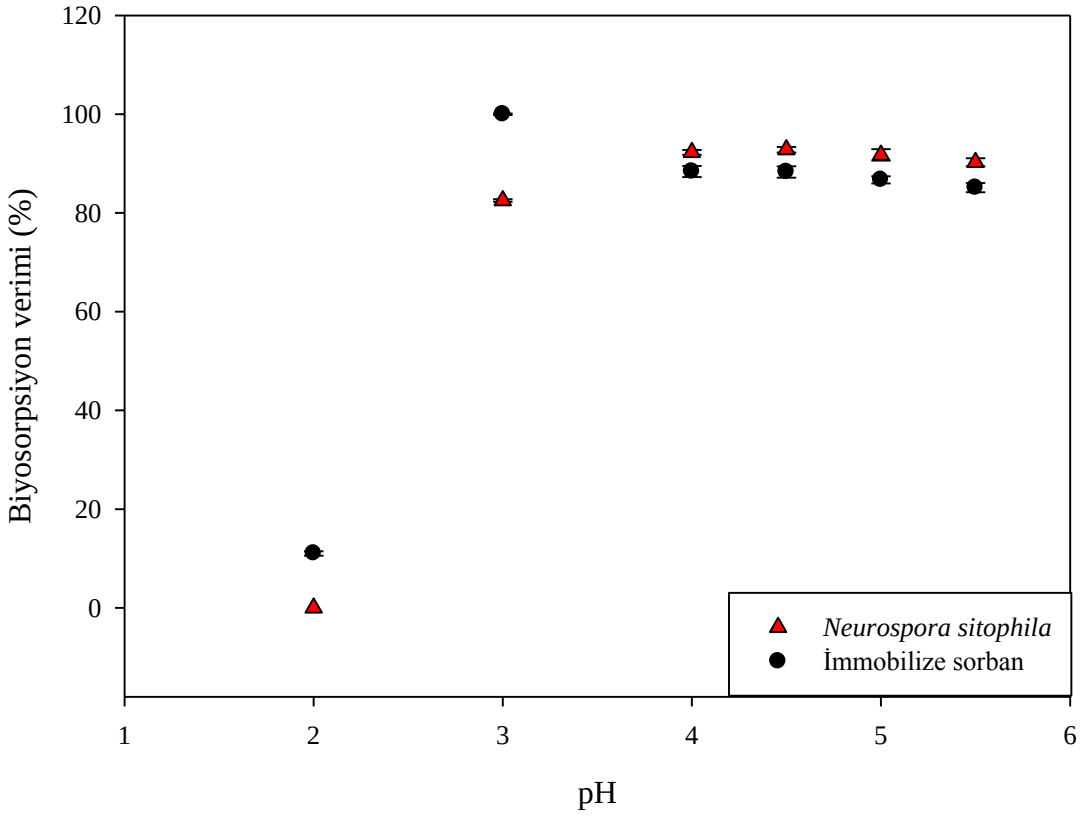
Metal	Analiz Sonucu
Pb	0,589 mg L^{-1}
Cd	0,99 mg L^{-1}
Ni	0,37 mg L^{-1}
Cu	0,22 mg L^{-1}

İçeriği Çizelge 7.2'de verilen atıksuya standart yöntemiyle derişimi 0,1 g L^{-1} olacak şekilde kurşun eklenerek kesikli ve sürekli sistem için belirlenen optimum koşullarda sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Pb(II) Gideriminde pH'nın Etkisi

pH biyosorpsiyon sürecinde en önemli etkiye sahip parametrelerdendir. Çözelti pH'sı kirleticinin çözeltideki kimyasını, sorbanın yüzey yükünü, fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesini ve sorpsiyon tipini belirlemektedir. Ayrıca pH'nın mikrobiyal büyüme ve enzim aktivitesinde önemli bir rolü vardır (Beni ve Esmaeili, 2020). Çalışmamızda hazırlanan serbest ve immobilize formlardaki sorbanlar ile sulu ortamdan Pb(II) giderimi üzerine pH etkisini anlayabilmek için pH 1,0 ile 5,5 arasındaki değerlerinde çalışmalar yapılmış, sonuçlar Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

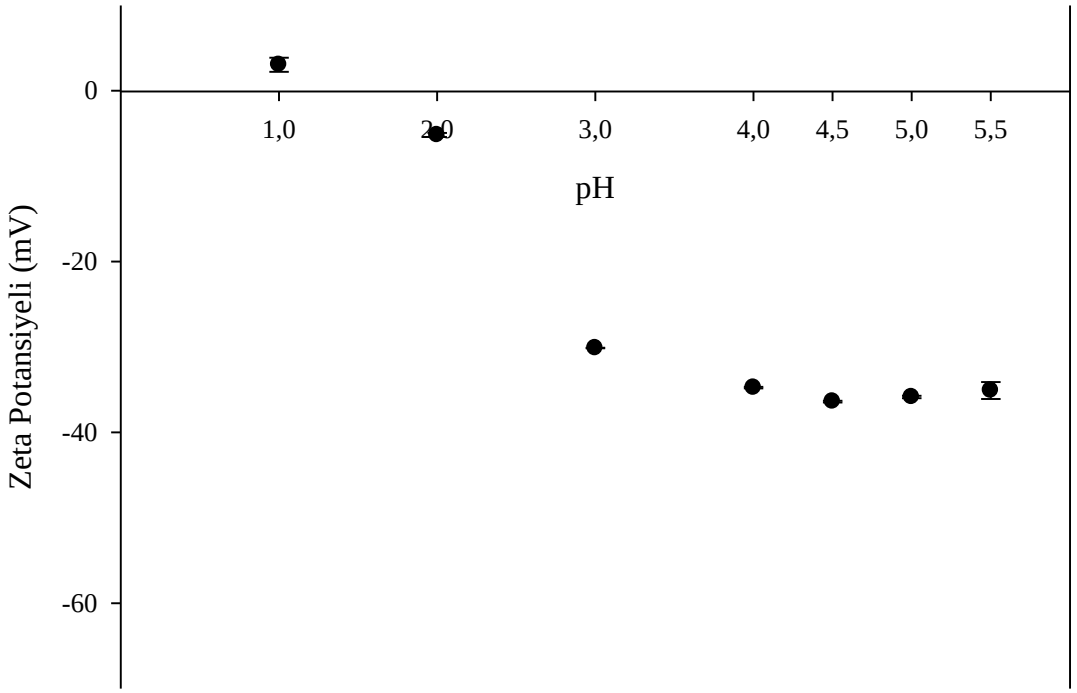


Şekil 8.1. Serbest ve immobilize sorbanlar ile Pb(II) giderimine başlangıç pH'sının etkisi

Şekil 8.1 incelendiğinde serbest biyosorbanın pH 4,0'da, immobilize sorbanın ise pH 3,0'da en yüksek biyosorpsiyon verimlerine ulaştığı görülmektedir. Çözeltinin pH'sının bu değerlerden sonra 5,5'e kadar arttırılması *N. sitophila*'nın sorpsiyon veriminde çok önemli bir değişikliğe sebep olmamakla immobilize materyalin sorpsiyon veriminde pH 3,0'dan pH

4,0'a geçişte çok az bir düşüş ve sonrasında sabit bir eğilim gözlenmiştir. Biyosorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamının pH değerinin 2,0 olduğu durumda yüksek asidik ortam nedeniyle, *N. sitophila* biyokütlesi ile Pb(II) iyonları etkileşimi neredeyse yok iken immobilize biyosorbanın da sorpsiyon verimi çok düşüktür. Bu durum sorbent üzerindeki metal bağlama bölgelerinin, H^+ iyonlarının yüksek derişimi nedeniyle pozitif yükle kaplanması ve itici kuvvetlerinin bir sonucu olarak Pb(II) iyonları ile sorban yüzeyi arasındaki etkileşiminin sınırlanması ve böylece sorpsiyon veriminin azalması ile açıklanabilir. Çözelti pH'sı 5,5'den daha yüksek bir değere ayarlandığında ise biyosorpsiyon ortamındaki yüksek OH^- konsantrasyonu Pb(II) iyonlarının çökmesine neden olmaktadır. Bu nedenle bu deneysel çalışmada sınır pH 5,5 olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda immobilize formda materyalin sorpsiyon verimlerinde pH'ya bağlı gözlenen bu değişim, materyalin zeta potansiyeli ölçümleri ile de doğrulanmıştır. İmmobilize biyosorbanın farklı pH'lardaki zeta potansiyel değerleri Şekil 8.2'de verilmiştir.



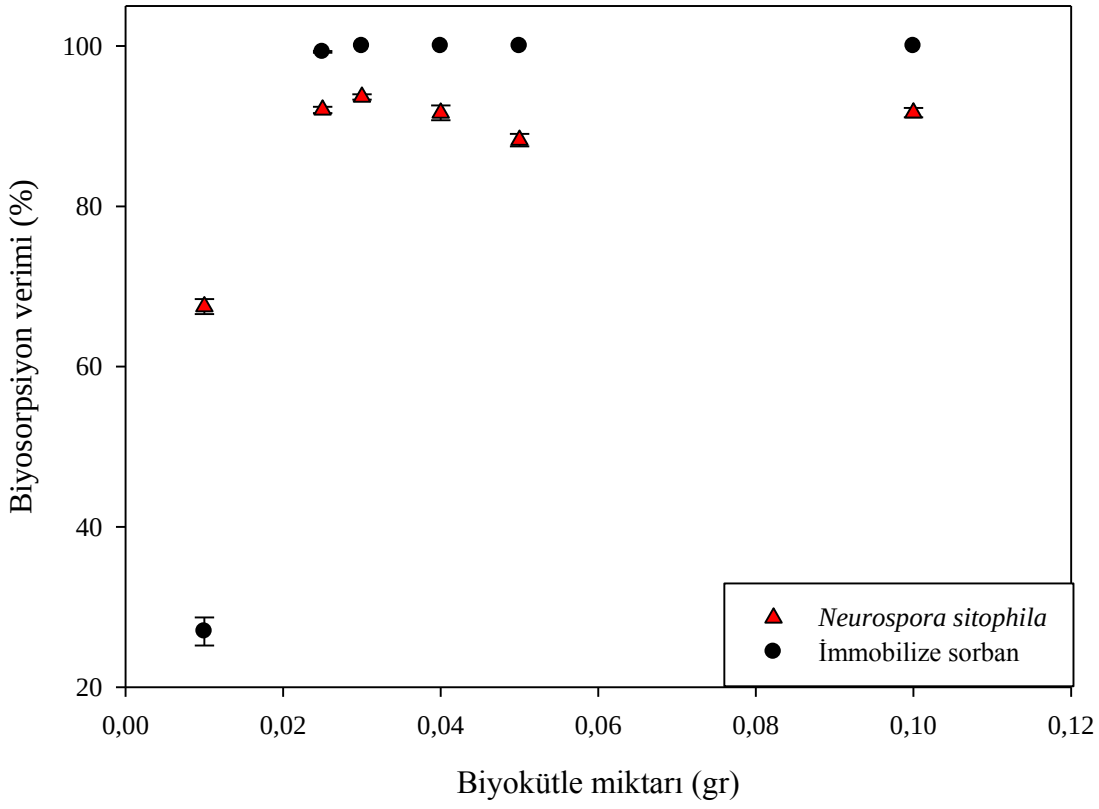
Şekil 8.2. İmmobilize sorbanın farklı pH değerlerinde ölçülen zeta potansiyelleri

Şekil 8.2 incelendiğinde immobilize biyosorbanının izoelektrik noktasının ise pH 1,3 civarında olduğu tespit edilmiştir. *N. sitophila* hücrelerinin ise izoelektrik noktası pH

2,0–3,0 aralığındadır (Kaynak, 2011). Bu bulgular immobilizasyon süreciyle oluşan yeni materyalin yüzey yükünün değişime uğradığını göstermektedir. Şekil 8.2'de immobilize sorban için ortam pH'sının izoelektrik noktanın üzerindeki değerlere artması metal bağlama bölgelerinin deprotonizasyonuna neden olduğundan sorpsiyon kapasitesi, negatif yüklü sorbent yüzeyi ile metal katyonları arasındaki elektrostatik çekimin bir sonucu olarak artmaktadır.

8.2. Pb(II) Giderimine Sorban Miktarının Etkisi

Metal giderim sürecinde sorban miktarı önemli bir diğer parametredir, çünkü bu belirli bir başlangıç kirletici konsantrasyonu için bir sorbanın kapasitesini belirler. Sorban miktarı arttıkça, aktif bağlanma bölgelerinin artmasıyla, uzaklaştırılan metal iyonları da artmaktadır. Çalışmamızda kullanılan serbest ve immobilize formdaki biyosorban miktarlarının Pb(II) biyosorpsiyonuna etkisi Şekil 8.3'de verilmiştir.

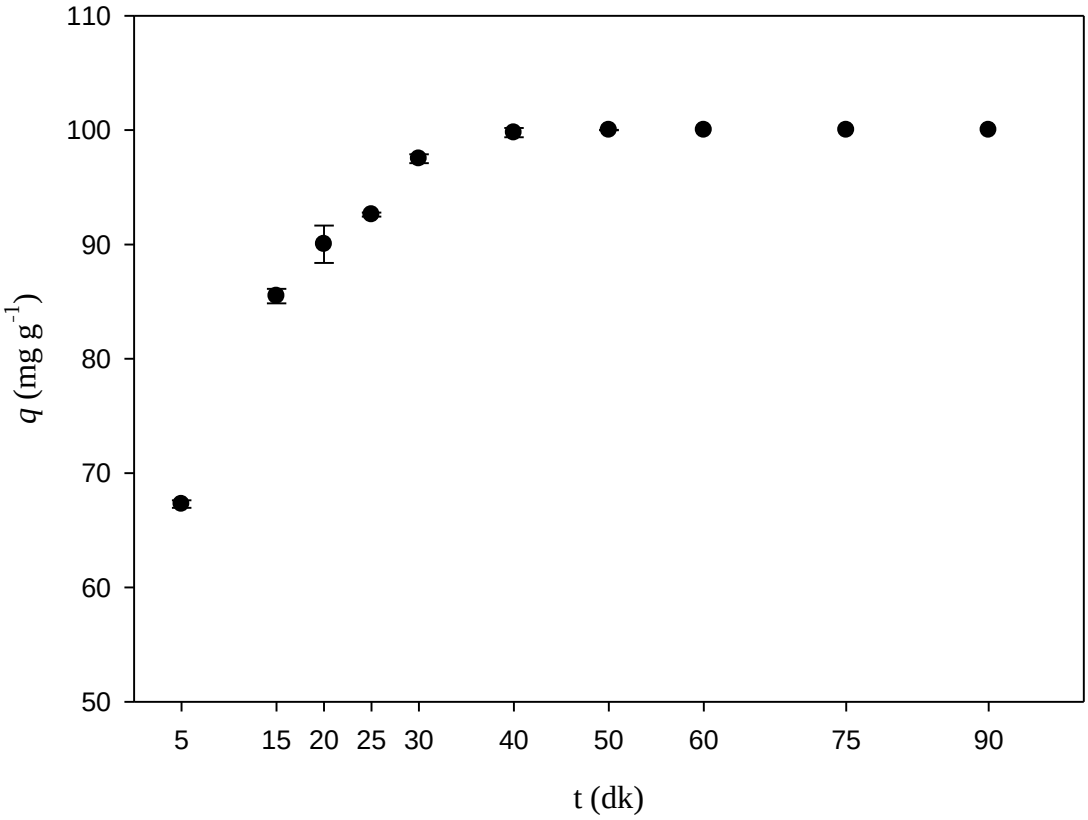


Şekil 8.3 Serbest ve immobilize sorbanlar ile Pb(II) giderimine sorban miktarının etkisi

Şekil 8.3 incelendiğinde her iki sorban materyali Pb(II) giderim verimleri artan sorban miktarı ile artmış, serbest ve immobilize biyosorbanlar en yüksek Pb(II) giderim verimine 0,025 g sorban miktarı ile ulaşmışlardır. Bu noktada *N. sitophila* biyokütlesinin biyosorpsiyon verimi %91,65, immobilize sorbanın sorpsiyon verimi ise %99,26 olarak kaydedilmiştir.Her iki materyal için de 0,025 g sorban miktarı değerinden sonra sorpsiyon verimlerinde önemli bir değişiklik kaydedilmemişir.Sorban dozajındaki artış, daha fazla yüzey alanı ve daha fazla aktif bağlanma bölgeleri sağlamakta bu durum Pb(II) biyosorpsiyonun veriminin artmasına yol açmaktadır (Ojedokun ve Bello, 2016). Ayrıca, biyosorban miktarının 0,025 ile 0,1 g arasındaki değerlerinde sorpsiyon veriminin sabit kalması, sorban bağlanma bölgelerinin doygunluğu ile açıklanabilir (Shanmugaprakash ve Sivakumar, 2015). Şekil 8.3'de gösterildiği gibi aynı sorban miktarı ile (0,025 g) immobilize materyal ile yaklaşık %7,61 daha fazla Pb(II) giderimi sağlanmıştır. Bu da immobilizasyon yöntemi ile daha etkili bir giderim materyali hazırlandığı göstermektedir.

8.3. Pb(II) Giderimin Süresinin Etkisi

Şekil 8.4 Pb(II) iyonlarının immobilize biyosorban üzerine biyosorpsiyonunda sürenin (5–90 dk) biyosorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir.



Şekil 8.4. İmmobilize sorban ile Pb(II) sorpsiyonunun zamanla değişimi

Şekil 8.4'de görüldüğü üzere immobilize biyosorban ile Pb(II) giderim süreci hızlı bir artıştan sonra 30. dakikada dengeye ulaşmıştır. Sorpsiyonda gözlenen bu denge süresi nispeten düşük bir süredir. Pratik uygulamalarda sürecin ekonomi boyutu dikkate alındığında kısa sürede dengeye ulaşan immobilize materyal avantajlı bir materyal olarak değerlendirilebilir.

8.4. Pb(II) Gideriminin Kinetik Modellerle Değerlendirilmesi

İmmobilize materyal ile Pb(II) giderimine yönelik kinetik değerlendirmelerde Lagergren'in yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modellerinin doğrusal olmayan eşitlikleri kullanılmış ve bu modellemelerden elde edilen R^2 değerleriyle ilgili parametreler Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. İmmobilize biyosorban ile Pb(II) biyosorpsiyonuna ait kinetik parametreler

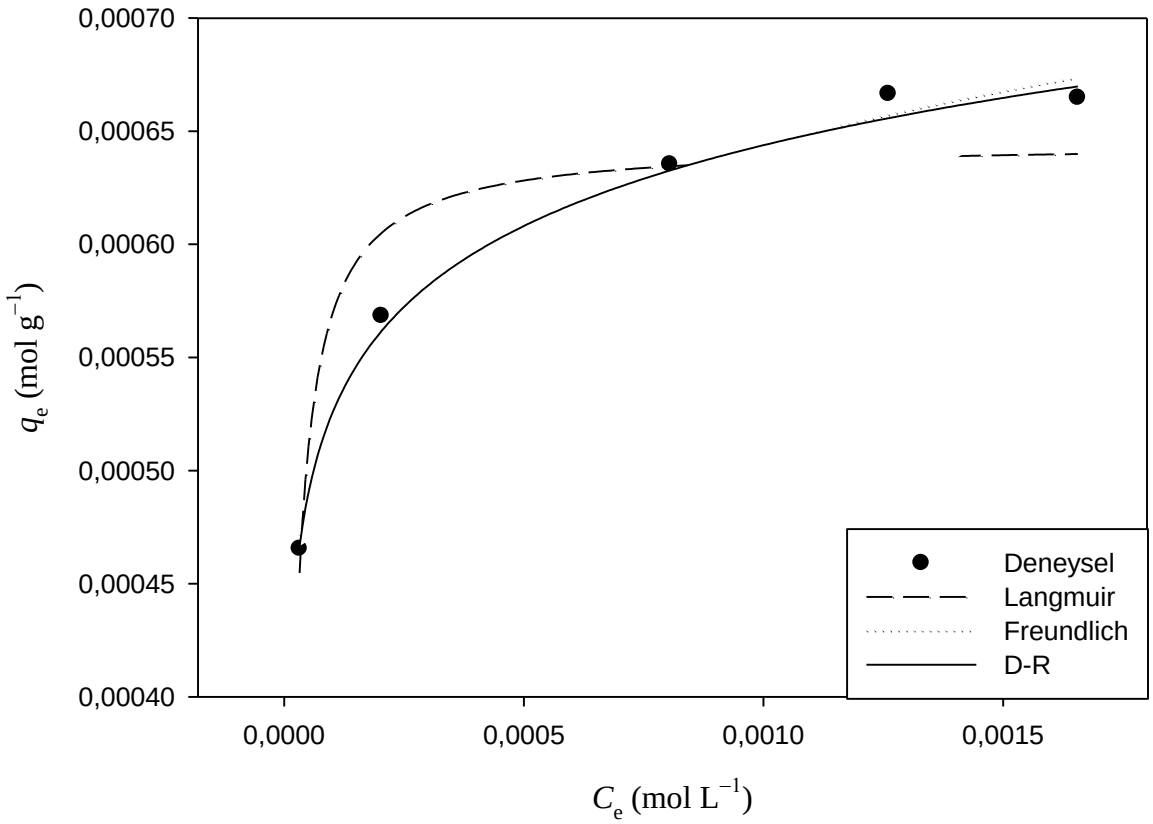
Çizelge 8.1'deki verilere göre belirlilik katsayısı (R^2) değerleri incelendiğinde Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modelinde bu değerin daha düşük olduğu görülmektedir. Yalancı-ikinci-derece kinetik modelinde R^2 değerinin 0,917 olması bu

Lagergren yalancı-birinci-derece kinetik modeli parametreleri			
Parametre		*t*	*p*
q_e (mg g^{-1})	99,274	39,472	<0,0001
k_1 (min^{-1})	0,15	7,223	<0,0001
R^2: 0,777 ; *S.E.*: 6,549 ; *F*: 31,409			
Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli parametreleri			
Parametre		*t*	*p*
q_e (mg g^{-1})	108,04	7,984	<0,0001
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	$2{,}36\times10^{-3}$	7,041	<0,0001
R^2: 0,917 ; *S.E.*: 3,989 ; *F*: 99,921			

modelin sorpsiyon için uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu modelden teorik olarak hesaplanan q_e değeri ile deneysel q_e değerinin uyumlu olduğu belirlenmiştir.

8.5. Pb (II) Gideriminin İzoterm Modelleri ile Değerlendirilmesi

İmmobilize materyal ile farklı derişimlerdeki Pb(II) çözeltileriyle gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmasından elde edilen veriler ile genel izoterm grafiği Şekil 8.5'de sunulmuştur. İzoterm modellemeleri için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm eşitliklerinin doğrusal olmayan formları kullanılmıştır.



Şekil 8.5. İmmobilize sorban ile Pb(II) giderimine ait genel izoterm grafiği

Şekil 8.5'te görülen Pb(II) biyosorpsiyon denge verilerine göre Langmuir, Freundlich ve D–R izoterm modellerinin göre doğrusal olmayan formlarıyla hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.2. İmmobilize sorban ile Pb(II) giderimi için doğrusal olmayan izoterm eşitliklerden hesaplanan parametreler

Langmuir izoterm modeli			
Parametre		*t*	*p*
q_{mak}(mol g^{-1})	$6{,}451\times10^{-4}$	4,217	0,0135
K_L (L mol^{-1})	$7{,}423\times10^{4}$	4,027	0,0158
R^2: 0,8758 ; *S.E.*: 3×10^{-5} ; *F*: 28,215			
Freundlich izoterm modeli			
Parametre		*t*	*p*
n	11,013	21,189	<0,0001
K_F ((mol g^{-1})(mol L^{-1})$^{-1/n}$)	0,0012	14,522	0,0001
R^2: 0,9838 ; *S.E.*: $1{,}083\times10^{-5}$; *F*: 243,231			
D-R izoterm modeli			
Parametre		*t*	*p*
q_{mak}(mol g^{-1})	1×10^{-3}	42,284	<0,0001
β (mol^2 kJ^{-2})	$7{,}18\times10^{-2}$	17,131	<0,0001
E (kJ mol^{-1})	11,8		
R^2: 0,9866 ; *S.E.*: $9{,}873\times10^{-6}$; *F*: 293,463			

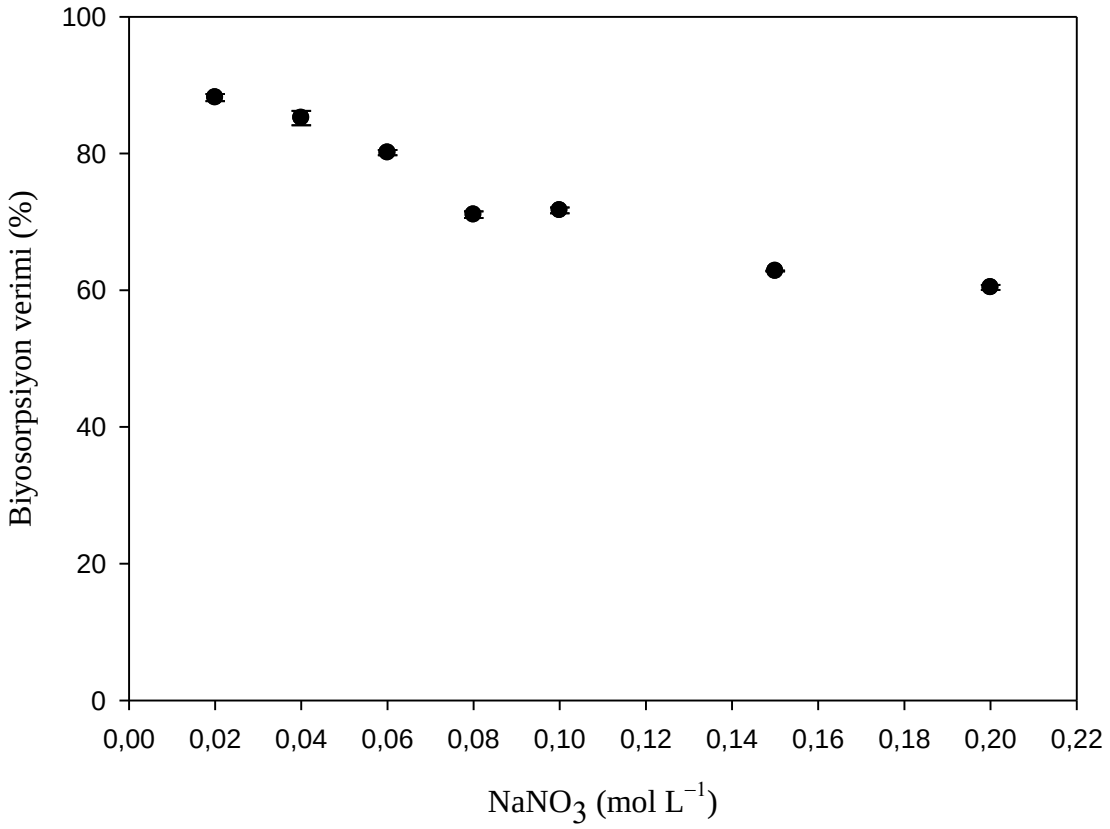
Çizelge 8.2'de verilen R^2 değerleri incelendiğinde immobilize biyosorban ile Pb(II) biyosorpsiyonu sürecinin Freundlich ve D–R izoterm modelleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeline uygunluk geliştirilen immobilize materyalin heterojen yüzeye sahip olduğu düşündürürken D–R modelinden hesaplanan sorpsiyon serbest enerjisinin 11,8 kJ mol^{-1} olması da immobilize biyosorbanın Pb(II) giderim sürecinde kimyasal iyon değişim mekanizmasının etkili olabileceğini ortaya koymaktadır.

Aspergillus niger PTN31fungal kültürü ile hazırlanan biyokütle ile Pb(II) gideriminde Biyosorpsiyon denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu literatürde bildirilmiştir (Dang vd., 2018). Yine Pb(II) giderimine yönelik başka bir çalışmada

Phanerochaete chrysosporium fungal kültüründen üretilen biyokütlenin sorpsiyon denge verilerinin de aynı izoterm modeline uyduğu bildirilmiştir (Lu vd., 2019).

8.6. Sorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi

İmmobilize biyosorban ile Pb(II) biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisioptimum koşullarda etkisi araştırılmıştır. Çalışmamızda kesikli sistemde biyosorpsiyon ortamındaki iyonik şiddeti ayarlamak için 0,02 mol L^{-1} ile 0,2 mol L^{-1} arasıda değişen derişimlerde $NaNO_3$ çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.6'da verilmiştir.



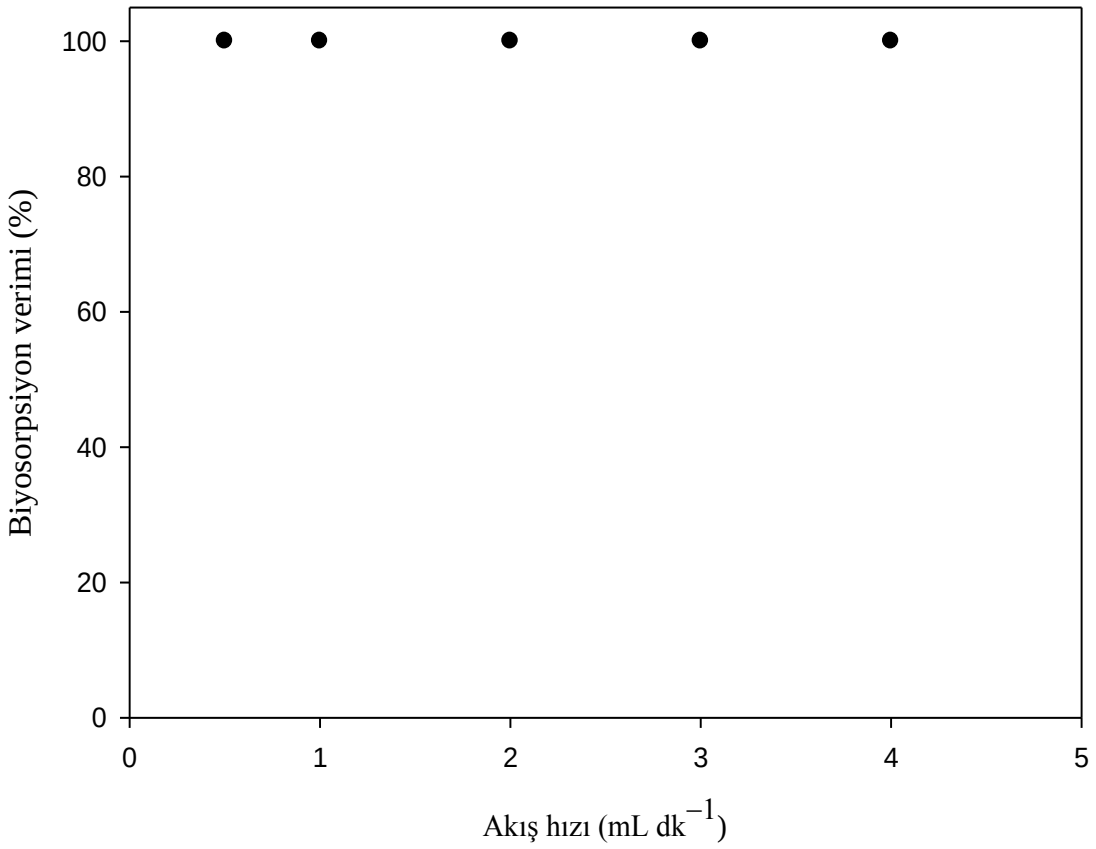
Şekil 8.6. İmmobilize sorban ile Pb(II) sorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

Şekil 8.6'de görüldüğü üzere $NaNO_3$ derişimi 0,02'den 0,2 mol L^{-1}'e arttırıldığında immobilize sorbanın sorpsiyon veriminde %87,10'den %59,75'e düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, Na^+ ile Pb(II) iyonlarının immobilize sorban materyalin yüzeyindeki bağlanma bölgelerine bağlanmak için bir yarışma içinde olmasıyla açıklanabilir.

8.7. Sürekli Sistemde Sorpsiyon

Sürekli akış sistemi çalışmalarından elde edilen sonuçlar sorban materyalin geniş ölçeğe taşınmasında önemli göstergeleri oluşturmaktadır. Bu nedenle, kesikli sistem çalışmalarına ilave olarak sürekli akış sisteminde de sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

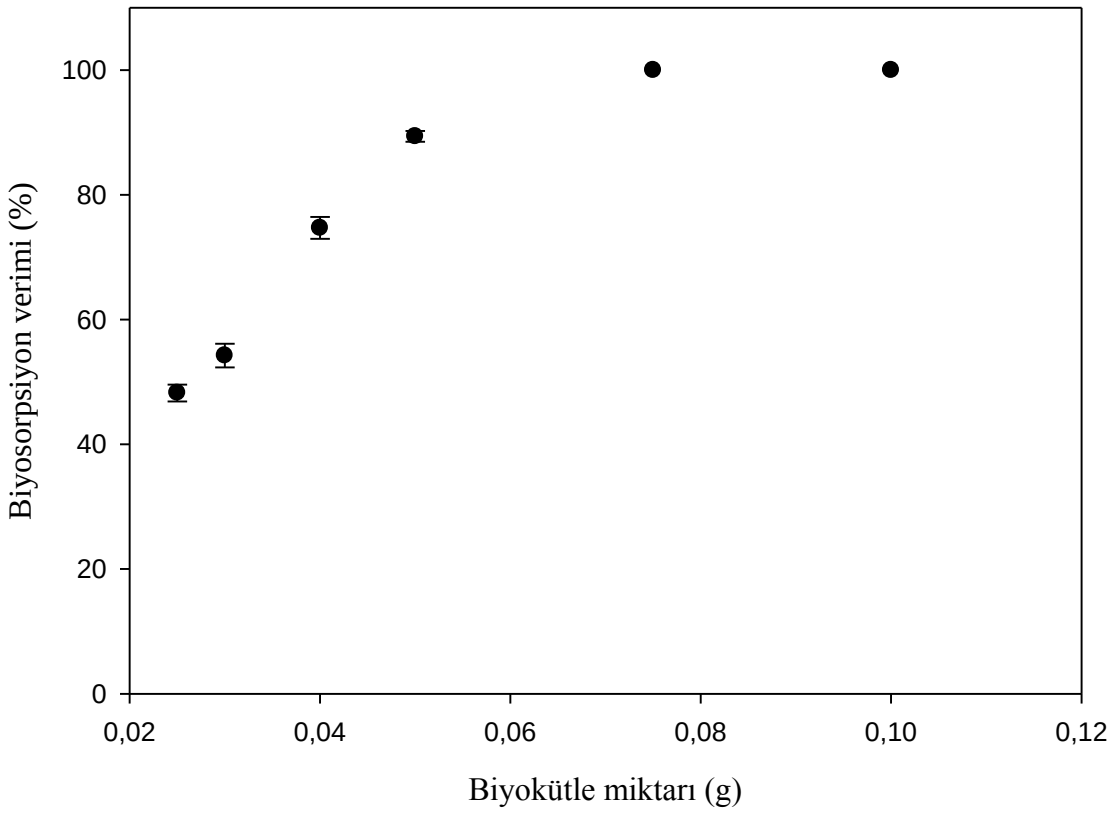
Sürekli sistemde sorpsiyona etki eden önemli parametrelerden biri olan akış hızı 0,5–4,0 mL dk^{-1} aralığında değişen akış hızlarında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 8.7'de gösterilmiştir.



Şekil 8.7. Sürekli sistemde immobilize sorban üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunun akış hızıyla değişimi

Şekil 8.7'de görüldüğü gibi sürekli sistemde Pb(II) giderim verimi tüm akış hızlarında %100'e yakın olup önemli bir değişim göstermemiştir. Bu durum özellikle geniş ölçek çalışmalarının yüksek akış hızlarında gerçekleştirilebilirliği adına önemli bir avantajdır.

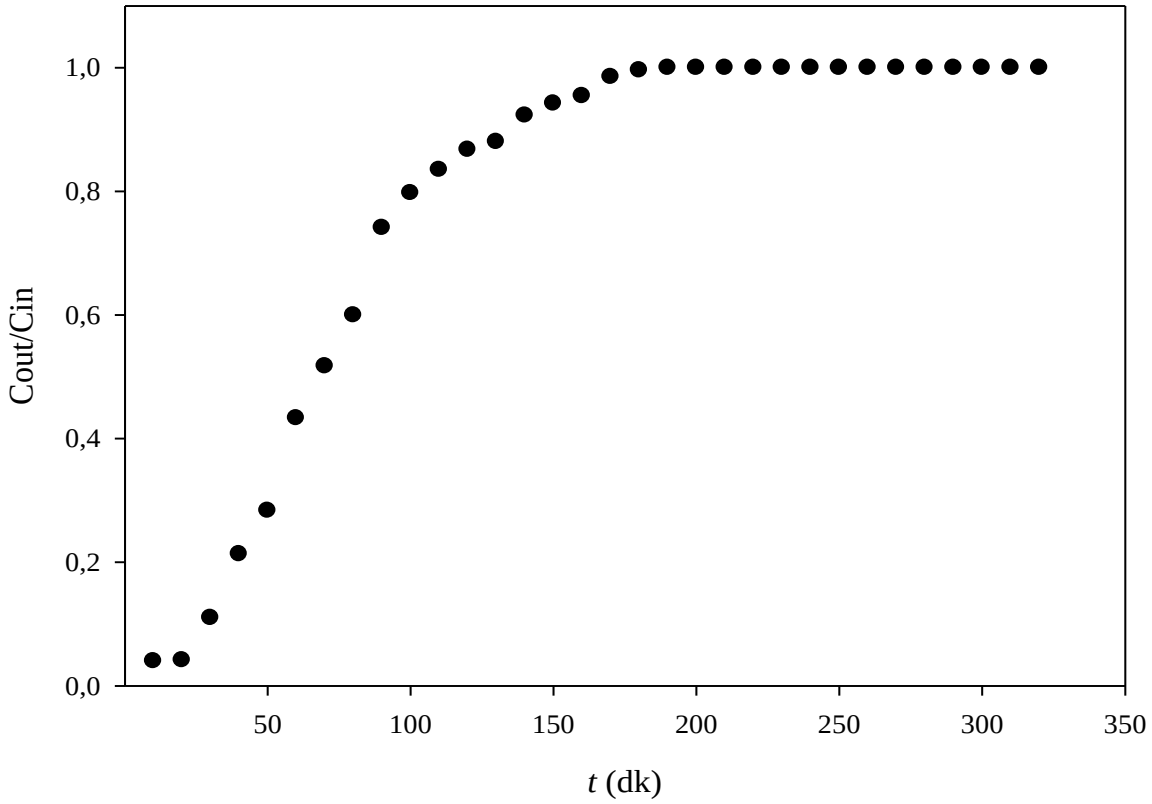
Sürekli sistemde immobilize sorban miktarının Pb(II) giderimi üzerindeki etkisi ise 0,025–0,1 g aralıklarında değişen miktarlarda sorbanın kolonlara yüklenmesi ve bu miktarların sorpsiyon verimi ile ilişkilendirilmesi ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.8. Sürekli sistemde immobilize sorban ile Pb(II) giderimine sorban miktarının etkisi

Şekil 8.8'de görüldüğü üzere kolona doldurulan immobilize sorban, miktarı arttıkça yüksek sorpsiyon verimi sağlamaktadır. Bu durum artan bağlanma bölgeleri ve yüzey alımı ile açıklanabilir. Şekil 8.8'de 0,075 g immobilize sorban ile %100 Pb(II) giderim veriminin sağlandığı görülmektedir.

Sürekli sistemde kırılma noktası analizinde ise geliştirilen biyosorbanın büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini test etmek için yapılan bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 8.9'da verilmiştir.

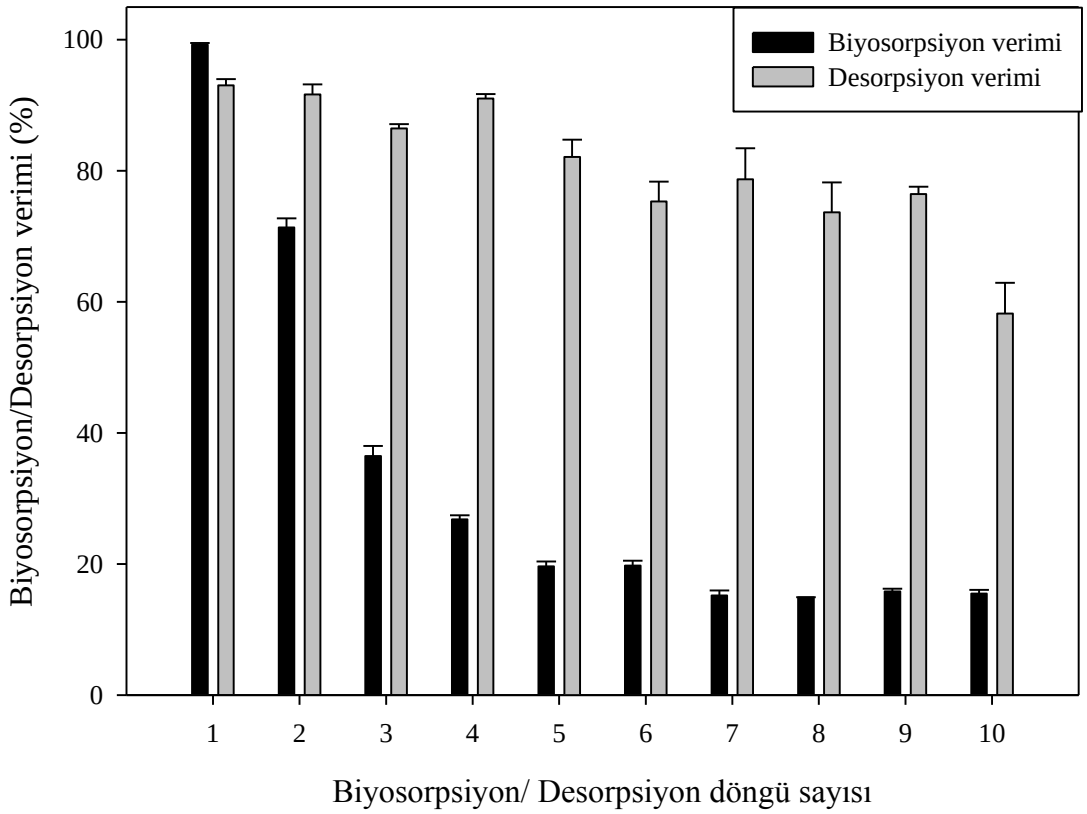


Şekil 8.9.Sürekli sistemde immobilize sorban ile Pb(II) gideriminde kırılma noktası analizi

Şekil 8.9 incelendiğinde immobilize sorban ile Pb(II) giderim sürecinde kırılma noktasının 20. dk'da konumlandığı gözlenmiştir. Başlangıçtan itibaren 180 dk'ya ulaşıncaya kadar tüm süreler boyunca sürekli akış sisteminde Pb(II) sulu ortamdan uzaklaştırıldığı görülmektedir. 180. dk'dan sonra ise immobilize materyal ile paketlenmiş kolon doygunluğa ulaşmıştır.

8.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

İmmobilize sorbanın sürekli sistemde desorpsiyonu ve tekrar kullanım özelliklerinin belirlenmesinde 0,01 mol L^{-1} derişiminde EDTA çözeltisi desorpsiyon ajanı olarak kullanılmış ve optimum sürekli sistem koşullarında (pH:3; akış hızı 1 mL dk^{-1};biyokütle miktarı 0,075 g ve Pb(II) derişimi 100 mg L^{-1} incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.10'da verilmiştir.



Şekil 8.10. İmmobilize materyal ile Pb(II) gideriminde ardışık sorpsiyon/desorpsiyon verimleri

Şekil 8.10'da görüldüğü üzere sorpsiyon veriminde başlangıçtan 10. tur sonuna kadar %73,74 oranında azalma gözlenmiş ve verim 7. turdan itibaren %15,17 civarında sabitlenmiştir. Özellikle 2. tur sonrasında sorpsiyon veriminde önemli ölçüde düşüş gözlenmesine rağmen %15'in üzerinde bir giderim verimi 10 tur sonuna kadar korumuştur. Desorpsiyon veriminde ise başlangıçtan 10. tur sonuna kadar %34,82 oranında azalma gözlenmiştir. 9. tur sonuna kadar gözlenen %80'nin üzerinde desorpsiyon verimi ise bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

8.9. İmmobilize Sorbanın Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı

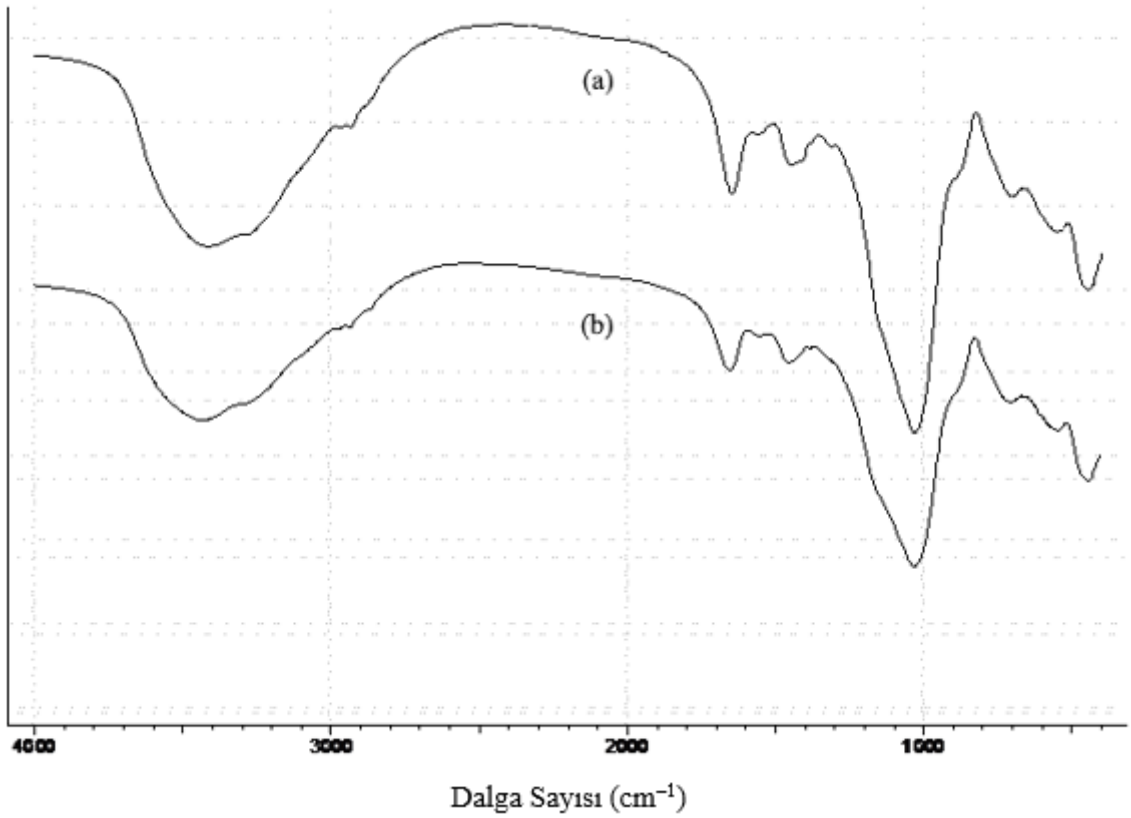
İmmobilize sorbanın gerçek uygulamalarda kullanım potansiyelini tekstil fabrikasından temin edilen gerçek atıksu ile değerlendirilmiştir. Gerçek atıksu ortamında kurşun giderimine yönelik kesikli sistem biyosorpsiyon verimi %97,59, sürekli sistem biyosorpsiyon verimi ise %100 olarak kaydedilmiştir. Atık suyun içinde kurşun ile birlikte

diğer metal iyonlarının bulunması immobilize sorbanın sorpsiyon veriminde kayda değer bir değişme neden olmamıştır. Bu durum geliştirilen immobilize materyal için pratik uygulamalara yönelik ayrı bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

8.10. Karakterizasyon Çalışmaları

8.10.1. IR analizi

Pb(II)'nin immobilize sorban üzerine biyosorpsiyonunda rol oynayan fonksiyonel grupları belirlemek için immobilize sorbanın, biyosorpsiyondan önceki ve biyosorpsiyondan sonraki IR spektrumları 400–4000 cm^{-1} bölgesinde analiz edilmiş ve spektrumlar Şekil 8.9'da verilmiştir.



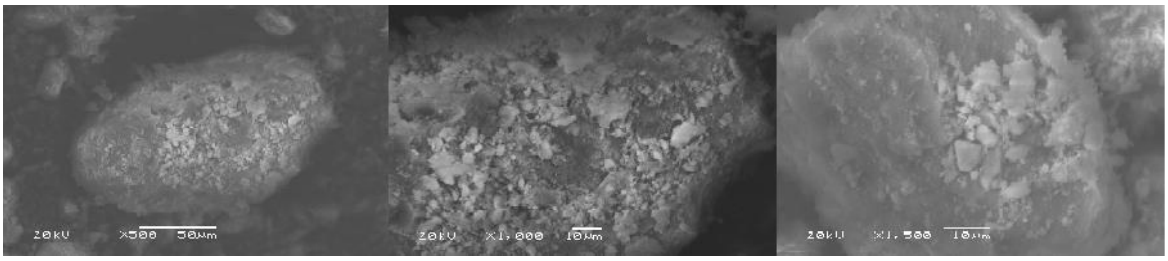
Şekil 8.11. İmmobilize sorbanın sorpsiyonundan önceki (a) ve sonraki (b) IR spektrumları

Şekil 8.11 incelendiğinde immobilize sorbanın biyosorpsiyondan önceki IR spektrumunda 3416 cm^{-1}'de gözlenen –OH ve –NH gerilmelerini gösteren pik Pb(II)

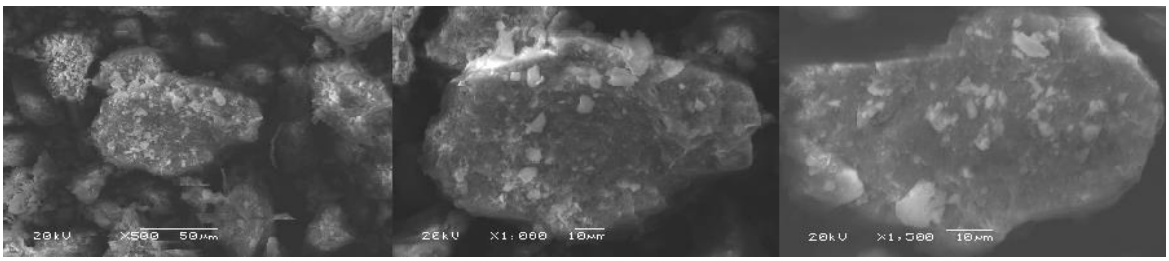
sorpsiyonu sonrası 3425 cm^{-1}'e kaymıştır. Amid I kaynaklı gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülen ve 1645 cm^{-1}'de gözlenen pik biyosorpsiyon sonrasında 1647 cm^{-1}'e kaymış ve şiddeti hafif azalmıştır. 1443 cm^{-1}'deki pik, CH_2 ve CH_3 fonksiyonel gruplarının C–H gerilme titreşimlerini göstermekte ve biyosorpsiyon sonrasında bu pik 1448 cm^{-1}'e kaymış ve hafif daralmıştır. 1313 cm^{-1}'de S=O gerilme titreşimleri olarak değerlendirilebilecek pik biyosorpsiyon sonrasında kaybolmuştur. Her iki spektrumda da 443–699 cm^{-1} aralığında gözlenen Si–O–Si gerilme ve Al–O–Si eğilme titreşimleri olarak yorumlanabilecek piklerde ise önemli bir değişiklik görülmemekle birlikte bu pikler immobilizasyonu doğrular niteliktedir.

8.10.2. SEM-EDS analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), biyolojik numuneleri ve diğer mikro boyuttaki partikülleri incelemek için kullanılan bir görüntüleme sistemidir. Sorban yüzeyinin analizinin yapılması için immobilize sorban ve Pb(II) yüklü immobilize biyosorbanın taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, kaydedilen farklı büyütmelerdeki yüzey görüntüleri Şekil 8.12'de verilmiştir.



(a)

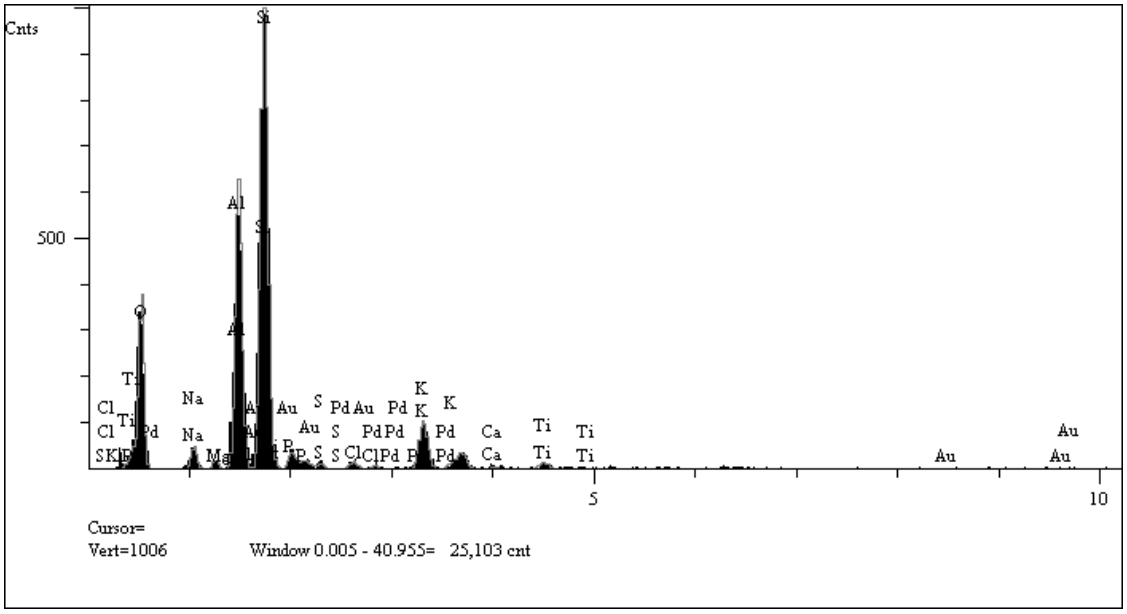


(b)

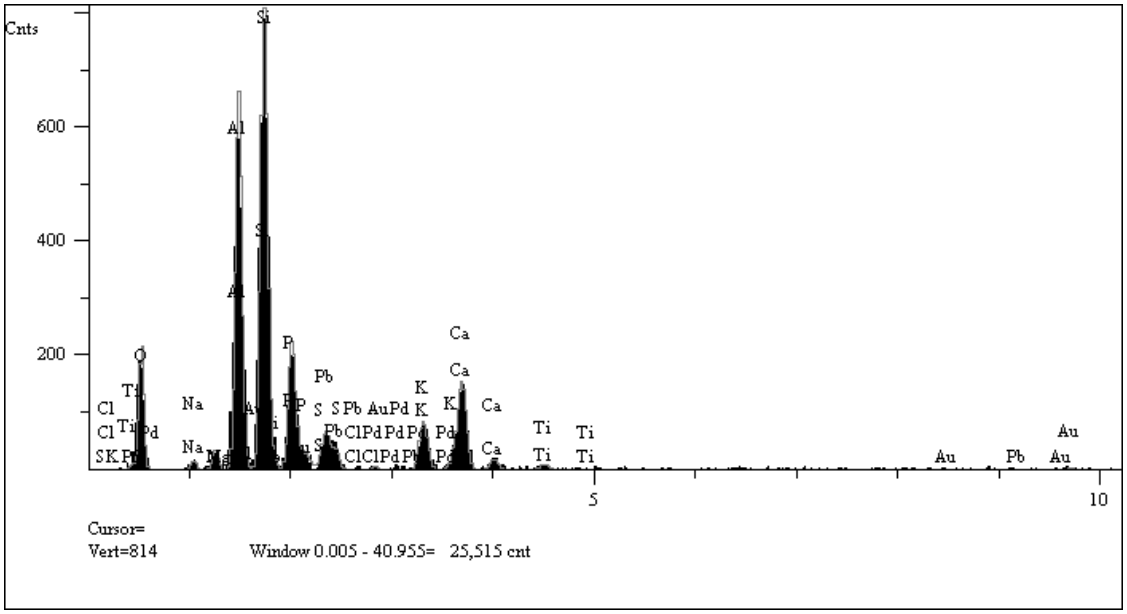
Şekil 8.12. Pb(II) sorpsiyonu öncesi immobilize sorban (a) Pb(II) sorpsiyonu sonrası immobilize sorbanın yüzey görüntüleri (b)

Şekil 8.12'de Pb(II) biyosorpsiyonu öncesi immobilize sorbanın SEM görüntüleri (a) sorbanın yüzeyi düzensiz, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu görüntü, sorban materyalin farklı bölgelerininmetal iyonlarının bağlanabilmesi içinelverişli olduğunu göstermektedir. Pb(II) biyosorpsiyonu sonrası immobilize sorbanın SEM görüntüleri (b) ise yüzeyin nispeten daha pürüzsüz ve düz hale geldiği göstermektedir.

EDX analizi ise immobilize sorbanın elementel bileşimini tespit etmek için kullanılmıştır. İmmobilize sorbanın biyosorpsiyon öncesi EDX spektrumu Şekil 8.13 (a)'da, sorpsiyon sonrası EDX spektrumu ise Şekil 8.13 (b)'de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.13. İmmobilize sorbanının Pb(II) biyosorpsiyondan önceki (a) ve sonraki (b) EDX spektrumları

İmmobilize sorbanda bulunan jeopolimerin yapısından kaynaklanan Al ve Si elementleri EDX analizinde açıkca görülmektedir. Bu elementlere ait piklerinin şiddeti yüksektir. İmmobilize sorban ile Pb(II) biyosorpsiyonu sonrasında Şekil 8.13 (b)'de gözlenen Pb piki sorpsiyonu doğrulayan bir başka kanıt niteliğindedir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *N. sitophila* fungal kültürünün jeopolimer üzerine pasif immobilizasyonu ile oluşturulan biyosorbent sisteminin Pb(II)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik sorpsiyon karakteristikleri incelenmiştir. Çalışmamızda geliştirilen immobilize sorban ile ilgili herhangi bir kirleticinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu nedenle önerdiğimiz yeni immobilize materyale ait sorpsiyon bulguları ilk kez tarafımızdan sunulmuştur. Çalışmamızda immobilze materyal üzerine Pb(II) sorpsiyonuna yönelik kesikli sistem için en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Biyosorpsiyon denge verilerinin D-R ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu belirlenmiş ve sorpsiyonun yalancı–ikinci–derece kinetik modeli ile uyumlu bir mekanizma ile gerçekleştiği görülmüştür. Sürekli sistem çalışmaları önerilen sorbent materyalin geniş ölçeğe taşınabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak çalışmamızda geliştirilen immobilize sorbanın Pb(II)'nin sulu ortamdan giderimi için potansiyel bir alternatif özelliği taşıdığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abadin,H., Ashizawa, A., Stevens,Y.W., Stevens, Y.W., 2007, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profiles. Toxicological Profile for Lead, U.S. Department Of Health And Human Services, p.3.

Adriano, D.C., 1986, Lead, Trace Elements in the Terrestrial Environment, p. 219-262.

Abdel-Aty, A.M., Ammar, N.S., Ghafar, H.A., Ali, R.K., 2013, Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass, Journal of Advanced Research, 4, 4, 367-374.

Ahluwalia, S. S., Goyal, D., 2007, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, Bioresource Technology, 98, 12, 2243-2257.

Ahmad, A., Bhat, A.H., Buang, A., 2019, Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling, Journal of Cleaner Production, 171, 1361-1375.

Ahmad, R., Mirza, A., 2018, Facile one pot green synthesis of Chitosan-Iron oxide (CS-Fe_2O_3) nanocomposite: Removal of Pb(II) and Cd(II) from synthetic and industrial wastewater, Journal of Cleaner Production, 186, 342-352.

Ahmaruzzaman, M., 2010, A review on the utilization of fly ash, Progress in Energy and Combustion Science, 36, 3, 327-363.

Ahmed, S., Chughtai, S. Keane, M.A., 1998, The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na–Y zeolite, Separation and Purification Technology, 13, 1, 57-64.

Ahn, D.H., Chung, Y.C., Yoo, Y.J., Pak, D.W., Chang, W.S., 1996, Improved treatment of tannery wastewater using *Zoogloea ramigera* and its extracellular polymer in an activated sludge process, Biotechnology Letters, 18, 8, 917-922.

AjayKumar, A.V., Darwish, N.A., Hilal, N., 2009, Study of Various Parameters in the Biosorption of Heavy Metals on Activated Sludge, World Applied Sciences Journal, 32-40.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Akar, T., Celik, S., 2011, Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila* cells-Zea mays silk tissue biomass system, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86, 1332-1341.

Akar, T., Celik, S., Ari, A. G., Akar, S. T., 2013b, Nickel removal characteristics of an immobilized macro fungus: equilibrium, kinetic and mechanism analysis of the biosorption, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88, 4, 680-689.

Akar, S.T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T.A., Gedikbey, T., 2009, Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, Hydrometallurgy, 97, 1-2, 98-104.

Akar, T., Celik, S., Gorgulu Ari, A., Tunali Akar, S., 2013c, Removal of Pb^{2+} ions from contaminated solutions by microbial composite: Combined action of a soilborne fungus *Mucor plumbeus* and alunite matrix, Chemical Engineering Journal, 215, 626-634.

Akar, T., Tunali, S., 2005, Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions, Minerals Engineering, 18, 1099-1109.

Akar, T., Tunali, S., Kiran, I., 2005, *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, Biochemical Engineering Journal, 25, 227-235.

Akbari, M., Hallajisani, A., Keshtkar, A.R., Shahbeig, H., Ghorbanian, S.A., Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1, 140-149.

Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry, 40, 997-1026.

Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T., 1990, The biosorption of copperod by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, Environmental Technology, 13, 6, 579-586.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Al-Saraj, M., Abdel-Latif, M.S., El-Nahal, I., Baraka, R., 1999, Bioaccumulation of some hazardous metals by sol–gel entrapped microorganisms, Journal of Non-Crystalline Solids, 248, 2-3, 137-140.

Al-Qodah, Z., 2006, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge, Desalination, 196, 1-3, 164-176.

Al-Zboon, K., Al-Harahsheh, S., Hani, F.B., 2011, Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 188, 1-3, 414-421.

Albert, Q., Leleyter, L., Lemoine, M., Heutte, N., Rioult, J., Sage, L., Baraud, F., Garon, D., 2018, Comparison of tolerance and biosorption of three trace metals (Cd, Cu, Pb) by the soil fungus *Absidia cylindrospora*, Chemosphere, 196, 386-392.

Alothman, Z.A., Bahkali, A.H., Khiyami, M.A., Alfadul, S.M., Wabaidur, S.M., Alam, M.A., Alfarhan, B.Z., 2019, Low cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater, Separation Science and Technology.

Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., 2015, Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae, Journal of Molecular Liquids, 209, 77-86.

Areco, M.M., Hanela, S., Duran, J., Afonso, M.S., 2012, Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation, Journal of Hazardous Materials, 213-214, 123-132.

Awual, M.R., Yaita, T., El-Safty, S.A., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y., 2013, Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent, Chemical Engineering Journal, 221, 322-330.

Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, ChemBioEng, 4, 1, 37-59.

Bai, R.S., Abraham, T.E., 1998, Studies on biosorption of chromium(VI) by dead fungal biomass, Journal of Scientific & Industrial Research, 57, 10-11, 821-824.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bakkaloğlu, I., Butter, T.J., Evison, L.M., Holland, F.S., Hancockt, I.C., 1998, Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (ZN, CU, NI) by biosorption, sedimentation and desorption, Water Science and Technology, 38, 6, 269-277.

Baltpurvins, K.A., Burns, R.C., Lawrance, G.A., Stuart, A.D., 1997, Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime, Water Research, 31, 5, 973-980.

Bano, A., Hussain, J., Akbar, A., Mehmood, K., Anwar, M., Hasni, M.S., Ullah, S., Sajid, S., Ali, I., 2018, Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi, Chemosphere, 199, 218-222.

Basçı, N., Kocadagistan, E., Kocadagistan, B., 2004, Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell, Desalination, 164, 2, 135-140.

Basu, M., Guha, A.K., Ray, L., 2015, Biosorptive removal of lead by lentil husk, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2, 1088-1095.

Bayramoğlu, G., Arıca, M.Y., 2008, Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets, Chemical Engineering Journal, 143, 1-3, 133-140.

Bayramoğlu, G., Tuzun, I., Celik, G., Yilmaz, M., Arica, M. Y., 2006, Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads, International Journal of Mineral Processing, 81, 1, 35-43.

Benaïssa, H., 2006, Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 132, 189-195.

Benguella, B., Benaissa, H., 2002, Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201, 1-3, 143-150.

Beni, A.A., Esmaelli, A., 2020, Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review, Environmental Technology & Innovation, 17, 100503.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bermudez, G.M.A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2011, Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: Assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption, Journal of Hazardous Materials, 193, 264-271.

Beveridge, T.J., 1978, The response of cell walls of *Bacillus subtilis* to metals and to electron-microscopic stains, Canadian Journal of Microbiolog, 24, 2, 89-104.

Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013, Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review, Journal of Hazardous Materials, 263, 2, 322-333.

Bilban, M., 1998, Influence of the work environment in a Pb-Zn mine on the incidence of cytogenetic damage in miners, American Journal of Industrial Medicine, 34, 5, 455-463.

Bleecker, M.L., Lindgren, K.N., Ford, D.P., 1997, Differential contribution of current and cumulative indices of lead dose to neuropsychological performance by age, Neurology, 48, 3, 639-645.

Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R., 2008, Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent, Water Research, 42, 3, 633-642.

Borrok, D.M., Fein, J.B., 2005, The impact of ionic strength on the adsorption of protons, Pb, Cd, and Sr onto the surfaces of Gram negative bacteria: testing non-electrostatic, diffuse, and triple-layer models, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 1, 110-126.

Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., Panphrom, S., 2012, Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn(II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob, APCBEE Procedia, 3, 60-64.

Cai, C.-X., Xu, J., Deng, N.-F., Dong, X.-W., Tang, H. vd., 2016, A novel approach of utilization of the fungal conidia biomass to remove heavy metals from the aqueous solution through immobilization, Scientific reports, 6, 1-12.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Campaña-Pérez, J.F., Barahona, P.P., Martín-Ramos, P., Barriga, E.J.C., 2019, Ecuadorian yeast species as microbial particles for Cr(VI) biosorption, Environmental Science and Pollution Research volume, 26, 28162-28172.

Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M., 2017, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 3, 2782-2799.

Cazón, J.P., Bernardelli, C., Viera, M., Donati, E., Guibal, E., 2012, Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system, Bioresource Technology, 116, 195-203.

Chang, J., Law, R., Chang, C., 1997, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, Water Research, 31, 7, 1651-1658.

Chen, G., Zeng, G., Tang, L., Du, C., Jiang, X., Huang, G., Liu, H., Shen, G., 2008, Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*, Bioresource Technology, 99, 15, 7034-7040.

Chen, C., Wen, D., Wang, J., 2014, Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag(I) biosorption, Bioresource Technology, 156, 380-383.

Chen, J.P., Yang, L., 2005, Chemical Modification of *Sargassum* sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption, 44, 26, 9931-9942.

Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., Ueng, T.H., Yang, S.F., 2012, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, Applied Clay Science, 56, 90-96.

Chojnacka, K., 2005, Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, Journal of Hazardous Materials, 121, 167-173.

Cid, H., Ortiz, C., Pizarro, J., Barros, D., Castillo, X., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.M., 2015, Characterization of copper (II) biosorption by brown algae *Durvillaea antarctica* dead biomass, Adsorption, 21, 8, 645-658.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cristian, P., Violeta, P., Anita-Laura, R., Raluca, I., Alexandrescu, E., Andrei, S., Daniela, I., Raluca, M.A., Cristina, M., Ioana, C.A., 2015, Removal of zinc ions from model wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica, Journal of Water Process Engineering, 8, 1-10.

Contreras, C., 2003, The ability of immobilized humin biomass to bind heavy metals under flow conditions: Batch and column interference studies, EP10355 thesis, The University of Texas at El Paso, 129 p.

Copello, G.J., Varela, F., Vivot, M., Díaz, L.E., 2008, Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions, Bioresource Technology, 99, 14, 6538-6544.

Cordero, B., Lodeiro, P., Herrero, R., de Vicente, M.E.S., 2004, Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*, Environmental Chemistry, 1, 180-187.

Çabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Gedikli, S., 2007, Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of Pinus nigra: Equilibrium and mechanism analysis, Chemical Engineering Journal, 131, 293-300.

Çelekli, A., Bozkurt, H., 2011, Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies, Desalination, 275, 1-3, 141-147.

Çelik, S., 2011, Bitkisel doku üzerine *Neurospora sitophila* hücrelerinin immobilize edilmesiyle hazırlanan biyokütle sisteminin reaktif boyarmadde biyosorpsiyonu karakteristikleri, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s.

Çelik, S., 2018, Anyonik Hidrojel ile İmmobilize Edilmiş *Thamnidium elegans* Biyokütlesinin Kadmiyum ve Nikel Biyosorpsiyonu için Kullanımı, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 26 s.

Dhankhar, R., Hooda, A., 2011, Fungal biosorption–an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Environmental Technology, 32, 467-491.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Das, D., Varshini, J.S., Das, N., 2014, Recovery of lanthanum(III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies, Minerals Engineering, 69, 40-56.

Das, N., Vimala, R., Karthika, P., 2008, Biosorption of heavy metals-An overview, Indian Journal of Biotechnology, 7, 159-169.

Das, D., Das, N., Mathew, L., 2010, Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag(I) from aqueous solution by macrofungus *Pleurotus platypus*, Journal of Hazardous Materials, 184, 1-3, 765-774.

Dang, C., Yang, Z., Liu, W., Du, P., Cui, F., He, K., 2018, Role of extracellular polymeric substances in biosorption of Pb^{2+} by a high metal ion tolerant fungal strain *Aspergillus niger* PTN31, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 2, 2733-2742.

de Rome, L., Gadd, G. M., 1987, Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, Applied Microbiology and Biotechnology, 26, 84-90.

de Vargas, I., Macaskie, L.E., Guibal, E., 2004, Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 1, 49-56.

Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Dendene-Badache, O., Semsari, S., 2013, Cadmium and nickel: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by *L. gibba*, Ecological Engineering, 61, Part A, 426-435.

Demirbaş, A., 2001, Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in t he East Black Sea region, Food Chemistry, 75, 453-457.

Demirbaş, A., 2002, Metal ion uptake by mushrooms from natural and artificially enriched soils, Food Chemistry, 78, 89-93.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S., Şencan, S., 2002, Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, Bioresource Technology, 84, 3, 291-293.

Deng, S., Ting, Y.P., 2005, Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), Water Research, 39, 10, 2167–2177.

Dias, M.A., Lacerda, I. C. A., Pimentel, P.F., De Castro, H.F., Rosa, C.A., 2002, Removal of heavy metals by an *Aspergillus terreus* strain immobilized in a polyurethane matrix, Letters in Applied Microbiology, 34, 1, 46-50.

Ding, H., Luo, X., Zhang, X., Yang, H., 2019, Alginate-immobilized *Aspergillus niger*: Characterization and biosorption removal of thorium ions from radioactive wastewater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 562, 186-195.

Dönmez, G.Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T., 1999, A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, Process Biochemistry, 34, 9, 885-892.

Dönmez, G., Aksu, Z., 2002, Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by Dunaliella species, Process Biochemistry, 38, 5, 751-762.

Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Ren, D., 2016, Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater, Ceramics International, 42, 12, 13507-13518.

Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J. S. J., 2005, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 269, 1-3, 47-58.

El-Eswed, B., Alshaaer, B., Yousef, R.I., Hamadneh, I., Kha, F., 2012, Adsorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) onto Kaolin/Zeolite Based- Geopolymers, Advances in Materials Physics and Chemistry, 2, 119-125.

Elgallal, M., Fletcher, L., Evans, B., 2016, Assessment of potential risks associated with chemicals in wastewater used for irrigation in arid and semiarid zones: A review, Agricultural Water Management, 177, 419-431.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Elwakeel, K.Z., El-Sayed, G.O., El-Nassr, S.M.A., 2013, Removal of ferrous and manganous from water by activated carbon obtained from sugarcane bagasse, Desalination and Water Treatment, 55, 2, 471-483.

Ennigrou, D.J., Ali, M.B.S., Dhahbi, M., 2014, Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration, Desalination, 343, 82-87.

Ertugay, N., Bayhan, Y.K., 2008, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*, Journal of Hazardous Materials, 154, 1-3, 432-439.

Ertugay, N., Bayhan, Y.K., 2010, The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modelling, Desalination, 255, 1-3, 137-142.

Eriksson, P., 1988, Nanofiltration extends the range of membrane filtration, Environmental Progress, 7, 1, 58-62.

Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E., Bertagnolli, H., 2009, Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 171, 1-3, 335-339.

Fadel, M., Hassanein, N. M., Elshafei, M. M., Mostafa, A. H., Ahmed, M. A. vd., 2017, Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, HBRC Journal, 13, 106-113.

Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X., 2008, Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials, 160, 2-3, 655-661.

Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., 2010, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents–A review of the recent literature, Bioresource Technology, 101, 14, 5043-5053.

Fergusson, J.E., 1991, The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, 537-538, 541 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ferrante, M., Oliveri Conti, G., Rasic–Milutinovic, Z., Jovanovic, D., 2013, Health Effects of Metals and Related Substances in Drinking Water, IWA Publishing, London, p. 4–62.

Ferreira, G.L.R., Vendruscolo, F., Filho, N.R.A., 2019, Biosorption of hexavalent chromium by *Pleurotus ostreatus*, Heliyon, 5, 3, e010450.

Ferreira, L.S., Rodrigues, M.S., de Carvalho, J.C.M., Lodi, A., Finocchio, E., Perego, P., Converti, A., Adsorption of Ni^{2+}, Zn^{2+} and Pb^{2+} onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems, Chemical Engineering Journal, 173, 2, 326-333.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, Journal of Hazardous Materials, 185, 1, 49-54.

Ferraz, A.I., Tavares, T., Teixeira, J.A., 2004, Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*, Chemical Engineering Journal, 105, 1-2, 11-20.

Fischbein, A., Hu, H., 2007, Occupational and Environmental Exposure to Lead, Environmental and Occupational Medicine. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, Rom, W.N. (Eds.), 954-990.

Fomina, M., Gadd, G. M., 2014, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology, 160, 3-14.

Fourest, E., Roux, J., 1992, Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH, Applied Microbiology and Biotechnology volume, 37, 399-403.

Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem, 57, 385, e470.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Friis, N., Myers-Keith, P., 1986, Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*, Biotechnology and Bioengineering, 28, 1, 21-28.

Fu, F., Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, 92, 3, 407–418.

Gabriel, J., Vosáhlo, J., Baldrian, P., 1996, Biosorption of cadmium to mycelial pellets of wood-rotting fungi, Biotechnology Techniques volume, 10, 345-348.

Gabriel, J., Baldrian, P., Hladiková, K., Háková, M., 2001, Copper sorption by native and modified pellets of wood-rotting basidiomycetes, Letters in Applied Microbiology, 32, 3, 194-198.

Gadd, G. M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 84, 13-28.

Gadd, G. M., White, C., 1993, Microbial treatment of metal pollution-a working biotechnology?, Trends in Biotechnology, 11, 8, 353-359.

Ganiyu, S.O., Hullebusch, E.D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M.A., 2015, Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review, Separation and Purification Technology, 156, 3, 891-914.

García-Mendieta, A., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M., 2012, Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems, Desalination, 284, 167-174.

Gao, J., Liu, F., Ling, P., Lei, J., Li, L., Li, C., Li, A., 2013, High efficient removal of Cu(II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification, Chemical Engineering Journal, 222, 240-247.

Ge, Y., Cui, X., Kong, Y., Li, Z., He, Y., Zhou, Q., 2015, Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation, Journal of Hazardous Materials, 283, 244-251.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A.I., Boucherit, A., Ghernaout, B., Naceur, M.B., Messaoudene, N.A., Aichouni, M., Mahjoubi, A.A., Elboughdiri, N.A., 2015, Brownian Motion and Coagulation Process, American Journal of Environmental Protection, 4, 5-1, 1-15.

Godjevargova, T., Mihova, S., Gabrovska, K., 2004, Fixed-bed biosorption of Cu^{2+} by polyacrylonitrile-immobilized dead cells of *Saccharomyces cerevisiae*, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 20, 273-279.

Goyer, R.A., Clarkson, T.W., 2001, Toxic effects of metals, Environmental Health Perspectives, Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons, 811-867.

Gulati, R., Saxena, R. K., Gupta, R., 2002, Fermentation waste of *Aspergillus terreus*: a potential copper biosorbent, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 18, 397-401.

Gupta, A., Balomajumder, C., 2015, Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from binary solution using Bacillus sp. immobilized onto tea waste biomass, Journal of Water Process Engineering, 6, 1-10.

Gupta, N., Kushwaha, A.K., Chattopadhyaya, M.C., 2012, Adsorptive removal of Pb^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 1, 125-131.

Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., Rastakhiz, M., Qin, L., Jimmy, Y., Eftekhari, E., 2016, Removal of mercury(II) and cadmium(II) ions from synthetic wastewater by a newly synthesized amino and thiolated multi-walled carbon nanotubes, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 67, 397-405.

Hajialigol, S., Masoum, S., Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of Malachite Green from liquids solution: Experimental design approaches, Journal of Molecular Liquids, 286, 110904.

Hammaini, A., González, Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2007, Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, Journal of Environmental Management, 84, 4, 419-426.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Han, W., Fu, F., Cheng, Z., Tang, B., Wu, S., 2016, Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater, Journal of Hazardous Materials, 302, 437-446.

Hanif, M. A., Nadeem, R., Bhatti, H. N., Ahmad, N. R., Ansari, T. M., 2007, Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, Journal of Hazardous Materials, 139, 345-355.

Hashim, M.A., Chu, K.H., 2004, Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds, Chemical Engineering Journal, 97, 2-3, 249-255.

Helfferich, F. G., 1962, Ion exchange chromatography, McGraw-Hill, New York, USA, p.166.

Herrero, R., Lodeiro, P., García-Casal, L.J., Vilariño, T., Rey-Castro, C., David, C., Rodríguez, P., 2011, Full description of copper uptake by algal biomass combining an equilibrium NICA model with a kinetic intraparticle diffusion driving force approach, Bioresource Technology, 102, 3, 2990-2997.

Ho, Y. S., McKay, G., 1998, Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Process Safety and Environmental Protection, 76, 183-191.

Holan, Z. R., Volesky, B., 1994, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, Biotechnology and bioengineering, 43, 1001-1009.

Holbein, B. E., 1990, İmmobilization of Metal-Binding Compounds, Biosorption of heavy metals, B. Volesky (Ed.), Florida, CRC Press, p. 327-338.

Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T.V., 2012, Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent, International Journal of GEOMATE, 2, 227-234.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hosseini, S.S., Bringas, E., Tan, N.R., Ortiz, I., Ghahramani, M., Shahmirzadi, M.A.A., 2016, Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review, Journal of Water Process Engineering, 9, 78-110.

Humans., 2006, Inorganic and organic lead compounds, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 87, p. 1–471.

Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, Hydrometallurgy, 83, 106-113.

Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K., Moawad, H., 2004, Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp., Electronic Journal of Biotechnology, 7, 1, ISSN: 0717–3458.

Ibanez, J.G., Carreon-Alvarez, A., Barcena-Soto, M., Casillas, N., 2008, Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation and analysis, Journal of Food Composition and Analysis, 21, 8, 672-683.

Ibrahim, W.M., 2011, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae, Journal of Hazardous Materials, 192, 3, 1827-1835.

Iqbal, M., Saeed, A., 2007, Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, Process Biochemistry, 42, 148-157.

Iskandar, N.L., Zainudin, N.A.I.M., Tan, S.G., 2011, Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem, Journal of Environmental Sciences, 23, 5, 824-830.

Isildak, Ö., Turkekul, I., Elmastas, M., Tuzen, M., 2004, Analysis of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey, Food Chemistry, 86, 547-552.

Inglezakis, V.J., Poulopoulos, S.G., 2006, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis-Design of Operations and Environmental Applications, p. 31.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S.J., Sepehr, S., 2002, Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, Journal of Hazardous Materials, 92, 3, 253-262.

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda K.N., 2014, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdisciplinary Toxicology, 7, 2, 60-72.

Jarvis, P., Quy, K., Macadam, J., Edwards, M., Smith, M., 2018, Intake of lead (Pb) from tap water of homes with leaded and low lead plumbing systems, Science of The Total Environment, 644, 1346-1356.

Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U., Anwar, J., 2011, Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*, Biomass and Bioenergy, 35, 1675-1682.

Javaid, H., Ghorbani, F., Tayebi, H., Asl, S.H., 2015, Study of the adsorption of Cd(II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies, Arabian Journal of Chemistry, 8, 6, 837-849.

Jha, B., Basha, S., Jaiswar, S., Mishra, B., Thakur, M.C., 2008, Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto brown seaweed, *Lobophora variegata* (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies, Biodegradation, 20, 1-13.

Jianlong, W., 2002, Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, Process Biochemistry, 37, 8, 847-850.

Jin, Y., Teng, C., Yu, S., Song, T., Dong, L. vd., 2018, Batch and fixed–bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate, Chemosphere, 191, 799–808.

Kadimpati, K.K., Mondithoka, K.P., Bheemaraju, S., Ramachandra, V., 2012, Entrapment of marine microalga, *Isochrysis galbana*, for biosorption of Cr(III) from aqueous solution: isotherms and spectroscopic characterization, Applied Water Science, 3, 85-92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003, Metallerin Çevresel Etkileri-I, TMMOB Metalurji Mühendisleri Dergisi, 136, 47-53.

Kalač, P., Burda, j., Stašková, I., 1991, Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter, Science of the Total Environment, 105, 109-119.

Kalač, P., Nižnanská, M., Bevilaqua, D., Stašková, I., 1996, Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter, Science of the Total Environment, 177, 251-258.

Kang, S.-Y., Lee, J.-U., Moon, S.-H., Kim, K.-W., 2004, Competitive adsorption characteristics of Co^{2+}, Ni^{2+} and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, Chemosphere, 56, 141-147.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1998, Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment, Bioresource Technology, 63, 2, 109-113.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1995, Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review, Bioresource Technology, 53, 195-206.

Kara, İ., Yılmaz, D., Tunali Akar, S., 2017, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, Applied Clay Science, 139, 54–63.

Kara, İ., Tunç, D., Sayın, F., Tunali Akar, S., 2018, Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal, Applied Clay Science, 161, 184-193.

Karivelil, R.A., 1996, Kinetics of lead (II) biosorption by calcium alginate biopolymers, M.E.Sc. Thesis, The University of Western Ontario, p.16.

Katzbauer, B., Narodoslawsky, M., Moser, A., 1995, Classification system for immobilization techniques, Bioprocess Engineering, 12, 173-179.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kaynak, Z., 2011, Serbest ve immobilize *Neurospora sitophila* fungal biyokütlesi ile kadmiyum iyonları ve reaktif sarısı 2 boyarmaddesinin biyosorpsiyon koşullarının araştırılması, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 42 s.

Khattar, J.I.S., Sarma, T.A. and Singh, D.P, 1999, Removal of chromium ions by agar immobilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans* in a continuous flow bioreactor, Enzyme Microbial Technology, 25, 564-568.

Khoo, K.-M., Ting, Y.-P., 2001, Biosorption of gold by immobilized fungal biomass, Biochemical Engineering Journal, 8, 1, 51-59.

Khosa, M.A., Ullah, A., 2018, Mechanistic insight into protein supported biosorption complemented by kinetic and thermodynamics perspectives, Advances in Colloid and Interface Science, 261, 28-40.

Kiran, I., Akar, T., Tunali, S., 2005, Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*, Process Biochemistry, 40, 3550-3558.

Kogej, A., Pavko, A., 2001, Comparison of *Rhizopus nigricans* in a pelleted growth form with some other types of waste microbial biomass as biosorbents for metal ions, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 17, 677-685.

Kongsricharoern, N., Polprasert, C., 1995, Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater, Water Science and Technology, 31, 9, 109-117.

Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., 2005, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, Bioresource Technology, 96, 13, 1518-1521.

Kumar, P.S., 2014, Adsorption of lead(II) ions from simulated wastewater using natural waste: A kinetic, thermodynamic and equilibrium study, Environmental Progress and Sustainable Energy, 33, 1, 55-64.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumar, R., Bishnoi, N.R., Bishnoi, K., 2008, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass, Chemical Engineering Journal, 135, 3, 202-208.

Kurmiawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006, Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chemical Engineering Journal, 118, 1-2, 83-98.

Kurt, H., 2016, İnorganik malzemelerle jeopolimer sentezi ve pomza taşının jeopolimer üzerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s.

Kuyucak, N., Volesky, B., 1988, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotechnology Letters, 10, 137-142.

Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1-39.

Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, Journal of the American Chemical Society, 38, 11, 2221–2295.

Li, X.-M., Liao, D.-X., Xu, X.-Q., Yang, Q., Zeng, G.-M., Zheng, W., Guo, L., 2008, Kinetic studies for the biosorption of lead and copper ions by *Penicillium simplicissimum* immobilized within loofa sponge, Journal of Hazardous Materials, 159, 2-3, 610-615.

Li, Y., Peng, X., Chen, H., 2013, Comparative characterization of proteins secreted by *Neurospora sitophila* in solid−state and submerged fermantation, Journal of Bioscience and Bioengineering, 116, 493−498.

Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., Tzvetanova, Y., 2010, Ag^+ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria, Microporous and Mesoporous Materials, 130, 1-3, 32-37.

Lin, Z., Wu, J., Xue, R., Yang, Y., 2005, Spectroscopic characterization of Au biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61, 4, 761-765.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., Zhou, S., Zhou, W., 2016, A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution, Fuel, 185, 181-189.

Luo, R., Li, J., Zhao, Y., Fan, X., Zhao, P., Chai, L., 2017, A critical review on the research topic system of soil heavy metal pollution bioremediation based on dynamic co-words network measures, Geoderma, 305, 281-292.

Lou, L., Huang, Q., Lou, J., Hu, B., Lin, Q., 2019, Adsorption and degradation in the removal of nonylphenol from water by cells immobilized on biochar, Chemosphere, 228, 676-684.

Loukidou, M. X., Karapantsios, T. D., Zouboulis, A. I., Matis, K. A., 2004, Diffusion kinetic study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 79, 711-719.

Lu, N., Hu, T., Zhai, Y., Qin, H., Aliyeva, J., Zhang, H., 2019, Fungal cell with artificial metal container for heavy metals biosorption: Equilibrium, kinetics study and mechanisms analysis, Environmental Research, 109061.

Luo, X., Deng, Z., Lin, X., Zhang, C., 2011, Fixed-bed column study for Cu^{2+} removal from solution using expanding rice husk, Journal of Hazardous Materials, 187, 1-3, 182-189.

Macek, T., Mackova, M., 2011, Potential of biosorption technology, Microbial Biosorption of Metals, P. Kotrba, M. Mackova, T. Macek (Eds.), Dordrecht, Springer Netherlands, p. 7-17.

Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J.R., Burgess, J.E., 2007, Biosorption of precious metals, Biotechnology Advances, 25, 3, 264-271.

Majumder, S., Gupta, S., Raghuvanshi, S., 2015, Removal of Dissolved Metals by Bioremediation, Heavy Metals In Water, Sharma, S.K. (Eds.), p. 44-56.

Mahmoud, M.R., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., 2015, Study of flotation conditions for cadmium(II) removal from aqueous solutions, Process Safety and Environmental Protection, 94, 203-211.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mahmoud, M. E., Yakout, A. A., Abdel-Aal, H., Osman, M. M., 2013, Immobilization of *Fusarium verticillioides* fungus on nano-silica (NSi–Fus): A novel and efficient biosorbent for water treatment and solid phase extraction of Mg(II) and Ca(II), Bioresource Technology, 134, 324-330.

Malamis, S., Katsou, E., 2013, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, Journal of Hazardous Materials, 252-253, 428-461.

Malik, A., 2004, Metal bioremediation through growing cells, Environment International, 30, 261-278.

Manohar, D.M., Noeline, T.S., Anirudhan, T.S., 2006, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, Applied Clay Science, 31, 3-4, 194-206.

Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballaster, A., González, F., Muñoz, J.A., 2009, Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*, Journal of Hazardous Materials, 163, 2-3, 555-562.

Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K., Hancock, I.C., 2003, Sorptive flotation for metal ions recovery, International Journal of Mineral Processing, 70, 1-4, 99-108.

Mazur, L.P., Cechinel, M.A.P., Souza, S.M.A.G., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2018, Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, 223, 215-253.

Melgar, M.J., Alonso, J., García, M.A., 2007, Removal of toxic metals from aqueous solutions by fungal biomass of *Agaricus macrosporus*, Science of The Total Environment, 385, 1-3, 12-19.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013, State of the Art for the Biosorption Process-a Review, Applied Biochemistry and Biotechnology, 170, 1389-1416.

Modak, J.M., Natarajan, K.A., Saha, B., 1996, Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass, Mineral Metallurgical Process, 13, 52-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Radcliffe, D.L.O., Hilal, N., 2015, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, Desalination, 356, 226-254.

Moo-Young, M., Chisti, Y., Vlach, D., 1992, Fermentative conversion of cellulosic substrates to microbial protein by *Neurospora sitophila*, Biotechnology Letters, 14, 863-868.

Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L., 2017, Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass, New Biotechnology, 39, A, 110-124.

Morsy, F.M., Hassan, S.H.A., Koutb, M., 2011, Biosorption of Cd(II) and Zn(II) by *Nostoc commune*: Isotherm and Kinetics Studies, Clean – Soil, Air, Water, 39, 7, 680-687.

Mohamed, S.F., Agili, F., Asker, M.M., Shebawy, K.E., 2011, Characterization of the biosorption of lead with calcium alginate xerogels and immobilized *Turbinaria decurrens*, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 142, 3, 225-232.

Morosanu, I.,Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L., 2017, Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass, New Biotechnology, 39, Part A, 110-124.

Mukherjee, S., Halder, G., 2018, A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 1, 1257-1270.

Mullen, M.D., Wolf, D.C., Beveridge, T.J., Bailey, G.W., 1992, Sorption of heavy metals by the soil fungi Aspergillus niger and Mucor rouxii, Soil Biology and Biochemistry, 24, 2, 129-135.

Muraledharan, T.R., Venkobachar, C., 1990, Mechanism of biosorption of copper(II) by Ganoderma iucidum, Biotwchnology and Bioengineering, 35, 3, 320-325.

Muter, O., Lubinya, I., Miller, D., Grigorjeva, L., Ventinya, E., Rapoport, A., 2002, Cr(VI) sorption by inact and dehyrated *Candida utulis* cells in the presence of the other metals, Process Biochemistry, 38, 123-131.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nadeem, R., Manzoor, Q., Iqbal, M., Nisar, J., 2016, Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 35, 185-194.

Nagy, B., Măicăneanu, A., Indolean, C., Mânzatu, C., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik, C., 2014, Comparative study of Cd(II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, 3, 921-929.

Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S., Das, S.K., 2009, The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, Journal of Hazardous Materials, 163, 2-3, 1254-1264.

Naja, G.M., Volesky, B., 2009, Treatment of metal-bearing effluents: removal and recovery, Heavy Metals in the Environment, 247-291.

Nascimento, J.M., Oliveria, J.D., Rizzo, A.C.L., Leite, S.G.F., 2019, Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology Reports, 21, e00315.

Nasernejad, B., Zadeh, E., Pour, B.B., Bygi, E., Zamani, A., 2005, Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, Process Biochemistry, 40, 3-4, 1319-1322.

Ngah, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M., 2008, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, Bioresource Technology, 99, 10, 3935-3948.

Ofudje, E.A., Awotula, A., Alayande, S.O., Olukanni, O., 2014, Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solution by *Tricholoma terreum*: Kinetics Studies, Advances in Research, 2, 2, 58-69.

Oguntimein, G., Vlach, D., Moo-Young, M., 1992, Production of cellulolytic enzymes by *Neurospora sitophila* grown on cellulosic materials, Bioresource Technology, 39, 3, 277-283.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Oguz, E., Ersoy, M., 2014, Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling, Ecotoxicology and Environmental Safety, 99, 54-60.

Onutai, S., Kobayashi, T., Thavorniti, P., Jiemsiriles, S., 2019, Porous fly ash-based geopolymer composite fiber as an adsorbent for removal of heavy metal ions from wastewater, Materials Letters, 236, 30-33.

Ozer, T.B., Erkaya, I.A., Udoh, A.U., Duygu, D.Y., Akbulut, A., Bayramoglu, G., Arica, M.Y., 2012, Biosorption of Cr(VI) by free and immobilized *Pediastrum boryanum* biomass: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, Environmental Science and Pollution Research, 19, 7, 2983-2993.

Öğütveren, Ü.B., Koparal, S., Özel, E., 1997, Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater, Journal of Environmental Science & Health Part A, 32, 749-761.

Özcan, A., Özcan, A. S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., 2005, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, Journal of Hazardous Materials, 124, 200-208.

Özer, A., Özer, D., 2003, Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, Journal of Hazardous Materials, 100, 219-229.

Palmieri, M.C., Volesky, B., Garcia Jr., O., 2002, Biosorption of lanthanum using Sargassum fluitans in batch system, Hydrometallurgy, 67, 1-3, 31-36.

Panda, G.C., Das, S.K., Chatterjee, S., Maity, P.B., Bandopadhyay, T.S., Guha, A.K., 2006, Adsorption of cadmium on husk of *Lathyrus sativus*: Physico-chemical study, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 50, 1, 49-54.

Panda, J., Sarkar, P., 2014, Biosorption of Cr(VI) by Calcium Alginate-Encapsulated Enterobacter aerogenes T2, in a Semi-Batch Plug Flow Process, Water, Air, & Soil Pollution, 226, 2157.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., Vega, M., 2003, Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376, 26-32.

Parham, H., Zargar, B., Shiralipour, R., 2012, Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole, Journal of Hazardous Materials, 205-206, 94-100.

Park, D., Yun, Y.-S., Park, J. M., 2010, The past, present, and future trends of biosorption, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 15, 86-102.

Patil, D.S., Chavan, S.M., Oubagaranadin, J.U.K., 2016, A review of technologies for manganese removal from wastewaters, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 1, 468-487.

Pawar, R.R., Bajaj, H.C., Lee, S.M., 2016, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for theremoval of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 34, 213-223.

Peña-Rodríguez, S., Bermúdez-Couso, A., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J. vd., 2013, Mercury removal using ground and calcined mussel shell, Journal of Environmental Sciences, 25, 2476-2486.

Peng, Q., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Yang, C., Zhang, J., 2010, Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 177, 1-3, 676-682.

Prasenjit, B., Sumathi, S., 2005, Uptake of chromium by *Aspergillus foetidus*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 7, 88-92.

Puranik, P.R., Paknikar, K.M., 1999, Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc–a comparative evaluation in binary and multimetal systems, Bioresource Technology, 70, 3, 269-276.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Puyen, Z.M., Villagrasa, E., Maldonado, J., Diestra, E., Esteve, I., Solé, A., 2012, Biosorption of lead and copper by heavy-metal tolerant *Micrococcus luteus* DE2008, Bioresource Technology, 126, 233-237.

Rangabhashiyam, S., Vijayaraghavan, K., 2019, Biosorption of Tm(III) by free and polysulfone-immobilized *Turbinaria conoides* biomass, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 80, 318-324.

Prutsman-Pfeiffer, J., 2008, Lead in the human femoral head: Relationships of pathology, environmental exposure, micro-architecture, and biocultural contributions to bone quality, State University of New York at Buffalo, 3307625, p.52.

Rajkumar, D., Palanivelu, K., 2004, Electrochemical treatment of industrial wastewater, Journal of Hazardous Materials, 113, 1-3, 123-129.

Rangabhashiyam, S., Balasubramanian, P., 2019, Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae, Bioresource Technology Reports, 5, 261-279.

Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M., Crini, G., 2009, Chitosan for coagulation/flocculation processes–An eco-friendly approach, European Polymer Journal, 45, 5, 1337-1348.

Rodríguez Couto, S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, Biotechnology Advances, 27, 3, 227–235.

Rodríguez Couto, S., Sanromán, M.A., Hofer, D., Gübitz, G.M., 2004, Stainless steel sponge: a novel carrier for the immobilisation of the white–rot fungus *Trametes hirsuta* for decolourization of textile dyes, Bioresource Technology, 95, 1, 67–72.

Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2007, Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, Bioresource Technology, 98, 17, 3344-3353.

Roy, A., Kordas, K., 2016, The Relation Between Low-Level Lead Exposure and OxidativeStress: a Review of the Epidemiological Evidence in Children and Non-OccupationallyExposed Adults, Current Environmental Health Reports, 3, 4, 478-492.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Saglam, A., Yalçinkaya, Y., Denizli, A., Arica, M.Y., Genç, Ö., Bektas, S., 2002, Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, Microchemical Journal, 71, 1, 73-81.

Sağ, Y., 2001, Biosorption of Heavy Metals by Fungal Biomass and Modeling of Fungal Biosorption: A Review, Separation and Purification Methods, 30, 1, 1-48.

Sağ, Y., Aktay, Y., 2000, Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, Process Biochemistry, 36, 1-2, 157-173.

Sahmoune, M.N., 2018, Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions, Microchemical Journal, 141, 87-95.

Sarı, A., Tuzen, M., 2008, Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass, Journal of Hazardous Materials, 152, 1, 302-308.

Sarı, A., Tuzen, M., 2009, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, Journal of Hazardous Materials, 164, 2-3, 1004-1011.

Sarkar, C., Basu, J.K., Samanta, A.N., Removal of Ni^{2+} ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag, Journal of Water Process Engineering, 17, 237-244.

Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M.A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., Ullah, A., 2019, Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan, International Journal of Biological Macromolecules, 121, 1086-1100.

Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y., 2001, Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, Bioresource Technology, 76, 1, 67-70.

Say, R., Yilmaz, N., Denizli, A., 2004, Removal of Chromium(VI) Ions from Synthetic Solutions by the Fungus *Penicillium purpurogenum*, Engineering in Life Sciences, 4, 3, 276-280.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Seeber, A., Meyer-Baron, M., Schaper, M., 2002, A summary of two meta-analyses on neurobehavioural effects due to occupational lead exposure, Archives of Toxicology, 76, 3, 137-145.

Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y., 2004, Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, Hydrometallurgy, 75, 1-4, 11-24.

Sharma, P., Dubey, R.S., 2005, Lead toxicity in plants, Brazilian Journal of Plant Physiology, 17, 35-52.

Sharma, S. K., Sanghi, R., 2012, Advances in Water Treatment and Pollution Prevention, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, p. 95–145.

Shammas, N.K., 2004, Coagulation and flocculation, Physicochemical Treatment Processes, 3, 103-140.

Shanmugaprakash, M., Sivakumar, V., 2015, Batch and fixed-bed column studies for biosorption of Zn(II) ions onto *pongamia* oil cake (*Pongamia pinnata*) from biodiesel oil extraction, Journal of Environmental Management, 164, 161-170.

Shinde, N.R., Bankar, A.V., Kumar, A.R., Zinjarde, S.S., 2012, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of *Yarrowia lipolytica*, Journal of Environmental Management, 102, 115-124.

Shojaosadati, S.A., Faraidouni, R., Madadi−Nouei, A. and Mohamedpour, I., 1999, Protein enrichment of lignocellulosic substrates by solid state fermentation using *Neurospora sitophila*, Resource, Conservation and Recycling, 27, 73−87.

Shroff, K.A., Vaidya, V.K., 2011, Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*, Chemical Engineering Journal, 171, 3, 1234-1245.

Siegel, F.R., 2002, Geochemistry in Ecosystem Analysis of Heavy Metal Pollution, Environmental geochemistry of potentiall toxic metals. Verlag Berlin Heidelberg, New York, p. 1-14.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Silbergeld, E.K.,Waalkes, M., Rice, J.M., 2000, Lead as a carcinogen: Experimental evidence and mechanisms of action, American Journal of Industrial Medicine, 38, 3, 316-323.

Sim, C. S. F., Ting, A. S.Y., 2017, Metal Biosorption in Single- and Multi-Metal Solutions by Biosorbents: Indicators of Efficacy in Natural Wastewater, Clean–Soil, Air, Water, 45, 1-7.

Sim, C. S. F., Ting, A. S.Y., 2017, FTIR and kinetic modelling of fungal biosorbent *Trichoderma asperellum* for the removal of Pb(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) from multi-metal solutions, Desalination and Water Treatment, 63, 167-171.

Singh, R., Chadetrik, R., Kumar, R., Bishnoi, K., Bhatia, D. vd., 2010b, Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling, Journal of Hazardous Materials, 174, 623-634.

Singhal, A., Gangwar, B.P., Gayathry, J.M., 2017, CTAB modified large surface area nanoporous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal, Applied Clay Science, 150, 106-114.

Siyal, A.İ., Shamsuddin, M.R., Khan, M.I., Rabat, N.E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K.A., 2018, A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes, Journal of Environmental Management, 224, 327-339.

Skerfving, S., Bergdahl, I.A., 2015, Lead, Handbook on the Toxicology of Metals, Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (Eds.), 911-967.

Skowroński, T., Pirszel, J., Skowroński, B.P., 2001, Heavy metal removal by the waste biomass of *Penicillium chrysogenum*, Water Quality Research Journal, 36, 4, 793–803.

Spaeth, K. R., Tsismenakis, A. J., Kales, S. N., 2010, Heavy Metals, Nova Science Publishers, Inc., New York, UNITED STATES, p.98.

Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K., 2002, Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, Chemosphere, 48, 4, 427-435.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Subhashini, S. S., Velan, M., Kaliappan, S., 2013, Biosorption of lead by *Kluyveromyces marxianus* immobilized in alginate beads, Journal of Environmental Biology, 34, 831-835.

Sudha Bai, R., Emilia Abraham, T., 1998, Studies on biosorption of chromium(VI) by dead fungal biomass, Journal of Scientific & Industrial Research, 57, 10-11, 821-824.

Sudha Bai, R., Emilia Abraham, T., 2003, Studies on chromium(VI) adsorption–desorption using immobilized fungal biomass, Bioresource Technology, 87, 1, 17-26.

Sugasini, A. ,Rajagopal, K., 2015, Hexavalent chromium removal from aqueous solution using *Trichoderma viride*, International Journal of Pharma and Bio Sciences, 6, 485-495.

Sun, Y. M., Horng, C. Y., Chang, F. L., Cheng, L. C., Tian, W. X., 2010, Biosorption of Lead, Mercury, and Cadmium Ions by *Aspergillus terreus* Immobilized in a Natural Matrix, Polish Journal of Microbiology, 59, 37-44.

Taloin, R., Safitri, A., Prasetyawan, S., Kamulyan, B., Andayani, U., 2018, Biosorption of Lead(II) using *Trichoderma viride* in the Aqueous Solution, The Journal of Pure and Applied Chemistry Research, 7, 1, 70-78.

Tasdemir, G., Yamac, M., Cabuk, A., Yildiz, Z., 2008, Selection of Newly Isolated Mushroom Strains for Tolerance and Biosorption of Zinc In Vitro, Journal of Microbiology and Biotechnology, 18, 3, 483-489.

Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., 2014, Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 42, 3, 633-642.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y.-S., 2005, Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials, 123, 1-3, 135-144.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Teng, Z., Shao, W., Zhang, K., Huo, Y., Zhu, J., Li, M., 2019, Pb biosorption by *Leclercia adecarboxylata*: Protective and immobilized mechanisms of extracellular polymeric substances, Chemical Engineering Journal, 375, 122113.

Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K., 2005, Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor mhiemalis*, Biochemical Engineering Journal, 23, 2, 185–192.

Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N., 2015, Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd(II) and Co(II) from aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering,

Tonato, D., Drumm, F.C., Grassi, P., Georgin, J., Gerhardt, A.E., Dotto, G.L., Mazutti, M.A., 2019, Residual biomass of *Nigrospora* sp. from process of the microbial oil extraction for the biosorption of procion red H–E7B dye, Journal of Water Process Engineering, 31, 100818.

Tunali Akar, S., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A. vd., 2009, Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, Hydrometallurgy, 97, 98-104.

Tunali, S., Kiran, I., Akar, T., 2005, Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass, Minerals Engineering, 18, 681-689.

Turkekul, I., Elmastas, M., Tüzen, M., 2004, Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey, Food Chemistry, 84, 389-392.

Tüzen, M., Özdemir, M., Demirbaş, A., 1998, Study of heavy metals in some cultivated and uncultivated mushrooms of Turkish origin, Food Chemistry, 63, 247-251.

Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G., 2019, Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review, Separation and Purification Technology, 224, 373-387.

Valverde, M., Fortoul, T.I., Díaz-Barriga, F., Mejía, J., del Castillo, E.R., 2002, Genotoxicity induced in CD-1 mice by inhaled lead: differential organ response, Mutagenesis, 17, 1, 55-61.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Veglio, F., Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, Hydrometallurgy, 44, 301-316.

Verma, A., Kumar, S., Kumar, S., 2016, Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 4, Part A, 4587–4599.

Verma, A., Kumar, S., Kumar, S., 2017, Statistical modeling, equilibrium and kinetic studies of cadmium ions biosorption from aqueous solution using *S. filipendula*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 3, 2290-2304.

Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chaudhary, D.S., Hung, Y.T., 2004, Physicochemical Treatment Processes for Water Reuse, Physicochemical Treatment Processes, 3, 635-676.

Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26, 266-291.

Vijayaraghavan, K., Winnie, H.Y.N., Balasubramanian, R., 2011, Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions, Desalination, 266, 1-3, 195-200.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2004, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, Water Research, 38, 4, 992-1002.

Visa, M., 2016, Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, Powder Technology, 294, 338-347.

Volesky, B., 1990, Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption, Biosorption of heavy metals, B. Volesky (Ed.), Florida, CRC press, p. 7-43.

Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy, 59, 203-216.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Volesky, B., 2007, Biosorption and me, Water Research, 41, 4017-4029.

Volesky, B., Holan, Z.R., 1995, Biosorption of Heavy Metals, Biotechnology Progress, 11, 3, 235-250.

Volesky, B., May, H., Holan, Z.R., 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology and Bioengineering, 41, 8, 826-829.

Wase, D. A. J., Forster, C., 2002, Biosorbents for Metal Ions, Taylor & Francis Ltd., London, United States, p.249.

Wang, J., Chen, C., 2006, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, Biotechnology Advances, 24, 5, 427-451.

Wang, J., Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, Biotechnology Advances, 27, 195-226.

Wang, L.K., Fahey, E.M., Wu, Z.C., 2004, Dissolved Air Flotation, Physicochemical Treatment Processes, 3, 431-450.

Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammas, N.K., 2007, Advanced physicochemical treatment technologies, Handbook of Environmental Engineering, 5, 57-106.

Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q., Yu, H., 2006, Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge, Separation and Purification Technology, 50, 1, 1-7.

Wang, H., Ren, Z.J., 2014, Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: A review, Water Research, 66, 219-232.

Wang, L.K., Shammas, N.K., Wang, P., LaFleur, R., 2009, Remediation of sites contaminated by hazardous wastes, Advances in Hazardous Industrial Waste Treatment, 3, p. 87-135.

Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammas, N.K., 2004, Chemical Precipitation, Physicochemical Treatment Processes, 141-197.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Weber, T. W., Chakravorti, R. K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, AIChE Journal, 20, 2, 228–238.

Weber, W. J., Morris, J. C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 31-60.

Wen, X., Du, C., Zeng, G., Huang, D., Zhang, J., Yin, L., Tan, S., Hunag, L., Chen, H., Yu, G., Hu, X., Lai, C., Xu, P., Wan, J., 2018, A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater, Chemosphere, 200, 173-179.

World Health Organisation, S., 2002, Lead, World Health Organization, Geneva, SWITZERLAND.

Xiangliang, P., Jianlong, W., Daoyong, Z., 2005, Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel, Process Biochemistry, 40, 8, 2799-2803.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Lai, C., Zhao, M.H., Wei, Z., Li, N.J., Huang, C., Xie, G.X., 2012, Adsorption of Pb(II) by iron oxide nanoparticles immobilized *Phanerochaete chrysosporium*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis, Chemical Engineering Journal, 203, 423-431.

Xu, S., Xing, Y., Liu, S., Hao, X., Chen, W., Huang, Q., 2020, Characterization of Cd^{2+} biosorption by *Pseudomonas* sp. strain 375, a novel biosorbent isolated from soil polluted with heavy metals in Southern China, Chemosphere, 240, 124893.

Xuan, Z., Tang, Y., Li, X., Liu, Y., Luo, F., 2006, Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel, Biochemical Engineering Journal, 31, 160-164.

Yan, G., Viraraghavan, T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, Water Research, 37, 18, 4486-4496.

Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X., 2009, Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, Journal of Hazardous Materials, 166, 1, 109-116.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yimin, Z., Dongqin, Z., Dezhou, W., 2004, Biosorption of Hg~(2+) by *Saccharomyces cerevisiae*, Journal of Northeastern University (Natural Science), 25, 1, 89-91.

Zagorodni, A.A., 2007, Ion Exchange Materials - Properties and Applications, p. 166.

Zhao, P., 2008, Removal of Lead from Aqueous Solutions by Vermiculite, A Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Applied Science in Environmental Systems Engineering University of Regina, p.3-4.

Zhou, D., Zhang, L., Guo, S., 2005, Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, Water Research, 39, 16, 3755-3762.

Zhou, Y.T., Branford-White, C., Nie, H.L., Zhu, L.M., 2009, Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α-ketoglutaric acid, Journal of Colloid and Interface Science, 330, 1, 29-37.

Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004, Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, Process Biochemistry, 39, 909-916.