

Bitkisel Biyokütle Üzerine Pasif İmmobilize *Phlebia gigantea*'nın Pb²⁺ Biyosorpsiyonu
Karakteristikleri

Pınar Aydın

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2018

Pb²⁺ Biosorption Characteristics of *Phlebia gigantea* Passively Immobilized on the Plant Biomass

Pınar Aydın

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

April 2018

Bitkisel Biyokütle Üzerine Pasif İmmobilize *Phlebia gigantea*'nın Pb²⁺ Biyosorpsiyonu
Karakteristikleri

Pınar Aydın

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

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2017–19A106 kodu ile yüksek lisans tez projesi olarak desteklenmiştir.

Nisan 2018

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Pınar AYDIN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bitkisel Biyokütle Üzerine Pasif İmmobilize *Phlebia gigantea*'nın Pb^{2+} Biyosorpsiyonu Karakteristikleri” 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 : Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR

Üye : Doç. Dr. Tufan GÜRAY

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 Bitkisel Biyokütle Üzerine Pasif İmmobilize *Phlebia gigantea*'nın Pb²⁺ Biyosorpsiyonu Karakteristikleri 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.

26/04/2018

Pınar AYDIN
İmza

ÖZET

Ağır metallerin farklı kaynaklardan doğal sulara bırakılması, su ortamında ciddi sonuçlar doğurmaktadır. Ağır metallerin toksik doğalarından dolayı, bu kirleticileri içeren atıksuların neden olduğu su kirliliğinin şiddetinin azaltılması için etkili giderim sistemlerinin araştırılması ve geliştirilmesi gereklidir. Bu bağlamda biyosorpsiyon kontamine atıksulardan ağır metal kirleticilerinin giderimini de içeren etkili bir prosestir. Bu alanda immobilize biyosorbanların kullanımına yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, *Phlebia gigantea* hücrelerinin muz kabuğundan elde edilen biyokütle üzerine pasif immobilizasyonu yoluyla alternatif bir immobilize biyosorban hazırlanmıştır. Biyomateryalin biyosorpsiyon özellikleri, hedef toksik ağır metal Pb^{2+} için kesikli ve sürekli akış sistemlerinde araştırılmıştır. Başlangıç pH'sı, biyosorban miktarı, giderim süresi ve akış hızı deneysel parametreleri belirlenmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin dinamikleri kinetik ve izoterm çalışmalarıyla modellenmiştir. Mekanizma analizi, kırılma noktası ve rejenerasyon çalışmalarının yanı sıra, geliştirilen materyalin gerçek atıksuda kullanım potansiyeli test edilmiştir. Sonuç olarak, kontamine sulu ortamdan Pb^{2+} giderimine yönelik immobilize formda yeni bir biyomateryal önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, Kurşun, *Phlebia gigantea*, Pasif immobilize biyosorban

SUMMARY

Release of heavy metals into natural waters from different sources brings severe consequences to aquatic environment. Due to the toxic nature of heavy metals, it is necessary to investigate and improve effective treatment systems to reduce severity of water pollution caused by wastewaters containing these pollutant. In this context, biosorption is an effective process that involves the removal of metal pollutants from contaminated effluents. Immobilized biosorbents gained a considerable attention in this field. In the present study new immobilized biosorbent was prepared by passive immobilization of *Phlebia gigantea* cells on the banana peel biomass as a natural matrix. The biosorption characteristics of the new biomaterial were investigated for the highly toxic heavy metal Pb^{2+} in the batch and dynamic flow mode sorption. Experimental parameters of initial pH, biosorbent amount, contact time and flow rate were examined. Biosorption dynamics were modelled by kinetic and isotherm studies. In addition to mechanism analysis, breakthrough and regeneration studies, the biosorption potential of immobilized biomaterial was tested in real wastewater. Overall, a new immobilized biomaterial was suggested as a potential biosorbent agent for the removal of Pb^{2+} from aquatic media.

Keywords: Biosorption, Lead, *Phlebia gigantea*, Passive immobilized biomass

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 2017–19A106 kodu ile yüksek lisans tez projesi olarak destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Tez çalışmamın seçimi ve yürütülmesi süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Sayın Tamer AKAR'a,

Çalışmalarım süresince bilgisi ve tecrübesiyle yol gösteren Hocam Prof. Dr. Sayın Sibel AKAR'a,

Laboratuvar çalışmalarımda destekleri ile maddi manevi her zaman yanımda olduklarını hissettiren değerli arkadaşlarım Dr. Sema ÇELİK, Dilek YILMAZER, Rukiye KARAGÖZ, Gamze KURŞUNLU ve Sevçin ASLAN'a,

Eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmeme vesile olan aileme, özellikle ağabeyim Ahmet AYDIN'a,

Sonsuz minnet, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Pınar AYDIN

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 METALLER VE ETKİLERİ	8
3.1. Endüstriyel Atıksularda Ağır Metal Kirliliğinin Kaynakları.....	8
3.2. Ağır Metallerin Canlılara ve Çevreye Etkileri.....	8
3.3. Mutajenik ve Kanserojenik Metaller	10
3.4. Kurşun ve Etkileri.....	11
3.4.1. Kurşun kaynakları ve maruz kalma yolları.....	11
3.4.2. Kurşun toksisitesi ve sonuçları	13
4. ENDÜSTRİYEL ATIKSULAR VE AĞIR METALLERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	15
4.1. Endüstriyel Atıksular ve Özellikleri	15
4.2. Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Geleneksel Arıtım Yöntemleri.....	16
4.2.1. Çöktürme	16
4.2.2. Koagülasyon ve flokülasyon.....	17
4.2.3. Yükseltgenme/indirgenme	17
4.2.4. İyon değişimi	17
4.2.5. Membran prosesleri	18
4.2.6. Adsorpsiyon.....	20
4.3. Arıtım Yöntemlerinde Biyoteknolojinin Rolü.....	21
5. BİYOSORPSİYON.....	22

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1. Biyosorpsiyonun Fonksiyonel Gruplarla İlişkisi	23
5.2. Biyokütle Türleri	26
5.3. Ağır Metal Gideriminde Fungal Biyokütller	29
5.3.1. <i>Phlebia gigantea</i> ve özellikleri	29
5.4. Biyosorpsiyon Süreçlerinde İmmobilize Biyokütller	30
5.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	32
5.6. Biyosorpsiyonda Matematiksel Modellemeler	33
5.6.1. İzoterm modellemeleri	33
5.6.1.1. Langmuir izoterm modeli	34
5.6.1.2. Freundlich izoterm modeli	35
5.6.1.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli	35
5.6.2. Kinetik modellemeleri	36
5.6.2.1. Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli	37
5.6.2.2. Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli	37
5.6.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli	38
5.6.3. Biyosorpsiyonda termodinamik	38
6. MATERYAL VE YÖNTEM	40
6.1. Pasif İmmobilize Biyosorbanın Hazırlanması	40
6.2. Reaktif ve Çözeltiler	41
6.3. Kesikli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu Çalışmaları	41
6.4. Sürekli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu Çalışmaları	42
6.5. Matematiksel Modellemler ile Metal–Biyomateryal Etkileşiminin İncelenmesi	42
6.6. Karakterizasyon Çalışmaları	43
6.7. Gerçek Atıksu Ortamında Kurşun Biyosorpsiyonu	43
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
7.1. Kesikli Sistem Çalışmaları	44
7.1.1. En uygun biyosorpsiyon pH'sının belirlenmesi	44
7.1.2. Pb^{2+} biyosorpsiyonu için en uygun biyokütle miktarının belirlenmesi	47
7.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve denge süresinin etkisi	48
7.1.4. Biyosorpsiyonun kinetik değerlendirilmesi	50
7.1.5. Biyosorpsiyonun izoterm modelleri ile değerlendirilmesi	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.1.6. Biyosorpsiyonun termodinamik değerlendirilmesi.....	60
7.1.7. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi.....	61
7.2. Sürekli Sistem Çalışmaları	62
7.2.1. Biyosorpsiyona akış hızının etkisi	63
7.2.2. Biyosorpsiyona biyokütle miktarının etkisi.....	64
7.2.3. Sürekli sistemde kırılma noktası analizi	65
7.2.4. Biyokütlenin rejenerasyon potansiyeli	66
7.3. Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı	68
7.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	68
7.4.1. IR analizi.....	68
7.4.2. SEM ve EDX analizleri	70
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. SPG ve İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonuna pH etkisi	45
7.2. SPG ve İPG biyosorbanının farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli	46
7.3. SPG ve İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi	47
7.4. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi ...	49
7.5. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik grafiği	52
7.6. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için yalancı–ikinci–derece kinetik grafiği	53
7.8. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonuna ait genel izoterm.....	54
7.9. İPG biyosorbanı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	55
7.10. İPG biyosorbanı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	55
7.11. İPG biyosorbanı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için D–R izoterm grafiği.....	56
7.12. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	60
7.13. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	62
7.14. İPG üzerine sürekli sistemde Pb^{2+} biyosorpsiyonunun akış hızıyla değişimi	63
7.15. İPG üzerine sürekli sistemde Pb^{2+} biyosorpsiyonuna biyokütle miktarı etkisi	64
7.16. Sürekli sistemde İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunda kırılma noktası analizi.....	66
7.17. Ardışık kullanımda İPG biyosorbanının Pb^{2+} giderimine ait biyosorpsiyon/desorpsiyon verimleri	67
7.18. (a) İPG biyosorbanı (b) kurşun yüklenmiş İPG biyosorbanına ait IR spektrumları..	69
7.19. (a) Kurşun biyosorpsiyonu öncesi İPG, (b) Kurşun biyosorpsiyonu sonrası İPG biyosorbanının SEM görüntüleri.....	70
7.20. İPG biyosorbanının kurşun biyosorpsiyonu öncesi EDX spektrumu	71
7.21. İPG biyosorbanının kurşun biyosorpsiyonu sonrası EDX spektrumu.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Biyokütledeki bileşenlerin içerdiği fonksiyonel grupları	24
5.2. Farklı tür biyokütlelerle ağır metal biyosorpsiyonu çalışmalarından bazı örnekler	28
5.3. Farklı destek malzemeleri ile immobilize edilmiş fungal biyokütleler ile ağır metal giderim çalışmaları	31
7.1. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonuna yönelik kinetik parametreler	51
7.2. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri	57
7.3. Çeşitli biyokütleler ile Pb^{2+} giderimine yönelik yapılan çalışmalarda bildirilen biyosorpsiyon kapasiteleri	59
7.4. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
$^\circ\text{C}$	Santigrat derece
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi
dk	Dakika
g	Gram
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
L	Litre
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Birimsiz Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
q_e	Dengedeki birim biyosorban üzerine sorplanan madde miktarı
q_{mak}	Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi
R_L	Ayrırma faktörü
T	Sıcaklık
t	Zaman
ε	Polanyi potansiyeli

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
D–R	Dubinin–Radushkevich
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IR	Infrared
İPG	İmmobilize <i>Phlebia gigantea</i>
MCL	Maksimum kirletici seviyesi
PDA	Potato Dekstroz Agar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPG	Serbest <i>Phlebia gigantea</i>
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X Işını Kristalografisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde ağır metallerin neden olduğu kirlilik, bu kirleticilerin besin zincirinde meydana getirdiği toksisite ve biyobirikim özellikleri sebebiyle ciddi boyutta sağlık ve çevre problemlerine yol açarak tüm dünyayı ilgilendiren önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir (Verma vd., 2016). Metabolik etkileri maruziyet şiddeti ile yakından ilgili olan ağır metal kirleticiler arasında özellikle kurşun, sudaki düşük konsantrasyonlarda bile en toksik metallerden biri olarak bilinir (Taşar vd., 2014). Kurşunun çevresel kirlilik açısından ana kaynakları arasında çeşitli endüstriyel atıksuların yanı sıra, kurşunlu benzin, maden ve gaz enerji santrallerinden yayılan dumanlar da bulunmaktadır (Masoumi vd., 2016). Kurşunun insan sağlığı üzerinde anemi, hipertansiyon, öğrenme güçlüğü, böbrek hasarı gibi toksik etkileri mevcuttur (Alipanahpour Dil vd., 2017).

Endüstriyel atıksulardan kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için, iyon değişimi, filtrasyon, çöktürme, ters osmoz, buharlaştırma, elektrokimyasal arıtım ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi geleneksel arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bu geleneksel arıtım yöntemlerinin düşük derişimli kurşun ortamlarında etkisiz kalabilmesi, arıtımı zorlaştıran büyük miktarlarda çamur üretmeleri ve pahalı olmaları gibi önemli dezavantajları da söz konusudur (Verma vd., 2016).

Son yıllarda, biyosorpsiyon ekonomik ve çevre dostu özellikleriyle alternatif bir arıtım yöntemi haline gelmiştir. Biyosorpsiyon ile organik ve inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden istenilen düşük derişimlere kadar uzaklaşması mümkün olmaktadır (Golie ve Upadhyayula, 2017). Biyosorpsiyon yoluyla sulu ortamdan ağır metal gideriminde fungus, bakteri, alg, hayvansal materyaller, endüstriyel ve tarımsal atıklar gibi düşük maliyetli ve yenilenebilir biyokütleler kullanılabilir (Morosanu vd., 2017). Bu alanda kullanılan biyomateryallerin sorpsiyon kapasiteleri zaman zaman yetersiz kalabilmekte, pratik kullanımda katı-sıvı faz ayrımı sırasında bazı zorluklar yaşanabilmekte ve biyosorban materyalde kayıplar da olabilmektedir. Biyomateryallerin kullanımında söz konusu olabilen bu tür teknik problemler, son dönemde alandaki araştırmaları biyomateryallerin özelliklerinin iyileştirilmesine odaklamıştır. Bu amaçla uygulanan işlemlerden biri olarak öne çıkan yöntemlerden biri de immobilizasyondur. Immobilizasyon, doğal veya sentetik

malzemelerin destek materyali olarak kullanıldığı ve mikrobiyal hücrelerin bu destekte sabitlendiği bir yöntemdir. Tüm biyoteknolojik uygulamalarda immobilize biyosorbanların maksimum dayanıklılığa sahip olmaları, eğer ürün oluşmuşsa hücrelerden ürünlerin kolay ayrılmalrı, çevresel şartlardan etkilenmemeleri, sürekli akış sisteminde düşük akış dirence sahip olmaları gibi önemli avantajları bulunmaktadır (Al–Rub vd., 2004).

Bu çalışmada, *Phlebia gigantea* hücreleri, immobilizasyon destek materyali olarak muz kabuğundan hazırlanan biyokütle üzerine pasif olarak immobilize edilmiş ve immobilize biyosorbanın Pb^{2+} biyosorpsiyon potansiyeli değerlendirilmiştir. Söz konusu toksik ağır metalin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik biyosorpsiyon koşulları kesikli ve sürekli sistemlerde araştırılarak biyosorpsiyon için en uygun başlangıç pH değeri, biyosorban miktarı, başlangıç metal iyonu derişimi, biyosorpsiyon denge süresi ve akış hızı parametreleri belirlenmiş ve biyosorpsiyonun dinamikleri kinetik ve izoterm çalışmalarıyla değerlendirilmiştir. Metal–biyomateryal etkileşimininde kinetik modellemeye dayanan mekanizma aydınlatılmasına yönelik çalışmalara ilave olarak, geliştirilen biyomateryalin gerçek atıksudaki biyosorpsiyon performansı incelenmiş ve rejenerasyon potansiyeli değerlendirilmiştir. Kullanılacak fungal hücrelerin biyosorpsiyon özelliğine ait bir veriye literatürde rastlanmamıştır. Sonuçların bu anlamda bir ilk niteliğinde olmasının yanı sıra hazırlanan biyosorbanın doğal bir destekte immobilize edilmiş olması da çalışmada kullanılan atık biyokütlenin değerlendirilmesini de içeren ayrı bir yenilik niteliğindedir. Sonuçta, planlanan çalışmada, sulu ortamdan Pb^{2+} iyonlarının giderimine yönelik etkili, çevre dostu, ekonomik ve yeni bir alternatif biyomateryal sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyosorpsiyon alanındaki ilk bulgulardan biri 1970'lerin başında, nükleer santralden çıkan atıksudaki radyoaktif elementlerin birkaç alg türü üzerinde birikim göstermesidir. Günümüze kadar artarak devam eden araştırmalar biyosorpsiyonun, ağır metalleri sulu çözeltilerden uzaklaştırılması adına ümit verici ve uygun maliyetli bir teknoloji olduğunu göstermektedir (Sheng vd., 2007; He ve Chen, 2014). Bu alanda, serbest ve immobilize formda pek çok biyosorban başta ağır metaller olmak üzere çeşitli kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında başarıyla kullanılmıştır.

Hassan vd. (2018), avakado meyvesinden izole edilen ve *Neopestalotiopsis clavispora* olarak tanımlanan fungal izolatu Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için kullanmışlardır. Çalışmada Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum biyosorpsiyon kapasitesi değerleri Cd^{2+} için $185 \pm 0,25$, Zn^{2+} için $153 \pm 0,18$ mg g⁻¹ olarak bildirilmiştir. Bu değerler ve elde edilen belirlilik katsayıları değerleri ışığında Freundlich izoterm modeline göre Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu tespit edilmiş, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bu biyokütlenin kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Zhang vd. (2017), yayılımı oldukça yüksek Kanada altınbaşak otundan hazırlanan biyokütleyi Cd^{2+} biyosorpsiyonu için kullanmışlardır. En uygun biyokütle miktarı (0,5g L⁻¹), pH (6,0) ve sürede (240 dk) gerçekleştirilen çalışmalardan elde ettikleri sonuçların Langmuir izoterm modeli ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada termodinamik analizler ise negatif entalpi ve entropi değerlerini vermiştir. Biyokütlenin yenilebilirliği HCl ile test edilmiş ve 4 tur sonrasında biyosorpsiyon veriminin çok düşmediği de ortaya konmuştur. Bu çalışmalar sonucunda Cd^{2+} biyosorpsiyonu için önerilen biyosorbanın ekonomik bir alternatif olduğu belirtilmiştir.

Kariuki vd. (2017) tarafından yapılan bir başka çalışmada, Cu^{2+} ve Pb^{2+} biyosorpsiyonu için *Lepiota hystrix* mantarı biyokütle olarak seçilmiş, metal iyonları ile biyokütle fonksiyonel gruplarının etkileşimi Fourier Transform Infrared

Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Cu^{2+} için 3,9, Pb^{2+} için 8,9 mg g^{-1} maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri bildirilmiş, biyosorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında 3 tur boyunca verim düşüşü gözlenmemiştir. Böylece bu ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan biyokütlenin uygulanabilir olduğu ifade edilmiştir.

Başka bir çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri CaCO_3 ile modifiye edilmiş ve Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Doğal maya biyokütlesi ile modifiye maya biyokütlesinin biyosorpsiyon performanslarının da kıyaslandığı çalışmada, modifiye biyokütle verimsel açıdan daha üstün performans sağlamıştır. Yapılan bu çalışmalar ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} biyosorpsiyonu için alternatif bir biyokütle ortaya konmuştur. (Ma vd., 2015).

Paduraru vd. (2015), biyodizel üretimi sonucunda oluşan kolza atığını, sulu çözeltilerden Zn^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Atık biyokütle üzerine, Zn^{2+} biyosorpsiyonu için, başlangıç pH değeri, biyokütle miktarı, başlangıç metal iyon derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin optimize edildiği çalışmalar sonucunda, atıksulardan Zn^{2+} iyonlarının giderimi için kolza atığının etkili bir biyokütle olarak kullanılma olasılığının yüksek olduğu kanaatine varmışlardır.

Bertagnolli vd. (2014), *Sargassum filipendula* yosunundan aljinat ekstraksiyonu sonrasında kalan atık biyokütle ile Cr^{6+} ve Cr^{3+} biyosorpsiyonu çalışmışlardır. Denge süresinin Cr^{6+} iyonlarının Cr^{3+} 'e indirgenmesinden ötürü 24 saate kadar, Cr^{3+} iyonları için ise birkaç saat içerisinde gerçekleştiğini göstermişler, ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu–Enerji Dağılımlı X Işınları (SEM–EDX) analizlerini de içeren çalışmalarında, metalin biyokütle içerisinde homojen bir şekilde sorplandığını ifade etmişlerdir.

Mahmoud vd. (2016), *Staphylococcus aureus* bakterisini demir oksit ve ftalik asit ile muamele ederek tasarladıkları manyetik biyosorbanın sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} iyonlarının giderim potansiyelini araştırmışlardır. Optimizasyonu sağlamak ve karşılaştırma yapabilmek adına hem serbest *S. aureus* hem de manyetik *S. aureus* biyosorbanlarını çalışmalarında kullanmışlar, sonuç olarak manyetik *S. aureus*

biyosorbanının daha yüksek giderim kapasitesine sahip olduğunu ve bu biyosorbanın bu ağır metaller arasında da en yüksek giderim kapasitesini Pb^{2+} iyonları için sergilediğini belirtmişlerdir.

Şener vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, kurt pençesi bitkisi sporopolenin biyopolimerinin nitrik asit ile ön işlemden geçirilmesiyle oluşturulan biyosorbanın Pb^{2+} ve Cu^{2+} biyosorpsiyon potansiyeli araştırılmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen çeşitli parametreler, yüzey cevap yöntemine dayalı Box–Behnken tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir. Sonuç olarak bu biyosorbanın Pb^{2+} ve Cu^{2+} içeren atıksuların arıtılması için uygun bir biyosorban olduğu ifade edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada ise kabak lifleri üzerine immobilize edilmiş *Phanerochaete chrysosporium* ile Cr^{6+} iyonlarının biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Serbest biyosorban ile kıyaslandığında immobilize biyosorban ile daha yüksek giderim kapasitesi elde edilmiş ve gerçekleşen bu artışın immobilize biyosorbanın daha fazla yüzey alanına sahip olmasıyla yakından ilişkili olduğu belirtilmiştir (Verma vd., 2014).

Li vd. (2008), yine kabak lifleri üzerine immobilize ettikleri *Penicillium simplicissimum* ile Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçların yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu gösterilen bu çalışmada ayrıca biyosorbanın tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve 5 biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir.

Xiao–jing vd. (2014), mantar atığının sodyum aljinat–polivinil alkol ile immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbanın sulu ortamdan Cu^{2+} giderim potansiyelini araştırmışlar ve biyosorpsiyon verimine pH, sıcaklık, başlangıç Cu^{2+} derişiminin etkisini incelemişlerdir. Elde edilen biyosorbanın SEM–EDX, X Işını Ksitalografisi (XRD) ve FTIR ile yüzey analizlerini gerçekleştirmişler, biyosorpsiyon sürecinin iyon değişimi, kompleksleşme ve koordinasyon mekanizmaları ile gerçekleşebileceğini ve biyosorpsiyon için kritik fonksiyonel grupların, hidroksil, amid, fosfat ve karboksil gruplarının olduğunu tespit etmişlerdir. Düşük maliyeti ve

yüksek giderim kapasitesi ile bu biyosorbanın atıksu arıtımında büyük bir potansiyele sahip olabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Yapılan başka bir çalışmada Ahmad vd. (2014), *Bacillus subtilis* bakteriyel kültürden hazırlanan biyokütleyi sodyum aljinat ile immobilizasyonunu sağlamışlar ve hazırladıkları immobilize biyosorbanın Cd^{2+} biyosorpsiyon performansını araştırmışlardır. Biyosorpsiyon tasarımı için yapay sinir ağı modelini uygulamışlar ve 0,997 gibi yüksek belirlilik katsayısı değeri ile bu modelin uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Yaptıkları FTIR analizleri ile hidroksil, karboksil, amin ve amid gibi fonksiyonel grupların Cd^{2+} iyonlarının biyosorbana bağlanmasında rolü olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca tekrar kullanıma yönelik biyosorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarını 5 tur gerçekleştirerek endüstriyel ölçekte bu biyosorbanın kullanılabilirliğini ispatlamışlardır.

Aksu vd. (1998), yeşil bir alg türü olan *Chlorella vulgaris* ile Ca-aljinat ve agaroz biyopolimerinin ayrı ayrı immobilizasyonu ile elde edilen biyosorbanlarla karşılaştırmalı olarak Cu^{2+} iyonunun biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirmişler, yapılan bu çalışmada agaroz ile immobilize biyosorbanın Cu^{2+} için biyosorpsiyon performansının diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Jin vd. (2018), sürekli sistemde kolon tıkanıklığının önüne geçebilmek adına *Pleurotus ostreatus* biyokütlesini sodyum aljinat ile immobilizasyonunu gerçekleştirmiş ve bu biyosorbanla Cd^{2+} giderim kapasitesini araştırmışlardır. SEM-EDX, FTIR ve XRD analizleri ile karakterizasyon çalışmaları sonucunda, sürecin iyon değişimi, kompleksleşme ve koordinasyon mekanizmaları ile gerçekleştiğini ayrıca hidroksil, karboksil, amin, amid ve sülfat gruplarının bu biyosorban ile Cd^{2+} biyosorpsiyon sürecinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Başka bir çalışmada ise Ni vd. (2012), Cu^{2+} iyonlarının giderim ve geri kazanım yeteneklerini araştırmak için *Pseudomonas putida* bakteriyel hücreler ile volkanik kaya matriksinin immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 22,23 mg g⁻¹ maksimum giderim kapasitesi ve 5 tur biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile immobilize biyosorbanın Cu^{2+} iyonlarını giderim ve geri kazanım kapasitesi olduğunu

göstermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada, immobilize biyosorban ile hem mekanik mukavemeti hem de biyosorpsiyon performansı geliştirdiklerini ve bu sayede endüstriyel ölçekte potansiyel bir biyosorban olabileceğini göstermişlerdir.

Sonuç olarak biyosorpsiyon hızla gelişmekte olan bir teknoloji olup bu teknolojinin pratik uygulamalara daha kolay taşınabilmesi açısından bu alanda çok daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.



3. AĞIR METALLER VE ETKİLERİ

İnsanoğlunun yeryüzü üzerinde en eski zamanlara uzanan yaşamında metal isimlerini içinde barındıran çağlar mevcuttur. Bu yüzden ağır metal kirliliğinin de bu dönemlerde başladığı düşünülmektedir. Gerçek anlamda metal kullanımı ise sanayi devrimi ile birlikte ciddi anlamda çoğalmıştır. Günümüzde ise çevrede ağır metallerin kontrolsüz bir şekilde yaygınlaşması herkes tarafından farkedilecek boyutlara ulaşmıştır. Çevrede, ağır metallerin birikmesi, yaşam formları üzerinde zehirleyici etkilere neden olmakta ve canlı yaşam alanlarını sınırlamaktadır. Doğal yolların yanı sıra özellikle endüstriyel faaliyetler sonucunda çevreye yayılan ağır metaller toprak, hava ve suda kirlilik unsuru olarak önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Wase ve Forster, 2002).

3.1. Endüstriyel Atıksularda Ağır Metal Kirliliğinin Kaynakları

Ağır metaller, 5 g cm^{-3} 'den daha büyük yoğunluğa sahip elementler olarak tanımlanabilir (Kaplan, 2013). Modern yaşam kalitesini desteklemek için ağır metallerin yaygın kullanımı, beraberinde önemli bir çevre kirliliği sonucunu da getirmektedir (Naja ve Volesky, 2011). Sanayileşme ve insan faaliyetlerinin artışı ile birlikte atıksulardaki ağır metal kirliliği ciddi boyutlara ulaşmıştır. Doğada (erezyona uğramış mineraller, cevher yataklarının sızıntıları, volkanik ürünler vb.) ve endüstriyel atıksularda (metal sanayi, madencilik, petrol arıtımı, otomobil, akü, kaplama sanayi, fotoğrafçılık, tarımsal akıntılar, asit yağmurları vb.) bulunan ağır metaller suyun hareketliliğinden dolayı ekosistemdeki mevcut suların inorganik olarak kirlenmesine neden olur. Kadmiyum, civa, bakır, nikel, krom, arsenik, çinko ve kurşun bu ağır metallerden ilk akla gelenler arasındadır (Kapoor, 1998; Yan, 2001; Doble ve Kumar, 2005; Veera, 2013).

3.2. Ağır Metallerin Canlılara ve Çevreye Etkileri

Toksikolojik araştırmalar ağır metallerin insan sağlığına, hayvanlara ve bitkilere karşı tehdit oluşturduğunu göstermektedir (Al Hawari, 2004). Organik bileşiklerin aksine ağır metaller girdikleri dokularda uzun süre kalıcı olabilirler (Wang, 2003). Biyolojik yaşam döngüsünde biyotik ve abiyotik bileşenlerde başlayan ağır metal kontaminasyonu

besin zincirinde ilerleyip insana kadar ulaşarak olumsuz etkilere sebep olur. Metallerin zehirleyici etkisi esas olarak enzimlerde ve proteinlerde yaygın olarak bulunan sülfidril gruplarına karşı güçlü ilgilerinden kaynaklanmaktadır. Enzimlerin aktivitelerini, proteinlerin fonksiyonlarını ve hücresel taşınımları bu önemli fonksiyonel gruplara bağlanarak engelleyici etki göstermektedirler. Ağır metallerin zehirliliği metalin türü, fiziksel ve kimyasal durumu, maruz kalma şekli, süresi, dozu, metabolizma içerisindeki emilimi, dağılımı, zamana bağlı değişimi, maruz kalanın beslenme durumu, sosyo-ekonomik düzeyi ve yaşı gibi faktörlere bağlıdır (Contreras, 2003; Chojnacka, 2009; Ferrante vd., 2013).

Ağır metaller yerkürenin doğal bileşenlerinden olduğu için yok olmazlar. İnsan bünyesine geçişleri besin, hava ve su yoluyla olur. Bakır, çinko gibi metaller insan metabolizmasının temel ihtiyaçları olmasına rağmen yüksek derişimlerde kurşun, nikel, kadmiyum metalleri gibi zehirleyici etkide bulunurlar (Veera, 2013). Maruz kalma durumlarına göre ağır metaller neredeyse tüm organlarda zarara sebep olabilirler. Çoğunlukla merkezi sinir sistemi, kalp-damar sistemi ve kök hücre yapılarında hasara yol açabildikleri gibi vücuda alındıktan sonra karaciğer, böbrek, yumuşak dokular ve saçlarda birikme eğilimi gösterirler (Ferrante vd., 2013).

Örneğin, kadmiyum, düşük konsantrasyonlarda dahi fazlasıyla zehirleyici etki gösterebilen ağır metallerden biridir. Yerkabuğunda çinko ile birlikte bulunur. Her yıl yaklaşık 25.000 ton kadmiyum çevreye salınmaktadır. Bu miktarın yarısını, aşınan kayaların nehir sularına karışması, orman yangınları ve yanardağların havaya salınması oluştururken geri kalan miktarı ise madencilik, alayım, elektro kaplama, pil üretimi, plastik gibi faaliyetler meydana getirmektedir. Suni fosfat gübrelerinin üretilmesi ise kadmiyum kirliliğinin başka önemli kaynağını oluşturmaktadır (Kadali, 2013). Kadmiyum 15-30 yıl gibi çok uzun bir yarılanma ömrüne sahiptir. Bu sebeple vücuttan atılma oranı oldukça düşük olduğundan kan, böbrek ve ciğerlerde birikmeye neden olur. Japonya'da 1950'lerde pirinç tarlalarının sulanmasında kullanılan kadmiyumla kirlenmiş suyu içen çiftçiler arasında Itai Itai hastalığı bu metalin bilinen en büyük olumsuz etkisi olarak rapor edilmiştir (Ferrante vd., 2013).

Bakır çevrede doğal olarak bulunan yaygın metaller arasındadır. Metal üretimi, madencilik, ahşap ve fosfatlı gübre üretimi bakırın çevreye bırakılmasına neden olan kaynaklardan bazılarıdır (Kadali, 2013). Ayrıca bakır insan vücudu için gerekli maddelerden biridir fakat; yüksek dozlarda anemi, karaciğer, böbrek, mide ve bağırsaklarda tahrişe neden olur. Aşırı maruziyet durumunda ise Wilson hastalığına yol açar (Veera, 2013).

Nikel kirliliğinin ana kaynakları ise enerji santralleri ve çöp yakma tesisleri olarak gösterilebilir (Kadali, 2013). İnsan vücudunun kırmızı kan hücreleri üretebilmesi için nikel gereklidir. Ancak aşırı miktarları kilo kaybı, kalp, cilt ve karaciğer hasarına sebebiyet verebilmektedir (Veera, 2013).

3.3. Mutajenik ve Kanserojenik Metaller

Mutajen, canlı hücrelerin bütünlüğünü, işlevlerini, ilişkilerini belirlemek ve sürdürmek için kullanılan bilgilerin kalıcı olarak değiştirdiği bir süreçtir. Mutajenik hasar, yüksek enerjili radyasyonun emilmesinden, kimyasallarla reaksiyondan veya bir virüs etkileşiminden kaynaklanabilir (Duffus vd., 1996). Replikasyon aşamasında DNA zincirlerinin açılması ve yeniden birleşmesinden, sırasıyla Mg^{2+} ve Ca^{2+} metal iyonlarının aktivitesi sorumludur. Ağır metaller (As^{3+} , Pb^{2+}) bu yeniden birleşme reaksiyonunda Ca^{2+} iyonunun yerine geçerek onun gibi hareket ederler. Ağır metaller tümör oluşumunu desteklemektedir. Tek başlarına mutajenik olmamalarına rağmen hücrede DNA yapısına hasar verecek ajanlar olarak mutajenik etkiye neden olurlar (Hirata vd., 2011; Ferrante vd., 2013).

Genotoksisite, DNA ve hücrenin yapısı ile olan etkileşimi ifade eden daha geniş bir terimdir. Kanserojeniklerin çoğu genotoksik olabilir fakat genotoksik ajanların hepsi kanserojen olmak zorunda değildir. As^{3+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ağır metallerinin DNA üzerinde etkileri olduğu rapor edilmiştir (Hirata vd., 2010; Ferrante vd., 2013).

Çeşitli epidemiyolojik çalışmalar ağır metallere maruziyetinin canlılar üzerinde toksik olduğu kadar kanserojen etkilere de sahip olduğunu ortaya koymuştur (Valko vd., 2005). Örneğin, fizyolojik olmayan şartlar altında artan bakır düzeyleri, göğüs, akciğer,

mide, lösemi gibi çeşitli kanser tiplerinin gelişmesinde rol alması muhtemeldir. Ayrıca kanser hastalarında bakır oranlarının normal kişilere kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Gupte ve Mumper, 2009).

Yüksek dozlarda Cr^{6+} , sağlık açısından büyük risklere sahiptir. Cr^{6+} içeren içme sularına maruz kalan insan ve hayvanlarda mide tümörlerinde artış gözlemlenmiştir. Yapılan yeni çalışmalarda Cr^{6+} 'nın, kromozom hasarı ve mutasyonlara sebep olan büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Reynolds vd., 2007).

3.4. Kurşun ve Etkileri

Yerkabuğunda volkanik emisyonlar ve jeokimyasal değişimler çevreyi etkilese de kurşun kirliliğinin ana kaynağı insan aktivitesidir. Beş milyon yıldan fazla süredir sürekli ve artarak kullanımından dolayı kurşun, çevreyi geniş ölçekte etkilemektedir (WHO, 2002). Atom numarası 82, ortalama bağlı atom kütlesi 207,2 olan kurşun +2 ve +4 değerliklere sahiptir. Parlak mavi beyaz renge sahip doğal kurşun 204(%1,4), 206(%25,2), 207(%21,7), 208(%51,7) kararlı izotopların karışımından meydana gelmektedir. Kurşun üretimi için galen (kurşun sülfür) minerali yaygın olarak kullanılırken diğer önemli mineralleri de serüsit (kurşun karbonat) ve anglesit (kurşun sülfat) oluşturmaktadır (Humans, 2006).

3.4.1. Kurşun kaynakları ve maruz kalma yolları

Kurşun eski çağlardan bu yana kullanılan ve biyolojik olarak bozunmayan bir element olarak, çevresel kirlilik boyutu sürekli artan ve canlılığı büyük oranda tehdit eden bir metaldir. Antik çağlarda Romalılar, ilk olarak su dağıtımını sağlamak için kurşunu su boruları yapımında, mutfak eşyaları üretiminde hatta pigment olarak kurşundan yararlanmışlardır. Kurşun asetat, şarap ve elma suyu için tatlandırıcı olarak ve aynı zamanda çeşitli hastalıkların tedavisinde tıpta da kullanılmıştır. 16–19. yüzyılları arası kurşunun oldukça geniş yelpazede (çanak çömlek, boru, tekne, cam imalatı, silah endüstrisi, pigmentlerin yaygınlaşması, kitapların basılması vb.) kullanımı, kurşun zehirlenmesine yol açabilen önemli bir sorundu (Kocsis ve Molnar, 2009).

Korozyona karşı yüksek dayanıklılığı, yumuşaklığı, düşük erime noktası, yüksek yoğunluğu ve nispeten düşük iletkenliği gibi özellikleriyle kurşun oldukça geniş endüstriyel kullanım alanlarına günümüzde de sahiptir. Kurşun kirliliğinin ana kaynaklarını, kurşunlu benzin, kurşun tabanlı boyalar, pil, kablo kaplama, alaşım, seramik, ince kristal cam, cephanes, korozyon dayanıklı malzeme ve bazı endüstriyel atıklar oluşturmaktadır (Humans, 2006).

Kurşunlu benzin kullanımı 1976 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) yasaklanmış ve havadaki kurşun konsantrasyonunda önemli ölçüde azalma meydana gelmiş olmasına rağmen kurşunlu benzin kullanımına izin verilen bazı ülkeler hâlâ mevcuttur. Kurşunlu benzinin yıllarca kullanımı toprakta büyük miktarda kurşun birikimine sebebiyet vermiştir (Zahrzewski ve Zakrzewski, 2002). Kurşuna maruz kalma durumu ülkeden ülkeye değişiklik gösterebilir. Örneğin, ABD'de, bu maruziyet benzin ve boyadan su dağıtım sistemleri ve tesisatlara kayarken, Meksika'da ise seramik, kurşun maruziyetinin önemli bir kaynağını oluşturmaktadır (WHO, 2002).

Toprağa karışan ve biriken kurşun, sızıntılarla yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olabildiği gibi su kaynağı kirli olmasa dahi kurşun, borulardan veya boru lehimlerinden de suya karışabilir. Bu yüzden son zamanlarda sudaki kurşun kirliliği büyük endişe kaynağı haline gelmiştir (Zahrzewski ve Zakrzewski, 2002). Dünya sağlık örgütü (WHO) içme suları için izin verilen kurşun derişimini 0,01 mg/L olarak belirlemiştir (Ferrante vd., 2013).

Son epidemiyolojik çalışmalar, yetişkinlerin kan seviyelerine göre kurşun maruziyetlerinin %94'ünü mesleki maruziyet, %69'unu imalat, %19'unu inşaat ve %7'sini madencilik oluşturmaktadır (Spaeth vd., 2010).

3.4.2. Kurşun toksisitesi ve sonuçları

Kurşun, vücudun tüm sistem ve organları üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Kurşuna maruz kalmak, maruziyetin seviyesine ve süresine bağlı olarak çok çeşitli biyolojik etkilere neden olur. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC), kurşun ve inorganik bileşiklerini muhtemel insan kanserojeni olarak 2A grubunda sınıflandırmıştır (Kocsis ve Molnar, 2009).

Birçok çalışma, kurşunun toksisitesinin, farklı enzimatik sistemlere müdahalesine bağlı olduğu fikrini desteklemektedir. Genel olarak moleküler süreçte kurşun, toksik bir ajan olarak üç farklı davranışta bulunabilir. Kurşunun zehirleyici etkisinin ana mekanizmalarından biri, kurşunun süstitüe gruplarına olan büyük ilgisinden kaynaklanır. Kurşun çeşitli elektron verici gruplara özellikle sülfidril gruplarına bağlanarak protein yapısında ve enzimatik işlevde değişikliklere neden olur. Kurşun toksisitesinde ikinci davranış şekli ise kurşunun biyokimyasal ve biyofiziksel olarak benzer olduğu katyonların görev aldığı sistemlerde onların yerine geçmesidir (Kocsis ve Molnar, 2009). Örneğin, Ca^{2+} ile benzerliği sayesinde hücre metabolizmasının düzenlenmesinde nörotransmitterlerin salınımını kısıtlayarak Ca^{2+} reseptörlerine bağlanır ve böylece protein bağlanma bölgelerine ve mitokondriye kalsiyum taşınmasını bloke eder. Bu şekilde hareket ederek Ca^{2+} iyonunun yerini alır (Guy vd., 1999). Vücutta hasara neden olabilecek üçüncü davranış şekli ise tam olarak anlaşılmamış bir mekanizma olup serbest radikallerin üretimi ile ilgili olarak nükleik asitlerde hasara neden olmasıdır. Örnek olarak; glutatyon, DNA'ya zarar verebilecek serbest radikalleri azaltan ve oksitlenmiş diğer antioksidanları azaltıp temizleyici olarak işlev gören bir antioksidandır. Kurşun bu molekül ile kompleks oluşturarak onu tüketir ve böylece glutatyon reaktif oksijen türlerini azaltamaz. Bu durumun sonucunda DNA hasarı oluşabilmektedir (Kocsis ve Molnar, 2009). Bu etkilerin sonucunda başta merkezi sinir sistemi ve böbrekler olmak üzere vücuttaki birçok doku ve organellerde istenmeyen etkiler meydana gelebilmektedir (Guy vd., 1999).

Kurşun, solunum ve yutma yoluyla ayrıca düşük oranda deriden de vücuda alınır. Bu durum sonucunda, ilgili kurşun bileşiğinin türüne, parçacık boyutuna, vücuttaki temas yerine, o bölgedeki vücut ısısının asiditesine ve kişinin fizyolojik durumuna bağlı olarak değişik maruziyetlere yol açar (Humans, 2006). Vücuda alımı gerçekleşen kurşun, kan, kemik ve yumuşak dokulara dağılır ve buralarda birikir. Yarılanma ömrü kanda bir haftayı, yumuşak dokularda ayları, kemikte ise 5–15 yılı bulabilir (Spaeth vd., 2010).

Kurşun maruziyetinden doğan sağlık sorunları, sanayileşmiş toplumun en önemli problemleri arasında yer almaktadır. ABD’de altı milyondan fazla ana okulu düzeyindeki çocuğun ve dört yüz bin fetüsün kanlarındaki kurşun seviyelerinin $0,0001 \text{ g L}^{-1}$ üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu derişim düşük gibi gözükse de sanayi öncesi insanların kanlarındaki kurşun düzeyinden yüzlerce kat fazlasına denk gelmektedir (National Research Council, 1993).

Kurşun zehirlenmesi, organ sistemlerinin farklı şekillerde ve oranlarda etkilenmesinden dolayı çocuklar ile yetişkinler arasında farklılık gösterebilmektedir. Yetişkinlerde çocuklara göre kurşuna maruz kalma eşiği daha yüksektir. Bu miktar çocuklarda $0,0001 \text{ g L}^{-1}$ iken yetişkinlerde $0,0012\text{--}0,0015 \text{ g L}^{-1}$ ’nin çok üzerine çıkabilir. Ayrıca, sosyo ekonomik durum, hastalıklara karşı düşük direnç sahibi olmak gibi faktörlerden ötürü de bazı insanlar kurşunun zehirleyici etkilerine karşı daha savunmasızdır (National Research Council, 1993).

Kurşuna maruz kalmanın sonucunda çocuklarda, davranışsal bozukluklar, öğrenme ve konsantrasyon güçlüğü, zihinsel kapasitenin azalması gibi merkezi sinir sistemini doğrudan etkileyen olumsuz sonuçlara neden olmanın yanısıra yetişkinlerde ise beyin ve omurilik dışında kalan sinirleri etkilemektedir. Ayrıca hipertansiyona, böbrek hasarına, anemiye ve üreme bozukluklarına da sebep olmaktadır (Ferrante vd., 2013).

4. ENDÜSTRİYEL ATIKSULAR VE AĞIR METALLERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ

4.1. Endüstriyel Atıksular ve Özellikleri

Su, yaşamın vazgeçilmez bir bileşenidir. Su kirliliği, doğal suyun fiziksel (bulanıklık, renk, tat, koku vb.), kimyasal (inorganik tuzlar, asitler, bazlar, ağır metaller, fenoller, tarım ilaçları vb.) ve biyolojik (bakteri, virüs vb.) özelliklerinin değişmesi sonucunda su kalitesinin düşmesi olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kirlenmiş suyun herhangi bir işlemten geçmeden kullanılması uygun değildir (Srinivas, 2008).

Küresel ısınma ve artan dünya nüfusu ile birlikte su ihtiyacı, gereken her alanda büyük bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Hızlı sanayileşme ve şehirleşme, su içerisinde toksik ağır metal seviyelerinin yükselmesine neden olmuştur. Madencilik, metalurji, demir-çelik, elektroliz, fotoğrafçılık gibi birçok sanayi dalında ağır metal içeren endüstriyel atıksular oluşmaktadır. Meydana gelen bu atıksuların kalitesi ve miktarı, endüstriyel faaliyetin türüne, kullanılan hammadelere, üretim prosesine göre değişiklik göstermektedir. Ağır metaller su içerisinde, serbest metal iyonları, bileşikler, organometalik kompleksler halinde ve elementel formlarda bulunabilirler. Bu maddeler suda çözünabilir, kolloidal bileşiklerle bağlantı kurabilir, partiküllerle birlikte bulunabilirler. Zararsız ürünlere dönüştürülebilen organik kirleticilerin aksine ağır metaller, daha pasif bir forma dönüştürülemez ya da zehirsizleştirilemezler. Ayrıca söz konusu endüstriyel faaliyetlerden üretilen atıksular sadece çevresel etkilere neden olmakta kalmayıp aynı zamanda insan sağlığı ve ekosistemi de tehdit etmektedir (Mara vd., 2003; Doble ve Kumar, 2005; Srinivas, 2008; Sharma ve Sanghi, 2012).

4.2. Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Geleneksel Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel atıksulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerden faydalanılmaktadır. İyon değişimi, çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, yükseltgenme/indirgenme, elektrodiyaliz, membran ayırma ve adsorpsiyon arıtımda yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin çoğu özellikle metal derişiminin düşük olduğu durumlarda (yaklaşık 1–100 mg L⁻¹) etkisiz kalabilmektedir. Yüksek maliyetleri de bir diğer dezavantajlarıdır. (Wang, 2003; Sharma ve Sanghi, 2012).

4.2.1. Çöktürme

Atıksularda ağır metaller, çözünmüş formdadır ve kendiliğinden katı duruma geçemezler, ayrıca bu atıksular nötr veya asidik pH değerine sahiptir. Çözünmüş yapıda olan ağır metaller demir sülfür, kalsiyum karbonat, sodyum karbonat, hidrojen sülfid, kalsiyum hidroksit gibi çözünürlüğü düşük olan kimyasallarla çöktürülerek katı metal bileşikleri elde edildiği gibi, suyun hidroksit iyon derişimi de ayarlanmış olur. Böylece ağır metaller çökeldikten sonra sudan kolaylıkla uzaklaştırılabilirler.

Atıksu içerisindeki ağır metal derişimin düşük olması katı metal çökeltilerin oluşma hızını yavaşlatması bu yöntemin verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle yöntem yüksek ağır metal derişimi içeren yüksek miktardaki suların arıtımında daha çok işe yaramaktadır. Ayrıca çok miktarda toksik çamur oluşumu, çamur atma maliyetinin artması, kabul edilebilir seviyede arıtım sağlayabilmesi için yüksek miktarda kimyasala ihtiyaç duyması gibi sıkıntılar bu yöntemin diğer dezavantajlarıdır (Yang, 2000; Yan, 2001; Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011; Sharma ve Sanghi, 2012).

4.2.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Bu işlemin temel prensibi koagülan olarak adlandırılan bir kimyasal pıhtılaştırıcı (demir, magnezyum tuzları) ilave ederek atıksu içerisinde askıda kalmış veya çözünmüş katıların, kolloidal parçacıklara dönüştürülmesidir. Flokülasyonda ise, kararsızlaştırılmış bu parçacıkların ortama yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerin ilavesi ile yumaklar halinde birleşerek çökmesini sağlayan süreçtir (Kadali, 2013; Mishra, 2014; Taşdemir ve Erdem, 2017).

Geliştirilmiş çamur çöktürme teknolojisi, susuzlaştırma özellikleri, bakteri inaktivasyon kabiliyeti, çamur stabilitesi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen bu yöntem atıksuyun tamamen arıtımını sağlayamaz ve başka yöntemlere ihtiyaç duyulur. Buna ek olarak yüksek miktarda çamur oluşumu ve kimyasal tüketiminin fazla olması gibi maliyeti arttırıcı dezavantajlara da sahiptir (Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011; Fu ve Wang, 2011; Purkayastha vd., 2014).

4.2.3. Yükseltgenme/indirgenme

Atıksu içerisine yükseltgeyici veya indirgeyici maddelerin ilavesiyle toksik olmayan ya da düşük toksik maddelere yükseltgenen/indirgenen katıların çökmesiyle gerçekleşen uzaklaştırma işlemidir. Kurşun, kadmiyum, krom, civa gibi ağır metallerin yükseltgenerek birlikte çöktürülmesi için potasyum ferrat (VI) kullanılarak etkili bir giderim gerçekleştirilebilir. Yine de bu yöntem tek başına etkili değildir ve daha etkili yöntemlerin uygulamasından önce atıksuda ön işlem olarak kullanılmaktadır (Sharma ve Sanghi, 2012).

4.2.4. İyon değişimi

Atıksudaki çözünmüş iyonik türlerin uzaklaştırılması için kullanılan kimyasal bir arıtma yöntemidir. Hem anyonik hem de katyonik kirleticilerin uzaklaştırılması iyon değiştirme işlemleri ile gerçekleştirilir (Harrison vd., 2001). İyon değiştirici reçineler, iyonları yapısında tutabilen gözeneklere sahiptir ve belirli iyonları değiş tokuş yapabilen polimer maddelerdir (Vemula, 2012). Değişim işlemi sırasında ağır metal iyonları,

reçinelerin iyon değişim yerlerinde bulunan katyonların yerine geçer (Yang, 2000). Çöktürmenin aksine iyon değişiminde çamur üretimi olmaz. Ayrıca sonuçların güvenilirliği, hızlı sonuç vermesi, küçük ve büyük tesislerde kullanım kolaylığı, birçok iyon değişim sisteminin mevcut olması gibi önemli avantajları vardır (Cheremisinoff, 2001; Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011).

Ancak iyon değiştirici reçineler pahalıdır. Bu nedenle, maliyeti düşürmek adına iyon değişim süreçleri genellikle temiz veya düşük derişimde ağır metal içeren atıksulara uygulanması halinde daha verimli olabilir (Niu, 2002). Ayrıca iyon değiştirme reçinelerini bozabilen maddelerin mevcut olması, askıdaki katıların uzaklaştırılması için ön arıtım işlemlerine ihtiyaç duyulması, uygun iyon değiştirme reçinelerinin tüm ağır metaller için mevcut olmaması bu durumda maliyetin yükselmesi bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlayan etkenlerden birkaçı olarak sıralanabilir (Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011; Vemula, 2012).

4.2.5. Membran prosesleri

Bu prosesler, sadece askıdaki katı ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında değil aynı zamanda ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin giderilmesinde de etkili yöntemlerdir. Ortamdan uzaklaştırılması istenen parçacıkların boyutlarına bağlı olarak, ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), reverse osmoz (RO), elektrodializ (ED) gibi çeşitli membran filtrasyon kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uygulanmasında yüksek maliyet, yetersiz seçicilik, yüksek reaktif gereksinimi ve enerji ihtiyacı sınırlayıcı etmenler olarak sıralanabilir (Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011; Mohee ve Mudhoo, 2012).

Ters osmoz, osmotik basınç üzerine kurulu bir ayırma yöntemidir. Gözenek boyutu 2 nanometreden (nm) küçük yarı geçirgen bir membranın bulunduğu ortamda düşük derişimli kirletici barındıran çözelti, yüksek derişimli çözeltiye doğru hareket ederek osmotik basıncı oluşturur. Ters osmozda, yüksek derişimli çözelti tarafına osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulanarak su moleküllerinin düşük derişimli çözelti tarafına geçmesi sağlanır ve suyun kirleticiden ayrılması gerçekteşir. Bu yöntemle ağır metaller gibi iyonik kirleticiler geniş derişim aralıklarında etkin bir şekilde uzaklaştırılırken aynı zamanda organik kirleticilerin giderimi de yüksek verimle

sağlanabilmektedir. Bu yöntemle petro kimyasallar, elektro kaplama, tekstil, kömür, kâğıt gibi geniş yelpazeye sahip endüstriyel faaliyetlerin atıksularında aktif bir şekilde arıtım sağlanmaktadır. (Gupta ve Ali, 2012; Vemula, 2012; Kadali, 2013).

Ultrafiltrasyon, gözenek boyutu (2–50 nm) ve molekül ağırlığına bağlı olarak askıdaki katıların, kolloidlerin, makromoleküllerin ve ağır metallerin giderilmesi için moleküler elek işlevi gören yarı geçirgen membranlarla uzaklaştırma yöntemidir. Bu membranlar su moleküllerin ve düşük molekül ağırlıklı çözünen maddelerin geçişine izin verir. Daha çok otomobil fabrikaları, elektro kaplama gibi yoğun ağır metal içeriğine sahip atıksuların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu işlemde kullanılan membranların ömrü, sıcaklık, pH ve kirlilikten etkilenebilir. Buna ek olarak, ters osmoza oranla daha düşük basınç ve daha az alana ihtiyaç duysada, bu yöntem de oldukça maliyetlidir (Cheremisinoff, 2001; Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011; Kadali, 2013).

Nanofiltrasyon ayırma mekanizması bakımından hem gözenek boyutu (2nm) hem de elektriksel etki (negatif yüzey grupları) parametrelerini içermesinden ötürü ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında bir yere sahiptir (Coman vd., 2013). İkincil kimyasallara gerek duymadan ağır metaller gibi iki değerlikli iyonların giderilmesi, birden fazla ağır metal içeren sulara uygulanabilirliği, düşük enerji ihtiyacı, kolay kullanım ve yüksek verimlilik gibi önemli avantajlar söz konusudur (Bilal vd., 2013; Maher vd., 2014).

Elektrodiyaliz, elektrik akımının etkisi altında katyon ve anyon değişim membranları aracılığıyla iyonların uzaklaştırılması işlemidir. Anot ve katot elektrotlarının arasına sabitlenmiş anyon ve katyon geçirgen membranların bulunduğu atıksu sisteminde, elektrot potansiyel farkı altında katyonlar katota, anyonlar anota doğru hareket ederler. Bu sırada katyon membran anyonların geçişini engellerken, anyon membran da katyonların geçişini engeller. Bu şekilde iyonlar komşu çözeltilerde yoğunlaşır ve elektrotlar arasındaki su arıtılmış olur. Az kimyasal ihtiyacı ve düşük atık oluşumu bu yöntemin avantajları arasındadır (Harrison vd., 2001; Gherasim vd., 2014).

4.2.6. Adsorpsiyon

Son zamanlarda, ağır metal içeren atıksuların giderilmesinde adsorpsiyon alternatif bir arıtım yöntemi haline gelmiştir. Temelde adsorpsiyon, fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle bir maddenin sıvı faz yüzeyinden katı faz yüzeyine transferi işlemidir (Antizar–Ladislao ve Sheikholeslami, 2011).

Adsorbat, yüzeyde tutunan sıvı veya gaz halindeki maddeleri tanımlarken; bu maddelerin bağlandığı katı, sıvı, doğal ya da yapay malzemelere adsorban (adsorbent) adı verilir (Hamutoğlu vd., 2012). Adsorban olarak kullanılacak maddenin bazı özellikleri (gözenek yapısı, yüzey alanı vb.) ve yüzey kimyası (fonksiyonel gruplar vb.) o maddenin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen temel parametrelerdir (Aguayo–Villarreal vd., 2017). Örnek olarak; adsorban yapısında oksijen, azot, kükürt, fosfor gibi verici atomları içeren reaktif fonksiyonel gruplar, atıksu içerisindeki ağır metal iyonları ile etkileşime girerek arıtımı gerçekleştirmiş olurlar (Kadali, 2013). Aktif karbon, silika jel, zeolit, kil mineralleri yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanları oluştururken aynı zamanda düşük maliyetli ve yüksek miktarda zenginlikleri ile tarımsal atıklardan (yosun, çam kozalağı, yer fıstığı kabuğu vb.) türetilmiş adsorbanlar da atıksuların arıtımında oldukça etkilidirler (Mehta vd., 2015).

Adsorpsiyon, düşük maliyeti, işlem basitliği, yüksek uzaklaştırma verimi, kolay kullanımı, oluşan çamurun en aza indirgenmesi, adsorbanın yenilenmesi, atıksu içerisindeki ağır metallerin geri kazanılması gibi kritik parametreler yönünden diğer yöntemlere göre oldukça avantajlı bir yöntemdir. Ayrıca düşük ağır metal derişimine sahip atıksuların arıtılmasında dahi yüksek giderim performansına sahiptir (Boudrahem vd., 2011; Uddin, 2017)

4.3. Arıtım Yöntemlerinde Biyoteknolojinin Rolü

Sanayileşmenin başlangıcından günümüze uzanan zaman diliminde, ağır metallerin yaygın kullanımı, yüksek seviyede ağır metal içeren atıksular meydana getirmiştir. Bozunmayan ve kaybolmayan özelliklerinden ötürü ağır metaller herhangi bir müdahale olmadan çevreye bırakıldıklarında ciddi ekolojik risklere neden olmaktadır (Kotrba vd., 2011).

Geleneksel arıtım yöntemleri genel olarak pahalı yöntemler olup, bu yöntemlerle ağır metaller gibi kirleticilerin gideriminde çoğu zaman yeterli verime ulaşamamaktadır. Ayrıca yüksek enerji ve reaktif ihtiyacı, toksik çamur üretimi gibi önemli dezavantajlar bu yöntemlerin yaygın kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle çevreye zarar vermeyen, temiz teknolojilere duyulan ihtiyaç hızla artmaktadır (Thirumavalavan vd., 2009; Kadali, 2013).

Genel bir tanım olarak biyoteknoloji, biyolojik sistem ve organizmaların endüstriyel süreçlere uygulanmasıdır. Biyoteknoloji son yıllarda adından söz ettirse de aslında Babillerin alkol üretmek için mikroorganizmaları fermantasyonda kullanması M.Ö 6000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır (Rana, 2014).

Endüstriyel atıksuların sadece arıtımı için değil aynı zamanda maliyet açısından kolaylık sağlayan, ağır metal kirliliğinin kontrolünü yapabilen, yüksek verimli sonuçlar verebilen, çevre dostu teknolojik arıtım yöntemleri potansiyel bir uygulama alanı haline gelmiştir. Biyosorpsiyon gibi biyoteknolojik arıtım yöntemleri bu anlamda umut vaat eden yöntemler olarak öne çıkmaktadır (Kotrba vd., 2011; Sharma ve Sanghi, 2012; Hayat vd., 2017).

5. BİYOSORPSİYON

Ağır metaller, modern yaşamı desteklemek için yaygın olarak kullanılmakta ve buna bağlı olarak çevrede istenmeyen seviyelere ulaşarak doğal dengeyi ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedirler. Ağır metal işleme proseslerinde metal kayıplarını en aza indirmek için etkili ve ekonomik yollara başvurmak, bu kirliliği önlemeye yönelik temel amaçlardan biridir. Yaygın bir potansiyel uygulama alanına sahip biyoteknolojik süreçler, son yıllarda maliyet açısından kolaylık sağlayarak metal kirliliğinin kontrolü ve uzaklaştırılmasında önemli alternatifler olarak dikkat çekmektedir. Bu biyoteknolojik yöntemlerden biri de biyosorpsiyondur (Kotrba vd., 2011; Sharma ve Sanghi, 2012).

Biyosorpsiyon, biyolojik materyaller ile kirletici özellik gösteren maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırması olarak tanımlanabilir (Volesky, 2007). Biyosorpsiyon işleminde, bir biyokütle olan katı faz (biyosorban), bir sıvı faz ve sorplanacak bir tür (sorbant) söz konusudur. Biyokütlenin kirletici türlerine olan ilgisinin temel rol oynadığı biyosorpsiyonda farklı mekanizmalarla bağlanmalar denge durumuna kadar devam eder (Gupta vd., 2015).

Biyolojik materyaller, ağır metal iyonlarını sulu çözeltilerden, iki şekilde ayırabilirler. Canlı hücreler için geçerli olan aktif sorpsiyon (biyobirikim) metabolizmaya bağlıdır ve bu süreçte ağır metallerin hücre içine taşınımı, depolanması söz konusu iken, pasif sorpsiyon (biyosorpsiyon) hücre metabolizmasından bağımsız, özellikle hücre duvarı bileşenlerinin işlevsel grupları ve kirletici arasındaki ilişki ile ilgili bir süreçtir (Liu ve Wang, 2009). Metabolik olarak inaktif hücrelerin yer aldığı biyosorpsiyon, canlı hücrelerin kullanıldığı biyoakümülyasyondan tamamen farklı olup, maliyetli bir büyüme ortamına ihtiyacı olmaması, hızlı ve tersinir bir süreç olması ve canlı hücrelerin fizyolojik kısıtlamalarından bağımsız olması gibi önemli avantajlara sahiptir (Farooq vd., 2010).

Mikroorganizmaların yapısal karmaşıklığı nedeniyle ağır metal iyonlarının hücre tarafından yakalanmasının birçok yolu olduğu düşünülebilir. Bu durum biyosorpsiyon mekanizmasının da anlaşılabilirliğini zorlaştırmaktadır (Sağ, 2001). Biyosorpsiyon sürecinde iyon değişimi, kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşumu, çökeltme ve

adsorpsiyon gibi çok sayıda mekanizma rol oynayabilmektedir. Bu mekanizmaların çözelti ortamına, biyokütle bileşimine, hücrenin yüzey özelliklerine bağlı olarak aynı anda değişen oranlarda gerçekleşmesi de mümkündür (Mohee ve Mudhoo, 2012).

Örneğin, *Rhizopus arrhizus* ile uranyum biyosorpsiyonuna yönelik yapılan bir çalışmada iyon değişim mekanizmasının etkili olduğu bildirilmiştir (Treen–Sears vd., 1984). *C. vulgaris* ve *Zoogloea ramigera* üzerine bakırın biyosorpsiyonunda, hücre duvarı bileşenleri ile metal iyonları arasındaki etkileşimde adsorpsiyon ve koordinasyonun rol oynadığı belirtilmiştir (Aksu vd., 1992). Scott ve Palmer (1990) bazı *Arthrobacter* ve *Pseudomonas* türleri tarafından sulu çözeltiden kadmiyum gideriminde, hücre yüzeyi üzerinde kadmiyumu çöktüren sistemlerin etkili olduğunu bildirmişlerdir (Scott ve Palmer, 1990). Tsezos ve Volesky (1982) *R. arrhizus* biyokütlesi ile Uranyum ve Toryum biyosorpsiyonu için üç mekanizma bildirmişlerdir. Bunlar hücre duvarı bileşeni kitin tarafından Uranyum ve Toryumun bağlanması, eş zamanda ve hızlı bir şekilde gerçekleşen fiziksel sorpsiyon ve mantar hücre duvarı yapısı içerisinde uranilhidroksitin çökmesi mekanizmalarıdır (Tsezos ve Volesky, 1982b; Tsezos ve Volesky, 1982a).

5.1. Biyosorpsiyonun Fonksiyonel Gruplarla İlişkisi

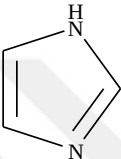
Mikrobiyal hücreler temel olarak prokaryotik (bakteri) ve ökaryotik (alg, mantar) olmak üzere iki hücre tipine sahiptir. Prokaryotik hücreler ökaryotiklere kıyasla çok daha basit ve küçük yapıda olup gerçek zar ayrımlı çekirdekleri mevcut değildir. Prokaryot ve ökaryot hücreler arasında farklılıklar olmasına rağmen her iki hücre tipi de biyokimyasal seviyede dört ana bileşen olan hücre duvarı, hücre zarı, sitoplazma, çekirdek alandan oluşmaktadır. Biyokütle ile metal arasındaki etkileşim hücredeki bileşenlere özellikle hücre yüzeyine ve hücre duvarının yapısına bağlıdır (Wang ve Chen, 2009). Farklı mikroorganizmalar arasında değişen bu hücre duvar bileşenlerinin analizi, biyosorbanların ağır metal giderim kapasitelerinin değerlendirilmesinde yardımcı olur (Ayangbenro ve Babalola, 2017).

Bakteri hücrelerinde peptidoglikan tabakası, teikoik asit, glikoprotein, lipopolisakkarit, lipoprotein, fosfolipid yapıları ağır metal iyonlarını bağlama işlemlerinde aktif rol oynarken, mantar veya alg hücre duvarlarında bu işlevi kitin, selüloz, aljinat,

glikan, mannan, protein ve ksilan gibi polisakkaritler yerine getirir. Hücre bileşenleri içerdikleri çeşitli fonksiyonel grupları sayesinde farklı biçimlerde ağır metal uzaklaştırma yetenekleri gösterebilir (Ayangbenro ve Babalola, 2017). Çizelge 5.1’de verilen karbonil, karboksil, hidroksil, fosfat, sülfidril, sülfonat, tiyoeter, amin, amit, imin, imidazol bu fonksiyonel gruplarından en önemlileri arasında sayılabilir (Wang ve Chen, 2009).

Çizelge 5.1. Biyokütlerdeki bileşenlerin içerdği fonksiyonel grupları (Talaro ve Talaro, 2002)

Fonksiyonel grubun formülü	İsimlendirilmesi	Bileşenlerin Sınıfı
$R-OH$	Hidroksil	Alkol, Karbohidrat
$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	Karboksil	Yağ asidi, protein, organik asitler
$R-C \begin{matrix} H \\ \\ -SH \\ \\ H \end{matrix}$	Sülfidril	Amino asit, protein
$R-C \begin{matrix} H \\ \\ -NH_2 \\ \\ H \end{matrix}$	Amin	Protein, nükleik asit
$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Karbonil (Bağlanma ucu)	Aldehit, polisakkarit
$R-C \begin{matrix} O \\ \\ -C- \\ \end{matrix}$	Karbonil (iç yapı)	Keton, polisakkarit
$R-O-P \begin{matrix} O \\ \\ -OH \\ \\ OH \end{matrix}$	Fosfat	DNA, RNA, ATP

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$	amit	Amino asit, protein
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	sülfonat	Sülfonik asit tuzu
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{R}_3 \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$	imin	Amino asit, protein
	imidazol	Amino asit, protein, enzim, nükleik asit
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$	tiyoeter	Amino asit, protein

Kurşun, kadmiyum ve bakırın *Aspergillus niger* ile biyosorpsiyonunda hücre duvarı içindeki çeşitli fonksiyonel grupların oynadığı roller araştırılmıştır. Biyokütledeki karboksil, amin ve fosfat gruplarına sırasıyla kimyasal modifikasyon uygulanmış, sonuçlar infrared spektroskopi ile incelenmiştir. Karboksil ve amin gruplarının bu metallerin biyosorpsiyonunda önemli bir role sahip olduğunu, fosfat gruplarının ise çok önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca kurşun ve kadmiyumun biyokütle yüzeyinde bulunan Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ iyonları ile yer değiştirmesinden, bu sürecin iyon değişim mekanizması içerdiği sonucuna varılmıştır (Kapoor ve Viraraghavan, 1997). *S. cerevisiae* hücre duvarı bileşenlerinden amino, karboksil ve hidroksil gruplarının bloke edilmesinin bakır giderim kapasitesini düşürdüğü ve bu grupların bakır iyonlarının bağlanmasında rol oynadığı da bir başka çalışmada bildirilmiştir (Brady ve Duncan, 1994). *A. niger*, *Penicillium chrysogenum* ve *Mucor miehe* üzerinde uranil biyosorpsiyonu için amin ve amit gruplarının rolü biyokütlenin infrared spektrumu ile ortaya konmuştur (Guibal vd., 1995). Tobin vd. (1990). *R. arrhizus* biyokütlesinin karboksil ve fosfat gruplarının önemli

metal bağlama potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca metal gideriminde iyon değişiminin temel mekanizma olduğunu öne sürmüşlerdir (Tobin vd., 1990).

5.2. Biyokütle Türleri

Tüm biyolojik kökenli malzemelerin, ağır metaller ve diğer kirleticilere yoğun ilgisi olmasından dolayı biyosorpsiyon amacı ile kullanılmak istenen biyokütle çeşitleri oldukça geniş bir yelpazede bulunur. Dolayısıyla bu kadar geniş ölçeğe sahip biyokütlelerin hepsi farklı biyosorptif yeteneklere sahiptir ve bu durum her biyokütle türüne göre önemli değişiklikler sergilemektedir (Ayangbenro ve Babalola, 2017). Biyosorpsiyonda kullanılacak potansiyel biyokütleler arasında, doğal atıklar (bitki kalıntıları, ağaç kabuğu, yabani ot), düşük masrafla temin edilebilen endüstriyel atıklar (fermantasyon ve gıda atıkları, aktif çamur), büyük miktarlarda kolayca elde edilebilen organizmalar (bakteri, alg, mantar) ve diğerleri (meyve sebze atıkları, buğday kepeği, şeker pancarı posası, soya kabukları vb.) yer almaktadır (Fomina ve Gadd, 2014).

Bu geniş biyosorban yelpazesinde bakteriyel biyokütleler, çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için etkili ve potansiyel bir biyokütle sınıfını temsil eder. Diğer biyomalzemelerle karşılaştırıldığında bakteriyel biyokütleler üstün biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat, mikrobiyal biyokütlenin tekrar kullanılmasında yaşanan zorluklar ve zayıf seçicilik gerçek şartlar altında uygulamayı engelleyici niteliktedir (Kotrba vd., 2011). Hücre yüzeyi farklı tür proteinleri ve birçok fonksiyonel grubu içinde barındıran bakteriler, gram pozitif ve gram negatif bakteriler olmak üzere iki hücre tipine sahiptir ve aralarında önemli derecede farklılıklar bulunmaktadır (Pacheco vd., 2011). Teikoik asit peptidoglikan tabakası daha kalın olan gram pozitif bakterilerde önemli bağlama alanlarını oluştururken, gram negatif bakterilerin peptidoglikan tabakası daha ince yapıda olup fosfolipid ve moleküler elek görevi yapan lipopolisakkarit gibi anyonik yapılar hücre duvarının metal bağlama yeteneğine sahip önemli bileşenleridir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

Algler ise eski zamanlardan bu yana en çok gıda endüstrisinde kullanılmış olup aynı zamanda kozmetik, ilaç, cam imalatı gibi sanayi dallarında da aktif bir role sahiptir. Algler büyük ölçeklerde büyümeleri, kolay kullanımları ve düşük maliyetli üretimleri gibi özellikleri ile yüksek kirletici giderim yeteneklerini ve sınırsız çeşitliliklerinden ötürü son yıllarda potansiyel biyokütle kaynakları olarak dikkat çekmektedir (Kotrba vd., 2011; Pacheco vd., 2011). Algal hücre duvarı yapısında bulunan, polisakkarit, mannan, ksilan, aljinat ve kitin bileşenleri amin, hidroksil, imidazol, fosfat, sülfat gibi fonksiyonel gruplar sayesinde önemli metal giderim potansiyeli oluştururlar (Wase ve Forster, 2002).

Doğal, tarımsal veya endüstriyel atıkların biyokütle olarak kullanılması ise oldukça dikkat çekici bir diğer konudur. Ekonomik oluşları, çevresel duyarlılıkları, mevcut bollukları, yenilenebilir doğaları ve kimyasal bileşimlerinin etkinlikleri gibi özellikleri sayesinde sudaki kirleticilerin iyileştirilmesi için bu malzemeler uygun alternatifler haline gelmiştir (Romero–Cano vd., 2016). Örneğin, dünyada en çok tüketilen meyvelerden biri olan muzun kabuğundan tonlarca atık her gün oluşmaktadır. Biyosorpsiyon süreçlerinde kritik role sahip olduğu kanıtlanmış karboksil, hidroksil, amit grupları kabuğu yüzeyinde mevcut olduğu için bu atık biyokütle, metal giderme konusunda alternatif ve ucuz bir biyokütle olarak kullanılabilir (Liu vd., 2012).

Çeşitli ağır metallerin biyosorpsiyonuna yönelik oldukça geniş biyokütle yelpazesi arasından seçilmiş bazı örnekler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı tür biyokütlelerle ağır metal biyosorpsiyonu çalışmalarından bazı örnekler

Biyokütle türü	Ağır metal	Biyokütle ismi	Kaynak
Bakteriyal	Pb ²⁺	<i>Bacillus sp.</i>	Tunali vd., 2006b
	Cd ²⁺ , Ni ²⁺	<i>Bacillus laterosporus</i>	Kulkarni vd., 2014
	Ni ²⁺	<i>Lysinibacillus sp.</i>	Prithviraj vd., 2014
	Cr ⁶⁺	<i>Nostoc muscorum</i>	Gupta ve Rastogi, 2008
	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	<i>Pseudoalteromonas sp.</i>	Jiang vd., 2017
	Cr ⁶⁺	<i>Arthrobacter viscosus</i>	Hlihor vd., 2017
	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	<i>Pseudomonas sp.</i>	Huang ve Liu, 2013
	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	<i>Enterobacter sp.</i>	Lu vd., 2006
Algal	Pb ²⁺	<i>Fucus vesiculosus</i>	Holan ve Volesky, 1995
	Ni ²⁺	<i>Pelvetia canaliculata</i>	Bhatnagar vd., 2012
	Cu ²⁺	<i>Ulothrix zonata</i>	Nuhoglu vd., 2002
	Cu ²⁺	<i>Sargassum wightii</i>	Vijayaraghavan ve Prabu, 2006
	Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	<i>Sargassum oligocystum</i>	Delshab vd., 2016
	Cd ²⁺	<i>Ceramium virgatum</i>	Sarı ve Tuzen, 2008
	Ni ²⁺	<i>C. vulgaris</i>	Aksu, 2002
	Zn ²⁺ , Cd ²⁺	<i>Macrocystis pyrifera</i>	Cazón vd., 2012
Fungal	Pb ²⁺	<i>Aspergillus flavus</i>	Akar ve Tunali, 2006
	Cr ⁶⁺	<i>R. arrhizus</i>	Aksu ve Balibek, 2007
	Pb ²⁺	<i>P. chrysogenum</i>	Skowronski vd., 2001
	Pb ²⁺ Cu ²⁺	<i>A. flavus</i>	Akar ve Tunali, 2006)
	Cd ²⁺	<i>S. cerevisiae</i>	Volesky vd., 1993
	Tl ⁺	<i>A. niger</i>	John Peter ve Viraraghavan, 2008
	Zn ²⁺	<i>Botrytis cinerea</i>	Tunali ve Akar, 2006
	Cd ²⁺	<i>Thamnidium elegans</i>	Çelik vd., 2017
Diğer	Cd ²⁺	Yeni dünya yaprakları	Awwad ve Salem, 2014
	Pb ²⁺	Şeker pancarı küspesi	Ngah ve Hanafiah, 2008
	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	Zeytin çekirdeği	Blázquez vd., 2009
	Mn ²⁺ Zn ²⁺	Yengeç kabuğu	Vijayaraghavan vd., 2011

	Co ²⁺	Ayçiçeği	Oguz ve Ersoy, 2014
	Ni ²⁺	Arpa samanı	Thevannan vd., 2010
	Pb ²⁺	Kavun çekirdeği	Tunali Akar vd., 2012

5.3. Ağır Metal Gideriminde Fungal Biyokütleler

Biyosorpsiyon işleminde kullanılacak olan biyokütle tipi için tedarik ve hazırlama maliyeti, sürecin genel ekonomisini belirlemede önemli faktörlerdir (Wase ve Forster, 2002). Mantarlar, basit fermantasyon teknikleri ve düşük maliyetli olarak kolaylıkla yetiştirilebilirler, yüksek miktarlarda biyokütle oluşturabilirler ve genetik ve morfolojik olarak değiştirilmeye müsaittirler. Ayrıca temel endüstriyel fermantasyon süreçlerinin yan ürünü olarak oldukça büyük miktarlarda ucuza ve kolayca temin edilebilir. Örneğin; *A. niger* (sitrik asit üretiminden kaynaklanan atık) ve *S. cerevisiae* (bira sanayi atığı) gibi birçok fungal biyokütle yiyecek ve içecek endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerden elde edilebilirler. Dolayısıyla fungal biyosorpsiyon, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için ekonomik bir süreci temsil eder (Kapoor ve Viraraghavan, 1995; Wang ve Chen, 2009; Dhankhar ve Hooda, 2011).

Fungal hücre duvarları, ağırlıklı olarak kitin, glukan, mannan ve proteinlerden oluştuğu gibi aynı zamanda polisakkarit, lipit, pigment (örneğin, melanin) içeren karmaşık makromoleküllere sahip olabilir. Bu yapısal bileşen çeşitliliği, birçok fonksiyonel grubun (amin, imidazol, fosfat, sülfat, sülfidril, hidroksil vb.) ağır metal iyonlarını değişen derecelerde bağlanmasını sağlar. Özellikle kitin, fungal hücre duvarlarının çok önemli yapısal bileşenidir ve ağır metal gideriminde oldukça etkilidir (Gadd, 2009; Dhankhar ve Hooda, 2011).

5.3.1. *Phlebia gigantea* ve özellikleri

Beyaz çürükçül mantarlar, son derece inatçı doğal polimer olan lignini indirgeyebilen ve ciddi çevresel koşullara dahi uyum sağlayabilen mikroorganizmalardır. *Phlebia gigantea* beyaz çürükçül bir mantar çeşidi olup, kozalak kütüklerinde yaygın görülen bir türdür. Hızlı büyümesi, üretken aseksüel spor üretmesi, ağaçlara zarar veren

mantar türlerini kontrol altına alabilmesi gibi özelliklerinden ötürü ilgili biyoprosesler için iyi bir adaydır.

P. gigantea, ormancılıkta kimyasal madde kullanımının kaldırılması adına biyokontrol ajanı olarak kozalaklılarda kök çürüklüğüne sebep olan *Heterobasidion annosum* patojenine karşı kullanılmış ve %95–100 oranında bu patojeni azalttığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak *P. gigantea*, biyoremediasyon, kâğıt, tekstil gibi endüstriyel faaliyetlerdeki biyoteknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır (Niranjane vd., 2007; Campoy vd., 2009; Terhonen vd., 2013).

5.4. Biyosorpsiyon Süreçlerinde İmmobilize Biyokütleler

Serbest mikrobiyal hücrelerin genel olarak düşük mekanik kararlılıkları, sulu ortamdan ayrılma zorlukları, sulu ortamda muhtemel şişmeleri, yeniden kullanım yetersizlikleri, yüksek basınçta parçalanabilme gibi dezavantajları bunlarla yapılacak biyosorpsiyon uygulamalarında sorun teşkil etmektedir. İmmobilize hücre sistemlerinin kullanımı ile bu tip sorunların önüne geçilebilmektedir. Biyosorpsiyonun endüstriyel ölçekte kullanımını sağlayabilmek için uygun immobilizasyon tekniğini kullanmak önemlidir. İmmobilize biyokütleler, yeniden kullanılabilirlikleri, yüksek giderim kapasiteleri, sürekli akış sistemlerinde minimum tıkanma gibi önemli ve pratik uygulamaların önünü açan avantajlar sunmaktadır (Liu ve Wang, 2009; Wang ve Chen, 2009).

Ana hatlarıyla aktif immobilizasyon ve pasif immobilizasyon olmak üzere iki tür hücre immobilizasyonu vardır. Mikroorganizmayı çevreleyen bir ortamda hücrenin katı bir matrikse hapsedildiği tuzaklama teknikleri kullanılan en yaygın yöntemdir. Aktif immobilizasyonda mikroorganizmanın aktivitesi azalabilir. Bu yüzden her mikrobiyal kütle için immobilizasyon optimize edilmelidir. Bu yöntemde genel olarak hidrojeller (aljinat, karragenon, kitosan), termojeller (agar, agaroz, selüloz) ve sentetik polimerler (poliakrilamid, polivinil, poliüretan) kullanılan matriks çeşitlerinden bazılarıdır. Sentetik polimer malzemeler ile ilgili toksisite sorunlarından ötürü diğer malzemeler daha çok tercih edilmektedir (Guisan, 2013).

Pasif immobilizasyonda mikroorganizmalar katı bir destek yüzeyine yapışırlar. Destek maddesi için poliüretan köpük, naylon sünger, paslanmaz çelik sünger gibi sentetik malzemelerin kullanımının yanı sıra doğal malzemeler de oldukça dikkat çekmektedir. Doğal malzemeler ile pasif immobilizasyon atık yönetimi açısından çevre dostu bir alternatif olarak sentetik malzemelere kıyasla avantajlıdır (Rodríguez Couto vd., 2004; Rodríguez Couto, 2009).

Çizelge 5.3’de immobilize formda fungal biyokütleler ile çeşitli ağır metallerin biyosorpsiyonuna örnekler verilmiştir.

Çizelge 5.3. Farklı destek malzemeleri ile immobilize edilmiş fungal biyokütleler ile ağır metal giderim çalışmaları

	İmmobilizasyon desteği	Mikroorganizma	Ağır metal	Referans
Aktif immobilizasyon	Ca-aljinat	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Pb ²⁺ , Zn ²⁺	Yakup Arica vd., 2003
	Na-aljinat	<i>Pycnoporus sanguineus</i>	Pb ²⁺	Yus Azila vd., 2008
	Kitosan	<i>R. arrhizus</i>	Pb ²⁺	Lang vd., 2013
	Karboksimetilselüloz (CMC)	<i>Lentinus sajor-caju</i>	Cr ⁶⁺	Arica ve Bayramoğlu, 2005
	Poliakrilnitril	<i>P. chrysogenum</i>	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Zouboulis vd., 2003
	Polisülfon	<i>Mucor rouxii</i> <i>A. niger</i>	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	Yan ve Viraraghavan, 2001 Kapoor ve Viraraghavan, 1998
	Polivinil alkol	<i>A. niger</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺	Tsekova vd., 2010
	3-metoksipropilakrilamid P(MPA-co-AMPS)	<i>T. elegans</i>	Cd ²⁺	Çelik vd., 2017
Pasif	Kabak lifi	<i>P. chrysosporium</i> <i>P. simplicissimum</i>	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Iqbal ve Edyvean, 2004 Li vd., 2008
	Papaya odunu	<i>P. chrysosporium</i>	Ni ²⁺	Iqbal ve Saeed, 2007
	Balkabağı	<i>A. niger</i>	Zn ²⁺	Muzaffar vd., 2016

	Kil	<i>Trametes versicolor</i>	Cu^{2+}	Akar vd., 2009a
	Kozalak	<i>S. cerevisiae</i>	Pb^{2+}	Çabuk vd., 2007

5.5. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerin analizinin yapılması, biyokütlenin biyosorpsiyon potansiyelinin değerlendirilmesi için önemlidir. Kullanılacak biyokütlenin türü, miktarı, tanecik boyutu, kirleticinin başlangıç derişimi, pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve karıştırma hızı gibi fizikokimyasal parametreler bunlar arasında sayılabilir.

pH: Çözeltideki biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri olan pH, kirleticilerin çözeltideki kimyasını, biyokütledeki fonksiyonel grupların aktivitesini ve çözeltide birlikte bulunan iyonlar ile rekabeti etkileyebilmektedir (Fomina ve Gadd, 2014). Düşük çözelti pH'sı, hücre yüzeyi yükünü negatiften pozitif çevirir ve pozitif yüklü ağır metal iyonlarının biyokütle yüzeyine yaklaşmasını engeller. Ayrıca çok yüksek pH değerleri metal iyonlarının çözünürlüğünü düşürebilir ve metal komplekslerinin oluşması ile çökelmeye yol açarak biyosorpsiyon sürecini zorlaştırabilir (Liu ve Wang, 2009). Yapılan araştırmalar, fungal biyokütle ile ağır metal giderimi için optimum pH değerlerinin genellikle 5–7 aralığında olduğunu bildirmektedir (Subbaiah vd., 2011).

Sıcaklık: Metal iyonları ile biyokütle arasındaki etkileşime sınırlı derecede etki gösterebilmektedir. Sıcaklık yükselmesi, biyokütlenin yüzey aktivitesi ve kinetik enerjisinin artışına sebep olup ağır metallerin uzaklaştırılmasında olumlu yönde etki gösterebildiği gibi aynı zamanda biyokütlenin fiziki yapısına zarar vererek bu etkiyi olumsuz yöne kaydırabilir. Bir başka deyişle biyosorpsiyon süreci endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşebilir (Fomina ve Gadd, 2014).

Ağır metal başlangıç derişimi: Belirli miktardaki biyokütle kullanılarak, metal iyonlarının derişiminde artışın sağlanması, metal iyonlarının sulu fazdan biyokütle yüzeyine taşınması için daha büyük bir itici güce neden olur. Böylece metal iyonları ve aktif bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşim imkânı artarak doyumluğa kadar biyosorpsiyon verimini yükseltecek etki söz konusu olur (Morosanu vd., 2017).

Biyokütle miktarı ve parçacık boyutu: Belirli derişimdeki metal iyonlarını uzaklaştırmak için biyokütle miktarı arttıkça süreçteki mevcut aktif bağlanma alanlarının sayısı da artacağından biyosorpsiyon veriminde artış beklenir (Yuvaraja vd., 2014). Kullanılan biyokütlenin tanecik boyutu küçüldükçe daha verimli biyosorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu durum metal iyonları için daha fazla bağlanma alanı sağlayan toplam yüzey alanındaki artış ile ilgilidir (Nadeem vd., 2008b).

İyonik şiddet: Metal iyonları ile ortamdaki diğer iyonlar biyokütle üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlanmak için rekabet edeceklerinden artan iyonik şiddet ile biyosorpsiyon kapasitesi azalır. Örneğin, birçok atık suda sodyum genellikle yüksek derişimdedir ve ağır metal iyonlarının sorpsiyonuna azaltıcı etkide bulunur (Liu ve Wang, 2009).

Karıştırma hızı: Çözeltinin karıştırılma hızı arttıkça metal iyonları ile biyokütle bağlanma alanları arasında temas kolaylaşmakta ve metal iyonları etkili bir şekilde bağlanmaktadır (Bai R ve Abraham, 2001).

5.6. Biyosorpsiyonda Matematiksel Modellemeler

Sorpsiyon işlemi, sorbana bağlanan metal iyonları ile çözelti fazında kalan metal iyonları arasında denge sağlanıncaya kadar devam ettiği için sonuçların niceliksel tanımlanmasında kullanılacak matematiksel modellemeler sorpsiyon dengesinin analiz edilmesini sağlar. Adsorpsiyon dengesinin analizi ile bir sorbanın endüstriyel ölçekte kullanılabilirliği ve sorpsiyon kapasitesi öngörülebilir. Biyosorpsiyon işleminin de bir çeşit adsorpsiyon olmasından ötürü bu matematiksel modellemeler biyosorpsiyonda da kullanılmaktadır (Dhankhar ve Hooda, 2011).

5.6.1. İzoterm modellemeleri

Biyosorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bir birim ağırlığa sahip biyokütle tarafından sorbe edilen ve sorpsiyon ortamında kalan kirletici miktarı arasındaki ilişkinin

grafiksel gösterimidir. İzoterm analizi sıvı ve katı fazlar arasındaki sorbe edilebilir çözünen maddenin dağılımı hakkında bilgi verir (Ng vd., 2002).

5.6.1.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, katı ve sıvı fazlar arasındaki biyosorbatın denge dağılımını temsil eder. Sıvı bir çözeltiden kirleticilerin giderilmesinin tek tabakalı sorpsiyon ile gerçekleştiğini bildiren bu model aşağıdaki kabullere dayanır. (1) Sorpsiyon biyokütle üzerinde belirli homojen bölgelerde gerçekleşir. (2) Kirletici bir alanda varsa o bölgede daha fazla sorpsiyon gerçekleşmez. (3) Sorpsiyon enerjisi sabittir. (4) Moleküller arası çekim kuvvetlerinin mesafe ile hızla düştüğüne inanılır. (5) Tüm bağlanma alanları özdeş ve enerji olarak eşdeğerdir. (6) Sorbanın kirletici için sınırlı kapasitesi vardır. (7) Sorban yapısal olarak homojendir. (8) Komşu bağlanma alanlarında sorpsiyonu gerçekleştirmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur. Langmuir bu varsayımlara dayanarak aşağıdaki denklemi oluşturmuştur (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{mak} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.1)$$

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

Burada;

q_e : Birim sorban üzerine dengede biyosorplanan madde miktarını (mol g^{-1}),

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

C_e : Çözeltide kalan maddenin denge derişimini (mol L^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) ifade etmektedir.

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan bir sabit olan denge parametresi R_L ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.3)$$

Burada C_0 biyosorplanan maddenin başlangıç derişimini (mol L^{-1}) göstermektedir. Bu eşitlikten elde edilen $R_L > 1$ ise istemsiz, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise istemli, $R_L = 0$ ise tersinmez biyosorpsiyon özellikleri olduğu sonucuna varılabilir (Weber ve Chakravorti, 1974).

5.6.1.2. Freundlich izoterm modeli

Sorplanan moleküller arasındaki etkileşim ile çok katmanlı heterojen yüzeylerde gerçekleşen sorpsiyonun tanımlanması için kullanılan Freundlich izoterm modeli Eşitlik 5.4. ile ifade edilir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4 doğrusal bir biçimde yeniden düzenlendiğinde:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.5)$$

Burada K_F (L g^{-1}) ve n (birimsiz) Freundlich izoterm sabitleridir. $\ln K_F$ biyokütle kapasitesinin bir ölçüsüdür ve n grafikte eğimi ifade etmektedir. Eğer $n=1$ ise biyosorpsiyon doğrusaldır. Bu biyosorpsiyon alanlarının enerji bakımından homojen olması ve biyosorbe edilen türler arasında herhangi bir etkileşim olmaması anlamına gelir. Biyosorpsiyon yoğunluğu veya yüzey heterojenliği, n değeri 0'a yaklaştıkça artmaktadır (Freundlich, 1906)

5.6.1.3. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli

Heterojen bir yüzeyde sorbat ve sorban arasındaki etkileşimin kimyasal veya fiziksel doğası ile ilgili bilgi veren ortalama sorpsiyon enerjisini (E) belirlemek için kullanılan bu modelin eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.6)$$

Burada;

β : Sorbatın 1 mol başına sorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$),

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1}),

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

Polanyi potansiyeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5.7)$$

Formüldeki R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ideal gaz sabitini, T (K) mutlak sıcaklığı tanımlar. Denklem (5.8) kullanılarak sorbat molekülü başına gerçekleşen sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (J mol^{-1}) hesaplanabilmektedir.

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

Hesaplanan sorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E), sürecin fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. Eğer E değerinin 8 ile 16 kJ mol^{-1} arasında olması sorpsiyonun kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiğini, bu değer 8 kJ mol^{-1} 'den küçük olması ise süreçte fiziksel sorpsiyonun rol oynadığını göstermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

5.6.2. Kinetik modellemeleri

Kinetik çalışmalar, sorbanın kirletici giderim hızı ve sorpsiyon etkinliği hakkında fikir vermektedir. Sorpsiyon mekanizması, sorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve

ayrıca kirleticinin sorbana transferi işlemine bağlıdır (Kumar vd., 2014). Sorpsiyon derecesi sadece başlangıç ve son denge durumlarına bağlıyken sorpsiyon hızı, başlangıçtan son adıma giden yola bağlıdır. Dolayısıyla sorpsiyon kinetiğini düzgün bir şekilde anlamak için, işlem sırasında meydana gelen her adım için doğru denklemlerin elde edilmesi ve sorpsiyon hızını sınırlayan basamak veya basamakların tanımlanıp incelenmesi gerekir. Sorpsiyon hızını ifade edebilmek adına, Lagergren'in yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli yaygın olarak kullanılmaktadır (Lodeiro vd., 2007).

5.6.2.1. Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli

Çözeltilerin derişimine ve sorbanın sorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik süreçleri ayırt etmek için kullanılan modeldir. Bir biyosorpsiyon sisteminde, etkili bağlayıcı bölgelerin sayısı ile sorpsiyon hızının orantılı olduğunu ifade etmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e k_1 t \quad (5.9)$$

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 zamanda biyosorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) göstermektedir (Lagergren, 1898).

Lagergren'in yalancı-birinci-derece kinetik modeli birçok kinetik çalışmasına uygulanmaktadır. Genel olarak temas süresinin tamamına uyum sağlamaz ancak sorpsiyon işleminin başlangıç periyodu boyunca geçerlidir (Febrianto vd., 2009).

5.6.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli, hız belirleyici basamağın, sorban ile sorbat arasındaki değerlik elektronların paylaşımı veya alışverişi sonucunda oluşan kuvvetlerin kimyasal sorpsiyon olduğunu ifade eder. Bu modeli kullanmanın avantajı,

denge sorpsiyon kapasitesinin modelden hesaplanabilmesidir. Buna ek olarak ilk sorpsiyon hızı da modelden elde edilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (5.10)$$

Burada;

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

q_2 : Maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

5.6.2.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli, sorpsiyon işleminin film difüzyonu, gözenek difüzyonu, yüzey difüzyonu ve biyokütle gözenek yüzeyindeki sorpsiyon adımlarından biriyle veya bunların kombinasyonu ile oluştuğu varsayımına dayanır.

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5.11)$$

Burada, $t^{\frac{1}{2}}$, yarılanma süresini ($\text{dk}^{1/2}$), k_p , tanecik içi difüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$) göstermektedir. q_t 'nin $t^{\frac{1}{2}}$ ye göre grafiği çizildiğinde k_p eğim, C kesim noktası olur ve orjinden geçen düz bir çizgi olması difüzyonun hız belirleyici olduğunu ifade eder. Burada, kesim değerleri, sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi verir, başka bir deyişle kesim değeri ne kadar çoksa sınır tabakası o kadar büyüktür. Ayrıca kirleticinin sorbanın iç kısmına yayılması ve bu sürecin, zaman (t) yerine zamanın kareköküne bağlı olduğunu varsaymaktadır (Weber ve Morris, 1963; Asuquo ve Martin, 2016).

5.6.3. Biyosorpsiyonda termodinamik

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), sorpsiyon sürecinin kendiliğinden olma derecesini gösterir ve büyük negatif değerler, istemli sorpsiyonu yansıtır. Termodinamik yasaya göre, biyosorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (5.12)$$

Burada K_L , Langmuir izoterminden hesaplanan denge sabitini, T mutlak sıcaklığı (K), R gaz sabitini ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimiyle (ΔS°) ilişkisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5.13)$$

Denklem 5.13, 5.12' ye eşitlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln K_L = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.14)$$

ΔG° , ΔH° , ΔS° sorpsiyonun termodinamiği hakkında bilgi vermektedir. Pozitif ΔH° değeri sorpsiyonun endotermik doğasını gösterirken, negatif ΔH° değeri sorpsiyonun ekzotermik nitelikte olduğunu göstermektedir. Düşük ΔS° biyosorpsiyon sırasında düzensizlik üzerine kayda değer bir değişiklik olmadığını gösterirken, yüksek ΔS° değeri biyosorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin arttığını ifade etmektedir (Liu ve Wang, 2009).

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

6.1. Pasif İmmobilize Biyosorbanın Hazırlanması

Pasif immobilizasyonda destek materyali olarak kullanılacak muz kabukları birkaç kez saf su ile yıkanıp 24 saat etüvde 60°C'de kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan muz kabukları laboratuvar değirmeni (IKA A11) ile öğütülerek 212 µm gözenekli elekten geçirilip immobilizasyon işlemine uygun duruma getirilmiştir.

P. gigantea (ATCC 42038) kültürü, Potato Dekstroz Agar (PDA) yatkı besiyerinde +4°C'de saklanmış olup 26°C'de 7 gün inkübe edilen kültür, sıvı besiyerine aşılarmaya hazır hale getirilmiştir. *P. gigantea*'nın büyümesini sağlayacak sıvı besiyeri bileşenlerini, Glukoz (20.0 g), Pepton (5.0 g), KH₂PO₄ (1.0 g), MgSO₄·7H₂O (0.5 g), Yeast Ekstrat (2.0 g) ve Distile su (1L) oluşturmaktadır (Campoy vd., 2009). Hazırlanan sıvı besiyerinin pH değeri 0,1 mol L⁻¹ HCl kullanılarak 5,5'e ayarlanmıştır. İçerisine besiyerinden 100'er mL konulan 250 mL'lik erlenlere muz kabuğundan hazırlanan 1'er g biyokütle eklendikten sonra besiyerleri otoklavda 121°C'de 20 dakika sterilize edilmiştir.

Aşılarmaya hazır hale getirilen *P. gigantea* kültürüne 10 mL steril saf su eklenerek misellerin suya geçmesi sağlanarak bir spor süspansiyon elde edilmiş ve bunun steril sıvı besiyerlerine eşit miktarlarda dağıtımı yapılarak çalkalamalı etüvde 26°C'de 7 gün gün sürecekle inkübasyon başlatılmıştır. Aynı aşılama, immobilizasyon destek materyalinin bulunmadığı ortam için de gerçekleştirilmiş ve böylece serbest formda biyosorban da hazırlanmıştır. İnkübasyon süreçleri sonunda immobilize ve serbest biyokütle vakumla süzülerek sıvı besiyeri ortamından uzaklaştırılmış, birkaç kez saf su ile yıkanarak 60°C'de 24 saat etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulmuş biyoküteller öğütülerek 212 µm gözenekli elekten geçirilmiş ve deneysel işlemlerde kullanılmak üzere kapaklı cam şişelerde muhafaza edilmiştir.

6.2. Reaktif ve Çözeltiler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Pb^{2+} içerikli metal çözeltilerinin hazırlanması için $Pb(NO_3)_2$ tuzu kullanılmıştır. Bu metal tuzundan $1,0 \text{ g L}^{-1}$ 'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda kullanılan diğer derişimlerdeki kurşun çözeltilerinin hazırlanması için bu stok çözelti kullanılmıştır. Çözelti pH değerleri 0,1 N HCl ya da 0,1 N NaOH çözeltileri yardımıyla istenilen değerlere ayarlanmıştır.

6.3. Kesikli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu Çalışmaları

Kesikli sistemde kurşun biyosorpsiyonu çalışmaları, çoklu manyetik karıştırıcı üzerinde $200 \text{ devir dk}^{-1}$ karıştırma hızında, kurşun çözeltisine belirli miktarda biyokütlenin belli sürelerde muamelesi ile gerçekleştirilmiştir.

Çözeltinin başlangıç pH'sı, biyokütle miktarı, başlangıç kurşun iyonu derişimi, sıcaklık ve süre gibi parametreler incelenerek biyosorpsiyon için en uygun koşullar belirlenmiştir. Başlangıç kurşun çözeltisinin pH'sı 1,0–5,5 aralığında değiştirilerek biyosorpsiyonun gerçekleşmesinde en elverişli pH değeri bulunmuştur. Biyokütle miktarının kurşun biyosorpsiyonunda etkisini incelemek için en uygun çözelti pH'sında $0,4\text{--}10 \text{ g L}^{-1}$ aralığında biyokütle miktarlarıyla çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda ($20, 30, 40 \text{ }^\circ\text{C}$) kurşun biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisinin olup olmadığı incelenmiş, bu sıcaklıklarda $5\text{--}90 \text{ dk}$ aralığındaki sürelerde çalışmalar yapılmış ve biyosorpsiyonun denge süresi belirlenmiştir. Biyosorpsiyona başlangıç metal derişiminin etkisi ise belirlenen en uygun koşullarda kurşun çözeltilerinin derişimleri $25\text{--}500 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı miktarlardaki KNO_3 tuzu içeren kurşun çözeltilerinde iyonik şiddetin biyosorpsiyona etkisinin derecesi saptanmıştır.

Biyosorpsiyon işlemi sonrasında biyosorpsiyon karışımı $4500 \text{ devir dk}^{-1}$ hızda 10 dk santrifüjlenerek biyokütle ayrılmış, kalan çözeltideki kurşun derişimi ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer Aanalyst 400) ile tayin edilmiştir.

6.4. Sürekli Sistemde Kurşun Biyosorpsiyonu Çalışmaları

Sürekli sistemde kurşun biyosorpsiyonu çalışmaları, 25°C’de 13 mm iç çapa sahip silindirik kolonlar ile akış yönü aşağı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İmmobilize biyokütle, kolonlar içerisine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra kurşun çözeltisi çok kanallı peristaltik pompa yardımıyla (Ismatec ecoline) kolonlara gönderilmiş ve sürekli sistem optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında 0,1 g L⁻¹ biyokütle içeren her bir kolondan 0,025 L ve pH değeri 5,5 olan kurşun çözeltileri geçirilmiştir.

Sürekli sistemde, immobilize biyokütle ile kurşun biyosorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi 0,5–6,0 mL dk⁻¹ ve biyokütle miktarının etkisi 2,0–10,0 g L⁻¹ aralıklarında incelenmiştir. İmmobilize biyokütlenin tekrar kullanıma uygunluğunu belirlemek için biyosorpsiyon–desorpsiyon çalışmaları, desorpsiyon ajanı olarak 0,01 mol L⁻¹ EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit) çözeltisi kullanılarak 10 tur boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha geniş ölçekte sürekli sistem çalışmasında ise optimum pH değerinde ve akış hızında 0,4 g immobilize biyokütle ile doldurulan kolondan kurşun çözeltisi geçirilmiş ve kolon çıkışındaki kurşun derişimleri belirli aralıklarla tayin edilerek immobilize biyokütle için kırılma ve doyma noktaları belirlenmiştir.

Kesikli ve sürekli biyosorpsiyon sistemlerinde elde edilen tüm veriler, eş zamanlı gerçekleştirilen üç ayrı çalışma şeklinde tasarlanmış ve sonuçlar bu çalışmaların aritmetik ortalamaları şeklinde ifade edilmiştir. SPSS 15.0 paket programı ile verilerin istatistiksel değerlendirmeleri yapılırken, grafik çiziminde SigmaPlot 10.0 paket programı kullanılmıştır.

6.5. Matematiksel Modellemer ile Metal–Biyomateryal Etkileşiminin İncelenmesi

Olası metal–biyomateryal etkileşim mekanizması kesikli sistemde farklı sıcaklık ve sürelerde kurşun biyosorpsiyonu, Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli, yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. Biyosorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri ile incelenmiştir.

6.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Serbest ve immobilize formdaki biyosorbanların farklı pH değerlerindeki yüzey yükleri zeta potansiyeli (Malvern Zetasizer) ölçümleri ile belirlenmiştir. Biyokütle yüzeylerinde biyosorpsiyon işleminde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar Infrared spektrofotometre (Bruker Tensor 27 IR) analizi ile tespit edilmeye çalışılmış, IR spektrumları $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında alınmıştır. Serbest ve immobilize biyokütlelerin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri arasındaki değişiklikleri taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile tespit edilmeye çalışılmış olup her iki biyokütle tipi EDX analizleri ile değerlendirilmiştir.

6.7. Gerçek Atıksu Ortamında Kurşun Biyosorpsiyonu

Çalışmamızda geliştirilen immobilize biyosorbanın gerçek atıksu ortamında biyosorpsiyon performansı da incelenmiştir. Tekstil fabrikasından temin edilen gerçek atıksu örneğine derişimi $0,1\text{ g L}^{-1}$ olacak şekilde kurşun eklenerek kesikli ve sürekli sistem için belirlenen optimum koşullarda biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

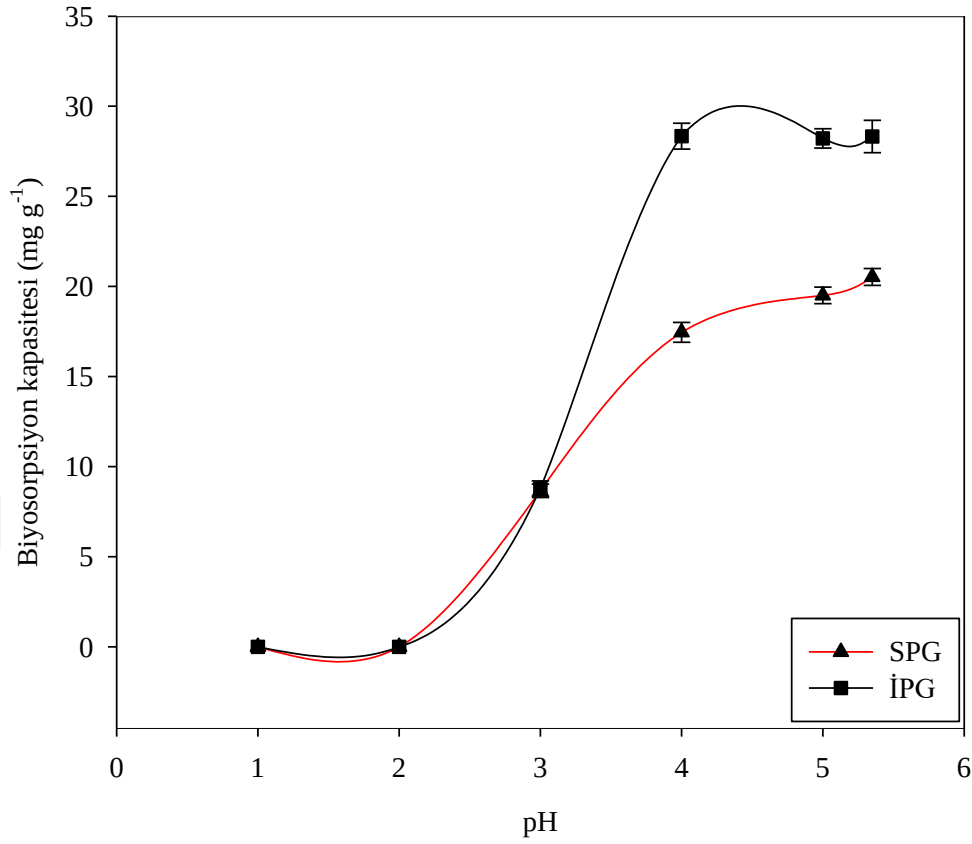
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Kesikli Sistem Çalışmaları

Kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmaları ile biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerin optimizasyonu yapılmıştır. pH, biyokütle miktarı, sıcaklık ve denge süresi gibi parametreler ışığında biyosorpsiyon süreci en verimli hale getirilmiştir. Ayrıca iyonik şiddetin immobilize biyosorbanın Pb^{2+} biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Kinetik ve izoterm modelleri yardımıyla elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

7.1.1. En uygun biyosorpsiyon pH'sının belirlenmesi

Ağır metal biyosorpsiyonunda çözeltinin başlangıç pH'sı, biyosorbanın yüzey özelliklerini ve sulu ortamda metallerin iyonlaşma derecelerini etkilenmesinden ötürü araştırılması gereken önemli parametreler arasındadır (Volesky, 1990). Çalışmamızda hazırlanan serbest (SPG) ve immobilize (İPG) formlardaki biyosorbanların sulu ortamdan Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu üzerindeki pH etkisini anlayabilmek için pH 1,0 ile ~5,5 arasındaki değerlerinde çalışmalar yapılmış, sonuçlar Şekil 7.1'de gösterilmiştir.

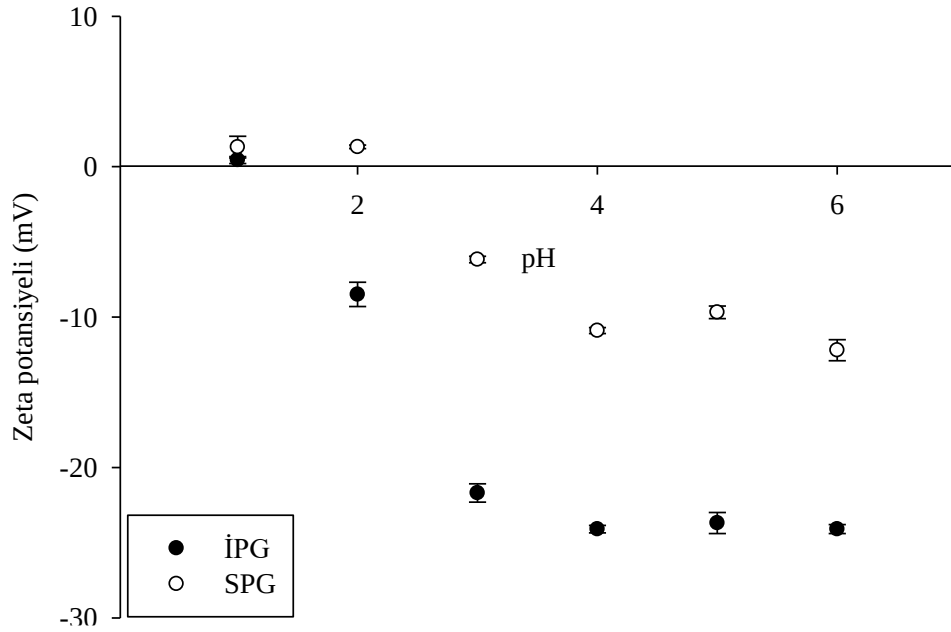


Şekil 7.1. SPG ve İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonuna pH etkisi (C_0 : 100 mg L⁻¹; m: 2 g L⁻¹; V: 25 mL; t: 60 dk; T: 25 °C)

Şekil 7.1’de görüldüğü üzere 1,0–2,0 gibi düşük pH değerlerinde her iki biyosorban için hemen hemen hiç biyosorpsiyon gerçekleşmemiştir. Asidik koşullarda H^+ iyonlarının yüksek derişimi nedeniyle biyosorban yüzeyindeki biyosorpsiyonu sağlayan bağlanma bölgeleri protonlanmakta ve bu durum Pb^{2+} iyonlarının bu bölgelere bağlanmasını önlemektedir. Bir başka deyişle asidik ortamda protonlanmış biyosorban bağlanma bölgeleri, Pb^{2+} iyonlarını elektrostatik olarak itmekte ve böylece biyosorbanların biyosorpsiyon kapasiteleri azalmaktadır. Biyosorpsiyon kapasitelerinde, pH 3,0’ten sonra H^+ ve Pb^{2+} iyonları arasındaki rekabetin azalmasından ötürü bağlanma bölgelerine metal iyonlarının erişiminin daha kolay olmasından ve biyosorban üzerinde açığa çıkan negatif yük yoğunluğuna bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmeye başlamıştır. pH 4,0 değerinde her iki biyosorbanın da biyosorpsiyon kapasiteleri önemli ölçüde artmış ve pH 5,5’da ise maksimum seviyelere ulaşmıştır. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası pH ayarlamaları için asit baz sarfiyatının önüne geçmek ve yabancı iyonların sisteme

eklenmesinden kaçınmak için sonraki çalışmalar bu orjinal pH'ta gerçekleştirilmiştir. Pb^{2+} iyonları hidrolize olup $Pb(OH)_2$ şeklinde çökmeye neden olduğu için de pH 5,5'ten yüksek değerlerde çalışma yapılmamıştır.

Biyosorbanın yüzey yükü ile biyosorpsiyon kapasitesi arasında yakın bir ilişki olmasından dolayı farklı pH değerlerinde serbest ve immobilize formdaki biyosorbanların yüzey yüklerinin belirlenmesi için zeta potansiyeli çalışması yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.2'de verilmiştir.



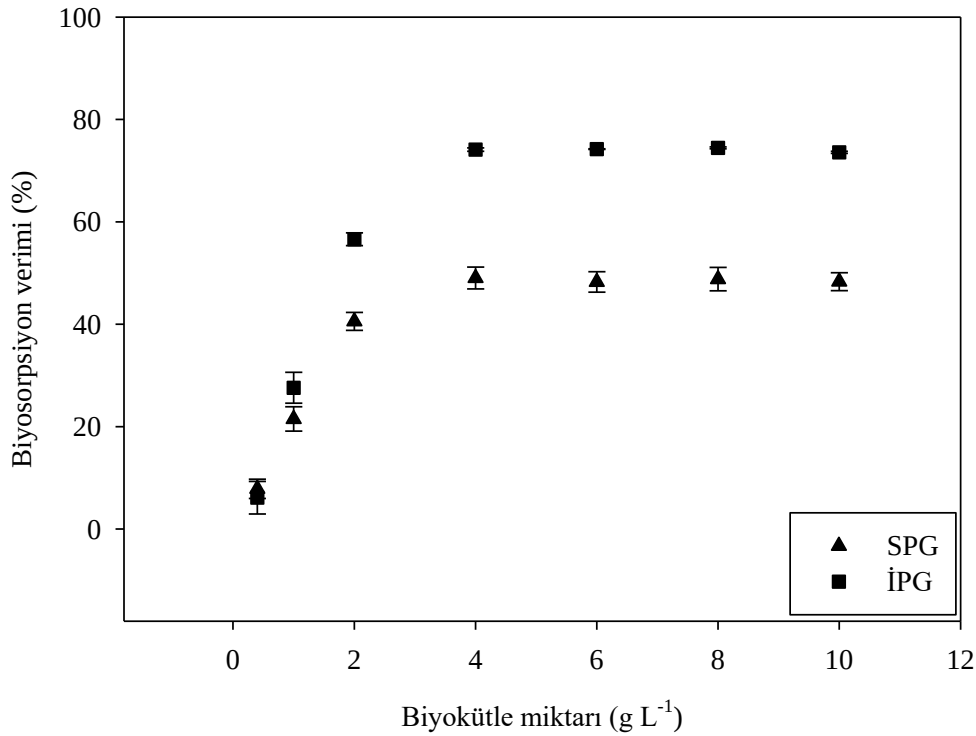
Şekil 7.2. SPG ve İPG biyosorbanının farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli

Şekil 7.2 incelendiğinde SPG biyosorbanının izoelektrik noktasının pH 2,5 civarında, İPG biyosorbanının izoelektrik noktasının ise pH 1,0 civarında olduğu tespit edilmiştir. İzoelektrik noktaya ulaşmadan önceki pH değerinde, biyosorbanların yüzeylerinde bulunan bağlanma bölgeleri H^+ iyonları ile çevrilidir. Bu durum sonucunda biyosorbanın bağlanma bölgeleri için protonlarla Pb^{2+} iyonlarının rekabeti biyosorpsiyonu neredeyse tamamen engellemektedir. pH 4,0 değerinde negatif yüzey yükü her iki biyokütle için de maksimuma ulaşmış sonraki değerlerde önemli bir değişiklik olmamıştır.

İzoelektrik noktadan büyük pH değerlerinde biyosorbanların yüzeylerinde H^+ yüklü alanların sayısı azalmış ve yüzeyler negatif yüklenmiştir. Bu sayede elektrostatik çekim kuvveti yoluyla pozitif yüklü Pb^{2+} iyonları bu bölgelere bağlanmakta ve biyosorpsiyon kapasitelerinde artış gözlenmektedir. Elde edilen bu veriler Pb^{2+} biyosorpsiyonunda gözlenen pH eğilimi ile uyum sağlamaktadır.

7.1.2. Pb^{2+} biyosorpsiyonu için en uygun biyokütle miktarının belirlenmesi

Kullanılacak biyokütlenin en uygun miktarının belirlenmesi etkin bir kirlenici giderimi ve proses ekonomisinde kritik rol oynayan bir diğer parametredir. Pb^{2+} iyonlarının giderimindeki artış, biyosorbanın aktif bağlanma bölgelerinin sayısı ile doğru orantılı olduğundan biyokütle miktarı, biyosorpsiyon sürecinde büyük bir etkiye sahiptir. Geliştirilen serbest ve immobilize biyosorbanların farklı miktarları ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasına ait bulgular Şekil 7.3’ de verilmiştir.

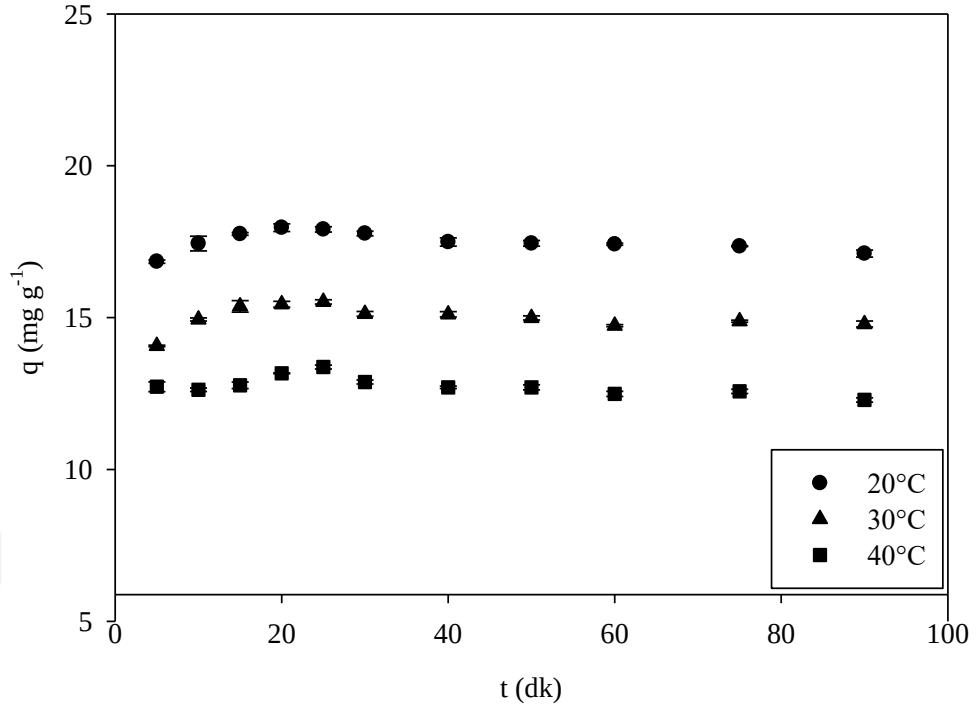


Şekil 7.3. SPG ve İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonuna biyokütle miktarının etkisi (C_0 : 100 mg L⁻¹; pH~5,5; V: 25 mL; t: 60 dk; T: 25 °C)

Şekil 7.3’de elde edilen sonuçlara göre, SPG ve İPG ile Pb^{2+} giderimine yönelik biyosorpsiyon verimi, 0,4 ile 4,0 g L⁻¹ aralığında artan biyosorban miktarları ile artış göstermiş ($p<0,05$) ve her iki biyosorban için de 4,0 g L⁻¹ değerinden sonra biyosorpsiyon verimlerinde önemli bir değişiklik ($p>0,05$) kaydedilmemiştir. Biyosorpsiyon performansındaki bu artış, artan biyosorban yüzey alanına bağlı olarak daha fazla bağlanma bölgesinin sağlanmış olması ile açıklanmaktadır (Zubair vd., 2008). Biyosorban miktarının 0,4 ile 4,0 g L⁻¹ arasındaki değerlerinde sabit kalan biyosorpsiyon verimi ise, biyosorbanların metal bağlanmasında rol alan fonksiyonel gruplarının doygunluğa ulaşması veya Pb^{2+} iyonlarının yetersiz kalması ile açıklanabilir (Kuppusamy vd., 2017). Benzer sonuçlar diğer metallerin biyosorpsiyonuna yönelik çalışmalarda da bildirilmiştir (Park vd., 2012; Kim vd., 2015). Ayrıca, aynı biyokütle miktarı ile (4 g L⁻¹) immobilize formda biyosorban ile yaklaşık %25 daha fazla Pb^{2+} giderimi sağlanmıştır. Bu da immobilizasyon yöntemi ile daha etkili bir giderim materyali oluşturulduğunu göstermektedir. Sonraki çalışmalara bu nedenle daha verimli olan İPG biyosorbanı üzerinden devam edilmiştir ve optimum biyokütle miktarı 4 g L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

7.1.3. Biyosorpsiyona sıcaklık ve denge süresinin etkisi

Biyokütle ile kirletici arasındaki etkileşim süresi ve sıcaklık etkenleri sorpsiyon çalışmalarında diğer önemli parametrelerdir. İPG üzerine Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C) çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.4’de verilmiştir. Sıcaklık 20°C’den 40°C’ye yükseldiğinde İPG’nin biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonundaki bu azalma, biyokütledeki aktif bağlanma alanlarının kısmen hasar görmesinden kaynaklanabilir (Özer ve Özer, 2003). Ayrıca bu durum sürecin ekzotermik olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 7.4. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda zamana karşı değişimi (C_0 : 100 mg L⁻¹; pH~5,5; V: 25 mL; m: 4 g L⁻¹)

Ayrıca Şekil 7.4 Pb^{2+} iyonlarının İPG üzerine biyosorpsiyonunda sürenin (5–90 dk) biyosorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir. Elde edilen bu verilere göre biyosorban üzerinde Pb^{2+} biyosorpsiyonunun hızlı olduğu ve tüm sıcaklıklarda 10 dk içerisinde de dengeye ulaştığı söylenebilir. Denge süresinden sonra İPG biyosorbanının Pb^{2+} giderim kapasitesinde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir ($p>0,05$). Hızlı gerçekleşen bu biyosorpsiyon, büyük olasılıkla biyosorban üzerindeki aktif bağlanma bölgelerinin bolluğu ile ilişkilendirilebilir. Temas süresinin artması ile birlikte katı sıvı fazlar ile Pb^{2+} iyonları arasındaki itici kuvvetler nedeniyle kalan boş bağlanma bölgelerine erişimin zor olduğu düşünülebilir (Saeed vd., 2005; Akar vd., 2009b). Su arıtımına yönelik biyosorpsiyon uygulamalarında kısa sayılabilecek denge süreleri, önerilen biyosorbanın endüstriyel ölçekli uygulamaları için oldukça önemli bir avantajdır. Biyosorpsiyon denge süresini inceleyen benzer çalışmalarda farklı denge sürelerine rastlamak mümkündür. Örneğin, kolzadan hazırlanmış biyokütle üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonu için 180 dk'lık sürenin denge için yeterli olduğu bildirilmiştir (Morosanu vd., 2017). Bir kurşun madenine yakın topraklardan izole edilmiş *Bacillus pumilus* biyokütlesi ile Pb^{2+} gideriminde biyosorpsiyon

denge süresi 45 dk olarak bildirilmiştir (Sayyadi vd., 2017). Bu alanda yapılmış bir başka çalışmada *L. hystrix* biyokütlesi üzerine Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunun 30 dk da dengeye ulaştığı belirtilmiştir (Kariuki vd., 2017). Literatürden seçilmiş bu örnekler kısa sayılabilecek biyosorpsiyon denge sürelerinde gerçekleştirilen çalışmaları temsil etmektedir. Ancak çalışmamızdaki denge süresi oldukça kısa olup önerdiğimiz immobilize biyosorban için önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Sonraki çalışmalar biyosorpsiyonun en yüksek performansta gerçekleştiği $20^{\circ}C$ 'de yapılmıştır.

7.1.4. Biyosorpsiyonun kinetik değerlendirilmesi

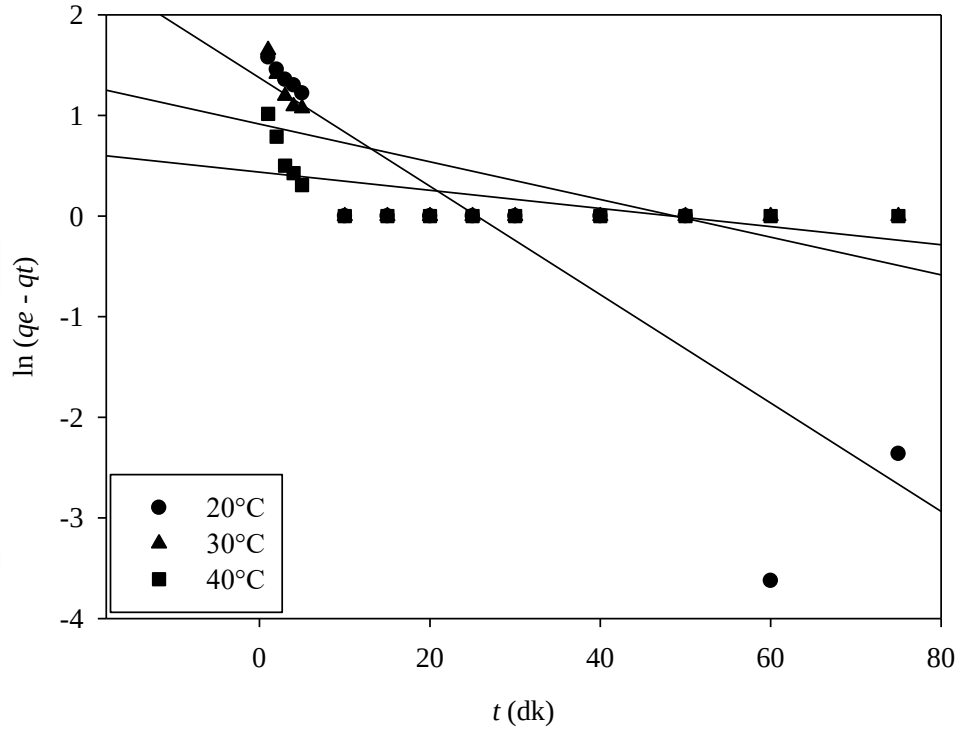
İmmobilize biyosorban ile Pb^{2+} giderimine ilişkin hız kontrol aşaması ve biyosorpsiyonun mekanizması Lagergren yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli kullanılarak incelenmiştir. Söz konusu modellerden elde edilen R^2 değerleri ve ilgili parametreler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 incelendiğinde Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik modelinden hesaplanan R^2 değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca bu modelden hesaplanan teorik ve deneysel q_e değerleri arasında önemli ölçüde fark vardır. Bu bulgular, immobilize biyosorbanın Pb^{2+} biyosorpsiyonunun, yalancı-birinci-dereceden kinetik modeline uymadığını göstermektedir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinde ise R^2 değerlerinin 1'e yakın olması (0,999), ayrıca teorik ve deneysel q_e değerlerinin uyumlu olması biyosorpsiyon için bu modelin uygun olduğunu göstermektedir. Literatürde, *Phytolacca americana* L. (Wang vd., 2018) patlıcan yaprağı (Yuvaraja vd., 2014) ve *Pseudomonas* sp. I3 (Li vd., 2017) biyokütleleri ile Pb^{2+} gideriminde yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin uygun olduğu belirtilmiştir.

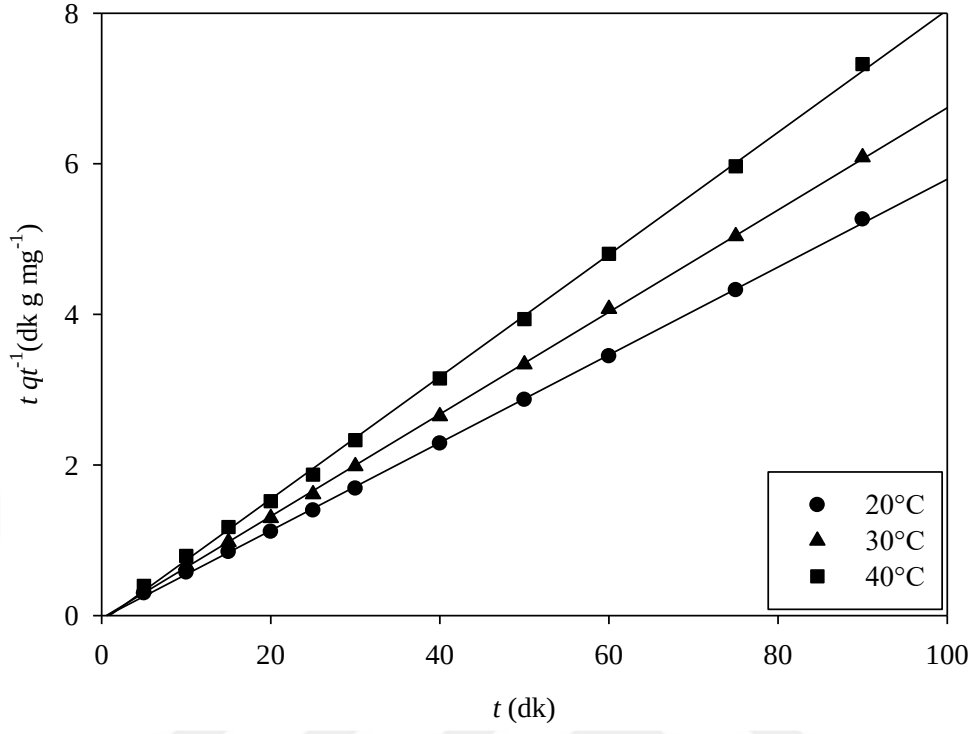
Çizelge 7.1. İPG üzerine Pb²⁺ biyosorpsiyonuna yönelik kinetik parametreler

Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik modeli				Yalancı–ikinci–dereceden kinetik modeli			Tanecik içi difüzyon modeli		
t °C	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_1^2	k_2 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R_p^2
20	4,109 x10 ⁻⁵	3,210	0,651	1,455 x10 ⁻⁴	17,591	0,999	2,044	10,111	0,911
30	1,483 x10 ⁻⁵	2,330	0,422	1,843 x10 ⁻⁴	15,050	0,999	2,190	7,691	0,964
40	6,992 x10 ⁻³	1,496	0,356	1,651 x10 ⁻³	12,658	0,999	1,239	8,652	0,985

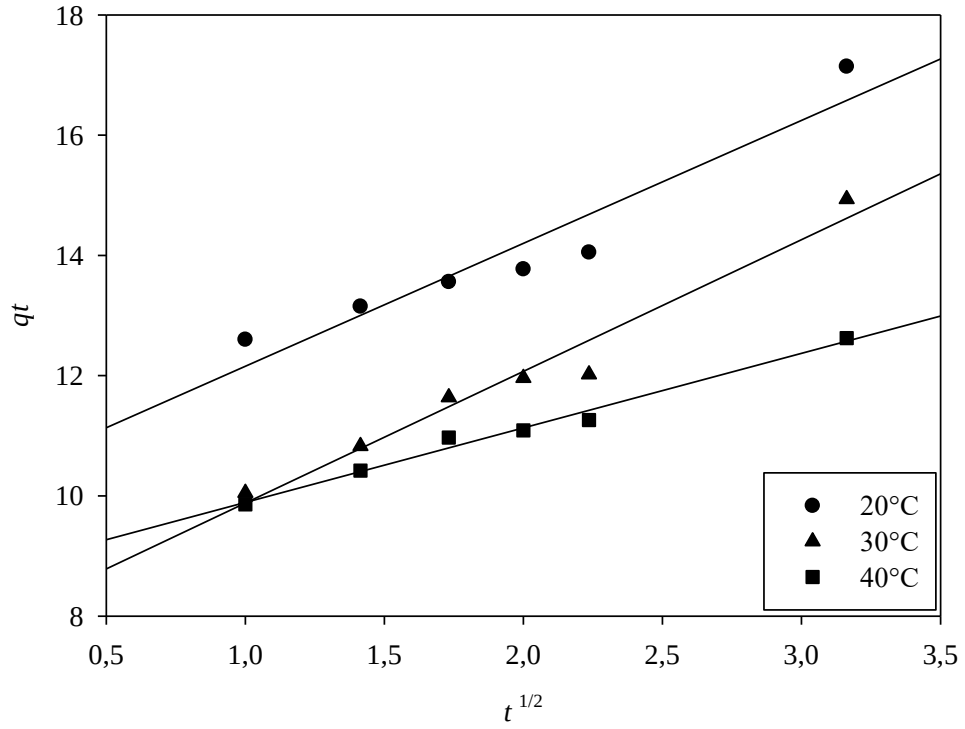
Şekil 7.5, 7.6 ve 7.7’de sırasıyla yalancı–birinci–dereceden, yalancı–ikinci–derece kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli eşitlikleri kullanılarak çizilen grafikler görülmektedir.



Şekil 7.5. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Lagergren yalancı–birinci–dereceden kinetik grafiği



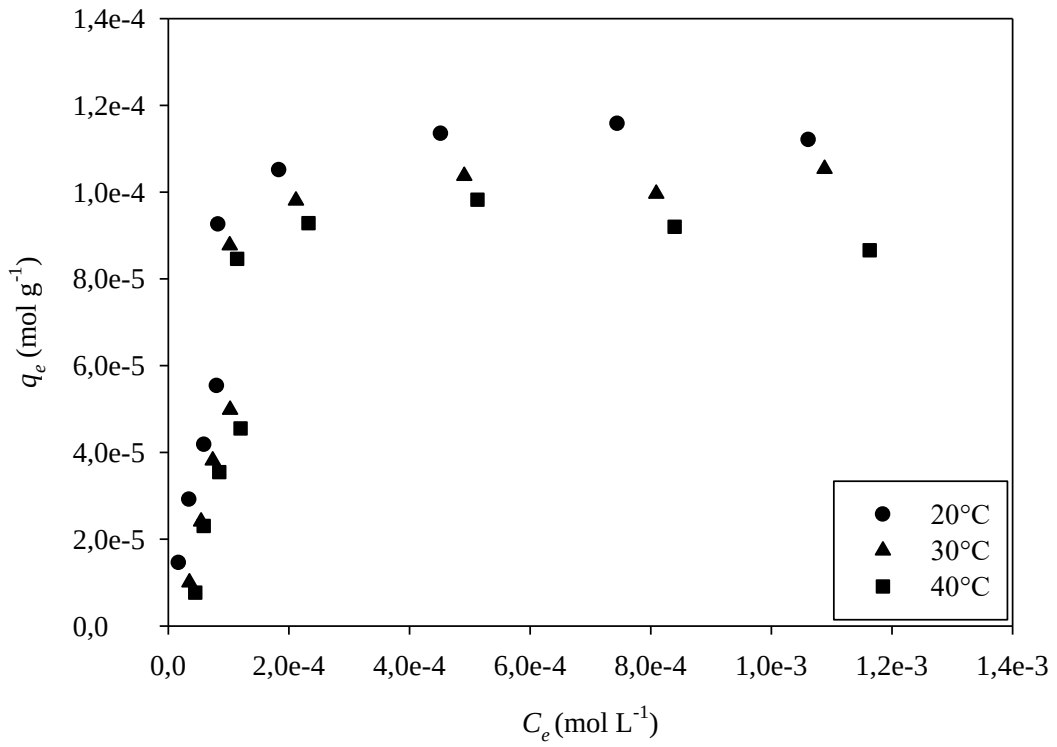
Şekil 7.6. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için yalancı-ikinci-derece kinetik grafiği



Şekil 7.7. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği

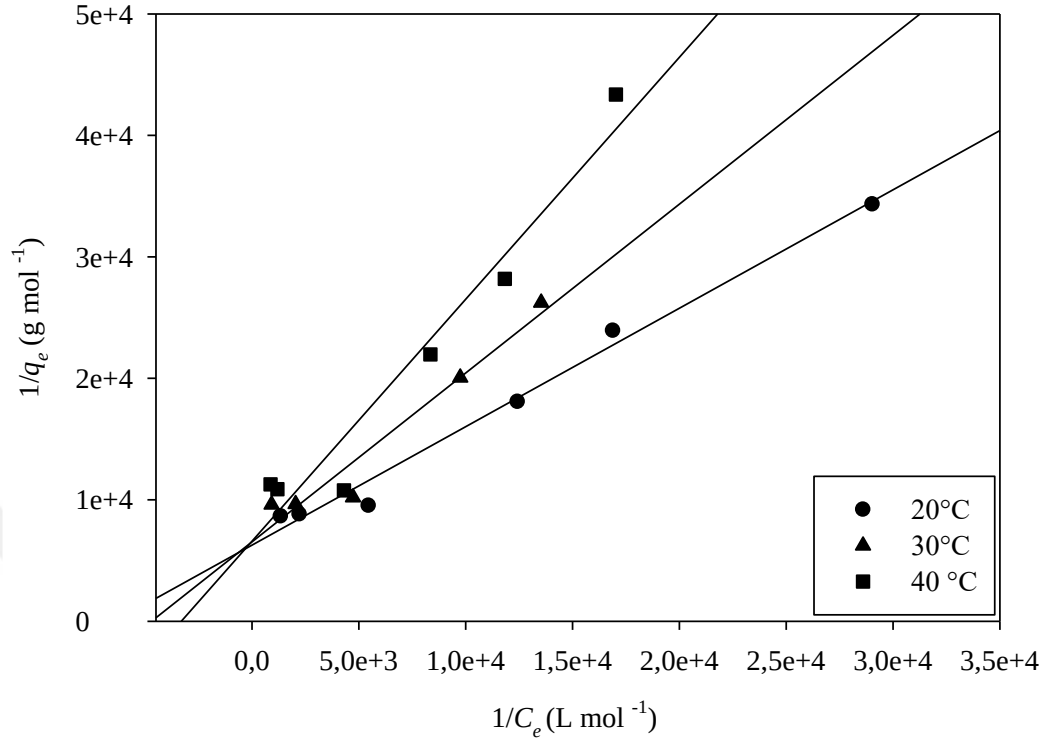
7.1.5. Biyosorpsiyonun izoterm modelleri ile değerlendirilmesi

İPG üzerine farklı derişimlerdeki Pb^{2+} iyonlarının farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerle hazırlanan genel izoterm grafiğı Şekil 7.8’de verilmiştir.

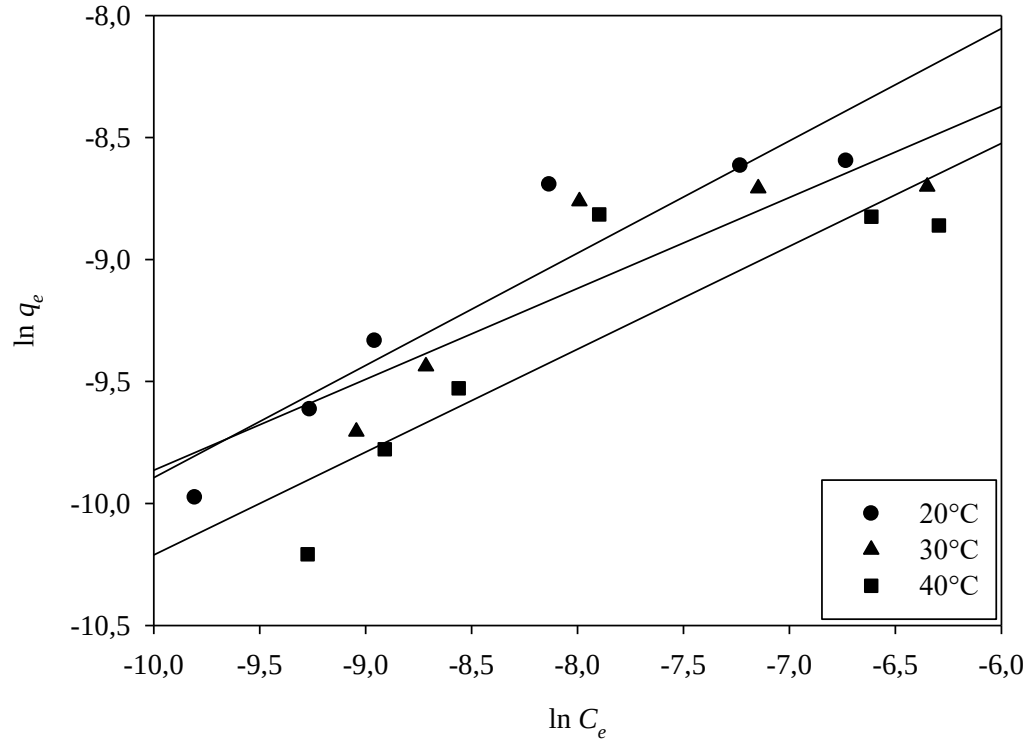


Şekil 7.8. İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonuna ait genel izoterm

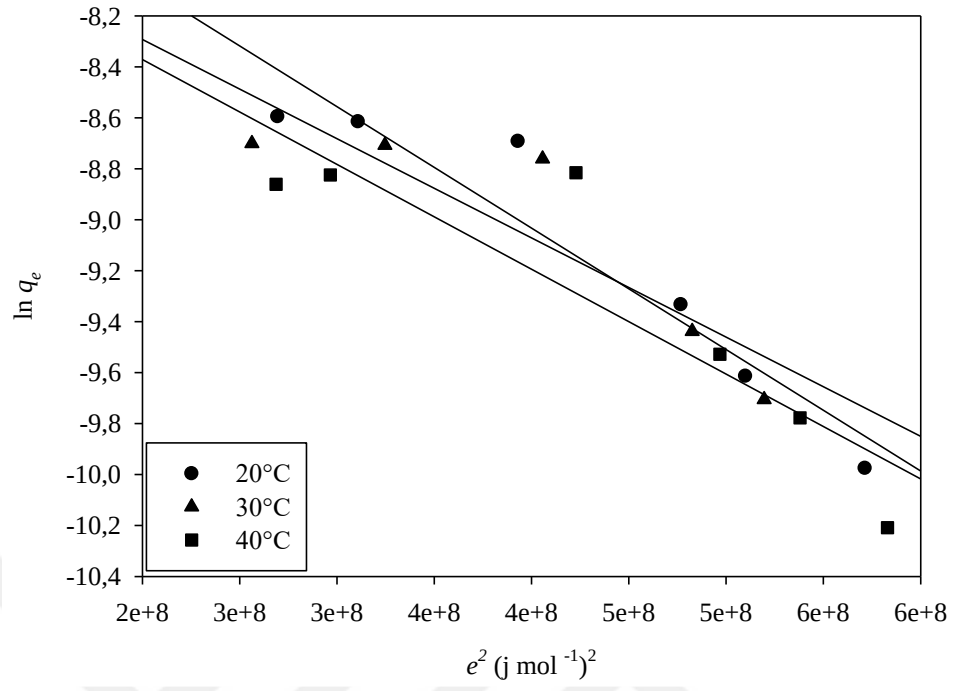
İPG ile sulu ortamdan Pb^{2+} biyosorpsiyonuna yönelik denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiş bu izoterm modellerinin doğrusal formları ile çizilen grafikler sırasıyla Şekil 7.9, 7.10 ve 7.11’de verilmiş ve söz konusu izoterm modellerine ait parametreler ise Çizelge 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.9. İPG biyosorbanı ile Pb²⁺ biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 7.10. İPG biyosorbanı ile Pb²⁺ biyosorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7.11. İPG biyosorbanı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

Çizelge 7.2. İPG üzerine Pb²⁺ biyosorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Langmuir izoterm modeli					Freundlich izoterm modeli			Dubinin–Radushkevich izoterm modeli (D–R)			
T (°C)	q_{mak} (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	R_L^2	R_L	n	K_F (L g ⁻¹)	R_F^2	q_{mak} (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	R_{D-R}^2	E (kJ mol ⁻¹)
20	1,595x10 ⁻⁴	6,429x10 ³	0,987	5,875x10 ⁻²	2,173	5,034x10 ⁻³	0,885	8,040x10 ⁻⁴	2,183x10 ⁻³	0,912	15,132
30	1,528x10 ⁻⁴	4,707x10 ³	0,946	7,855x10 ⁻²	2,683	2,162x10 ⁻³	0,761	5,454x10 ⁻⁴	1,973x10 ⁻³	0,798	15,918
40	1,513 x10 ⁻⁴	3,319x10 ³	0,947	10,786 x10 ⁻²	2,371	2,494x10 ⁻³	0,769	5,265 x10 ⁻⁴	2,028 x10 ⁻³	0,804	15,702

Çizelge 7.2’de her üç model için belirlilik katsayısı değerleri incelendiğinde, immobilize biyosorban ile kurşun biyosorpsiyonu sürecinin Freundlich ve D–R izoterm modellerine kıyasla, yüksek değerlere sahip olmasından dolayı Langmuir modeli ile uyumlu olduğu açıktır. Buna göre İPG biyosorbanı üzerine Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunun tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği söylenebilir. Immobilize biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesi 20 °C de $1,595 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} (33,05 mg g^{-1}) değerinde iken sıcaklık artışıyla birlikte hafifçe azalarak 30 °C de $1,528 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} (31,66 g^{-1}) değerine ve 40 °C’de ise $1,513 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} (31,35 mg g^{-1}) değerine düşmüştür. Farklı sıcaklıklarda kaydedilmiş bu maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri aynı zamanda deneysel biyosorpsiyon kapasiteleriyle de uyum içerisindedir. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan 20, 30, 40 °C sıcaklıklar için R_L değerleri sırasıyla $5,875 \times 10^{-2}$, $7,855 \times 10^{-2}$, $10,786 \times 10^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, İPG üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyon sürecinin her üç sıcaklıkta da istemli olarak geliştiğinin bir göstergesidir ($0 < R_L < 1$) (Hall vd., 1966). Ayrıca, D–R izoterm modelinin yüksek sayılabilecek R^2 değeri göz önüne alındığında, çalışılan sıcaklıklarda bu modelden hesaplanan biyosorpsiyon serbest enerjilerinden (15,132, 15,918 ve 15,702 kJ mol^{-1}), İPG ile Pb^{2+} giderim sürecinin kimyasal sorpsiyonu içerebileceğini de söylemek mümkündür.

Literatürde herhangi bir tür kirleticinin gideriminde zaman zaman farklı materyallerin kapasite değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Karşılaştırılan kapasite değerlerinin genellikle farklı deneysel koşullarda gerçekleştirilen çalışmalara ait değerler oldukları da göz önünde bulundurulduğunda çoğu zaman bu karşılaştırmaların çok da anlamlı olmadığı ancak pratik kullanıma yönelik fikir sağladığı söylenebilir. Buna göre, Çizelge 7.3 incelendiğinde immobilize *P. gigantea* ile kesikli sistemde elde edilen maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin, literatürdeki çeşitli materyallerin kurşun giderimine ait kapasite değerleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

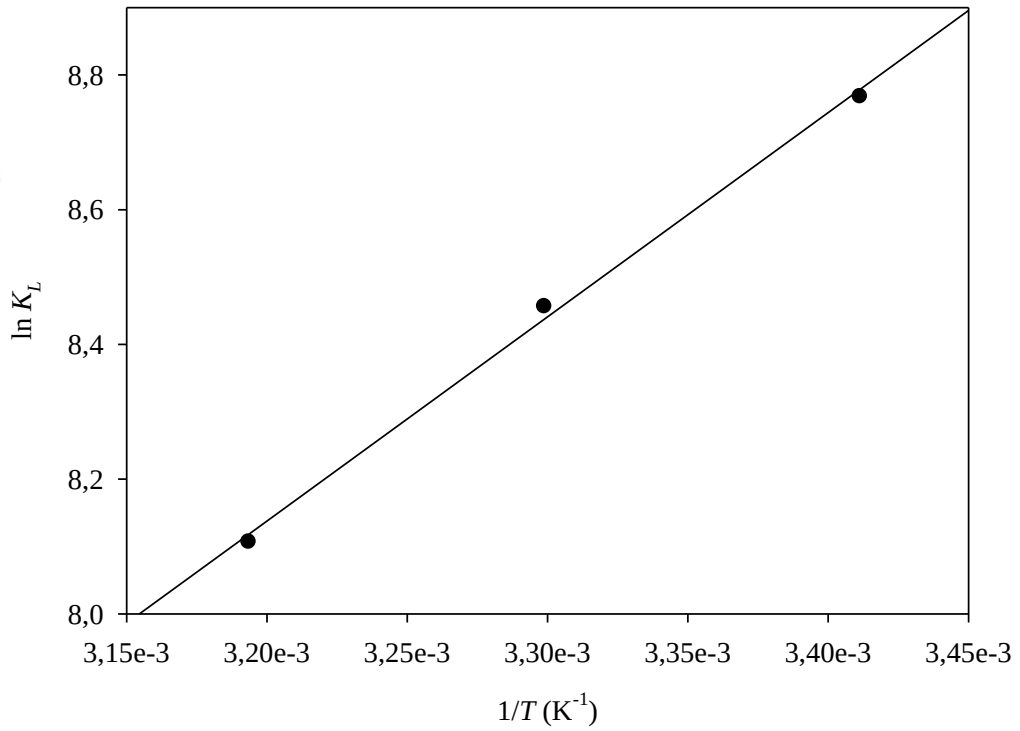
Çizelge 7.3. Çeşitli biyoküteller ile Pb²⁺ giderimine yönelik yapılan çalışmalarda bildirilen biyosorpsiyon kapasiteleri

Biyokütle	Biyosorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	Kaynak
Kolza biyokütlesi	22,70	Morosan vd., 2017
Modifiye <i>Mangifera indica</i>	52,90	Moyo vd., 2017
<i>Lactarius scrobiculatus</i>	56,20	Anayurt vd., 2009
<i>Amanita rubescens</i>	38,40	Sarı ve Tuzen, 2009
<i>M. rouxii</i>	53,75	Yan ve Viraraghavan, 2003
Zeytin ağacı biyokütlesi	16,04	Ronda vd., 2013
<i>Ficus religiosa</i>	37,45	Qaiser vd., 2009
Saman biyokütlesi	12,50	Han vd., 2005
Modifiye maya	17,49	Göksungur vd., 2005
<i>Rhodococcus opacus</i>	87,70	Bueno vd., 2011
<i>A. niger</i>	32,60	Dursun, 2006
<i>P. simplicissimum</i>	76,90	Fan vd., 2008
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	36,91	Tunali vd., 2006a
<i>Zea mays</i>	80,00	García-Rosales ve Colín-Cruz, 2010
<i>Pseudomonas</i> sp. I3	49,48	Li vd., 2017
<i>Cyclosorus interruptus</i>	46,25	Zhou vd., 2015
<i>A. flavus</i>	13,50	Akar ve Tunali, 2006
<i>Bacillus</i> sp. PZ-1	9,30	Ren vd., 2015
<i>Colocasia esculenta</i> (L.) Schott	291,56	Saha vd., 2017
<i>Gossypium hirsutum</i>	45,01	Riaz vd., 2009
<i>Labeo rohita</i>	196,80	Nadeem vd., 2008a
<i>Solanum melongena</i>	71,42	Yuvaraja vd., 2014
<i>Agave sisalana</i>	1,34	dos Santos vd., 2011
<i>Posidonia oceanica</i>	140,00	Allouche vd., 2011
<i>Pinus brutia</i> Ten.	76,80	Gundogdu vd., 2009
Modifiye <i>Moringa oleifera</i>	209,54	Reddy vd., 2010
<i>Parmelina tiliaceae</i>	75,80	Uluozlu vd., 2008
Modifiye <i>Casuarina equisetifolia</i>	28,00	Khan Rao ve Khatoon, 2017
<i>Acacia leucocephala</i>	185,20	Munagapati vd., 2010
İmmobilize <i>P. gigantea</i>	33,05	Bu çalışma

7.1.6. Biyosorpsiyonun termodinamik değeriendirilmesi

İmmobilize biyosorban ile 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Gibbs serbest enerji değışımi (ΔG°), entalpi değışımi (ΔH°) ve entropi değışımi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler K_L denge sabitinden yararlanarak hesaplanmış ve analizleri gerçekleştirilmiştir.

$\ln K_L$ 'ye karşılık $1/T$ değeriilerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun (Şekil 7.12) eğimi ve kesiminden hesaplanan ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreler de Çizelge 7.4'de verilmektedir.



Şekil 7.12. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.

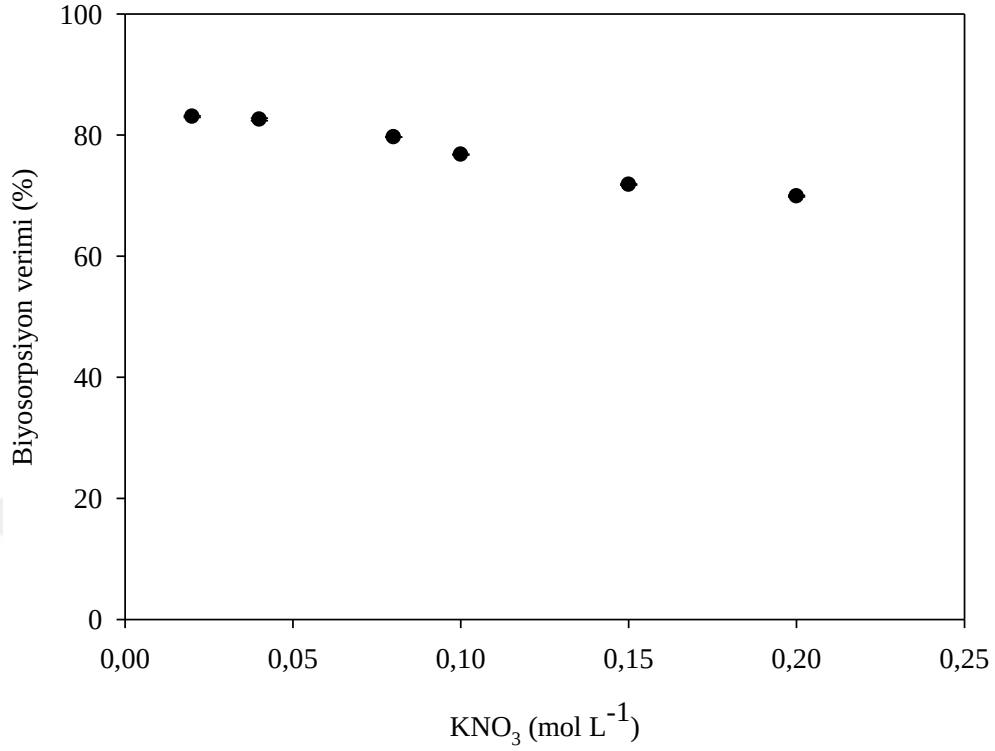
Çizelge 7.4. İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

Termodinamik			
$T^{\circ}C$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	-21,37	-25,20	-13,00
30	-21,26		
40	-21,13		

Çizelge 7.4’de gösterildiği gibi ΔG° değeri çalışılan sıcaklıkların tümünde negatif değerlere sahiptir. Bu durum İPG biyokütlesinin Pb^{2+} biyosorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder. Sıcaklık artışı ile birlikte ΔG° değerlerindeki azalma ise biyosorpsiyonun kendiliğinden olma derecesinde azalma olabileceği olarak düşünülebilir. ΔH° değerinin negatif olması biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Benzer çalışmalarda *C. interruptus* (Zhou vd., 2015), yer fıstığı kabuğu (Taşar vd., 2014), pirinç kabuğu külü (Vieira vd., 2014), zeytin ağacı budama atıkları (Blázquez vd., 2011) üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonunun ekzotermik gerçekleştiği bildirilmiştir. Negatif ΔS° değeri ise biyosorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını ifade etmektedir.

7.1.7. Biyosorpsiyona iyonik şiddetin etkisi

İPG ile Pb^{2+} giderimine tuz etkisinin belirlenmesi için KNO_3 tuzunun farklı derişimleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kurşun çözelti ortamına 0,02–0,2 mol L⁻¹ arasında değişen miktarlarda KNO_3 ilavesi yapılmış elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 7.13’de sunulmuştur.



Şekil 7.13. İPG ile Pb²⁺ biyosorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

Şekil 7.13’de görüldüğü üzere KNO₃ derişimi 0,1 mol L⁻¹ değerine ulaşana kadar İPG’nin biyosorpsiyon veriminde önemli ölçüde değışiklik gözlenmemiştir. İyonik şiddet 0,02’den 0,2 mol L⁻¹’e arttırıldığında İPG’nin biyosorpsiyon veriminde %83,04’den %69,91’e kadar düşme gözlenmiştir. Bu durum, biyosorbanın aktif bağlanma bölgeleri ile çözelti ortamında bulunan iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı K⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının biyosorban yüzeyine bağlanmak için yarışmasından kaynaklanabilir.

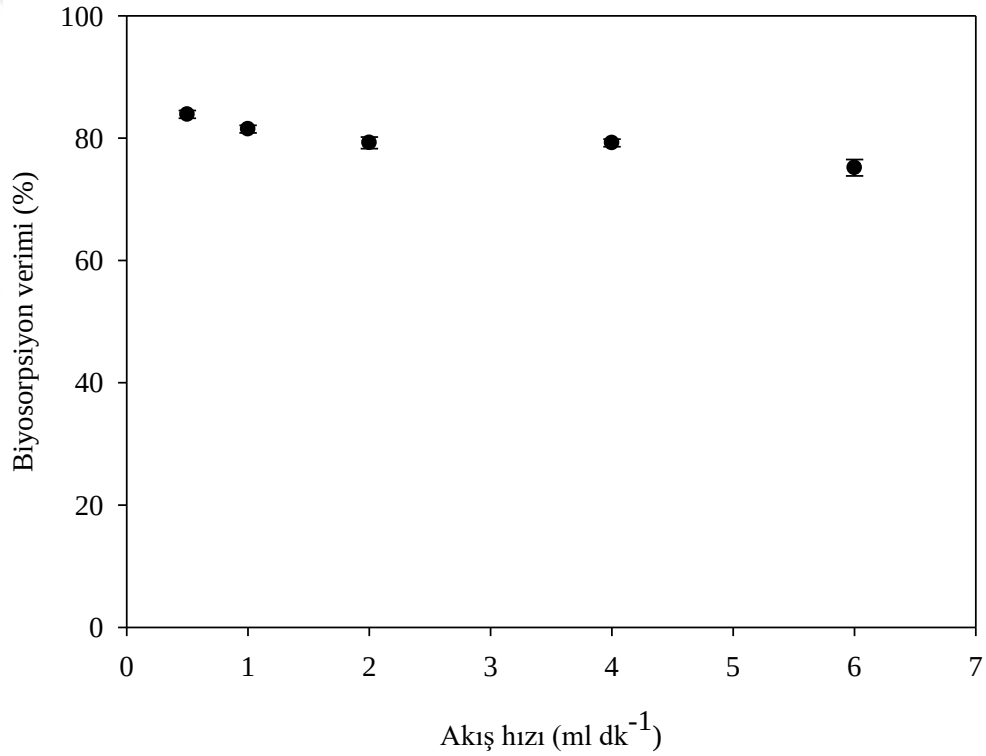
7.2. Sürekli Sistem Çalışmaları

Kesikli sistemde biyosorpsiyon çalışmaları, biyosorpsiyon süreci hakkında temel bilgiler vermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda biyosorpsiyonun endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini araştırmak için sürekli sistem çalışmaları yapılmıştır. Sürekli akış sistemi çalışmalarından elde edilen sonuçlar uygulamaya sunulacak biyokütlenin geniş ölçeğe taşınmasında önemli göstergeleri oluşturmaktadır. İmmobilize biyosorban için

sürekli sistemde akış hızı, biyokütle miktarı, tekrar kullanılabilirlik, kırılma noktası ve sentetik atıksu ortamında giderim çalışmaları yapılmış olup bu parametrelerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.2.1. Biyosorpsiyona akış hızının etkisi

İmmobilize biyosorban için Pb^{2+} biyosorpsiyonuna akış hızının etkisi 0,5–6 mL dk^{-1} aralığında değişen akış hızlarında incelenmiş, sonuçlar şekil 7.14’de gösterilmiştir.



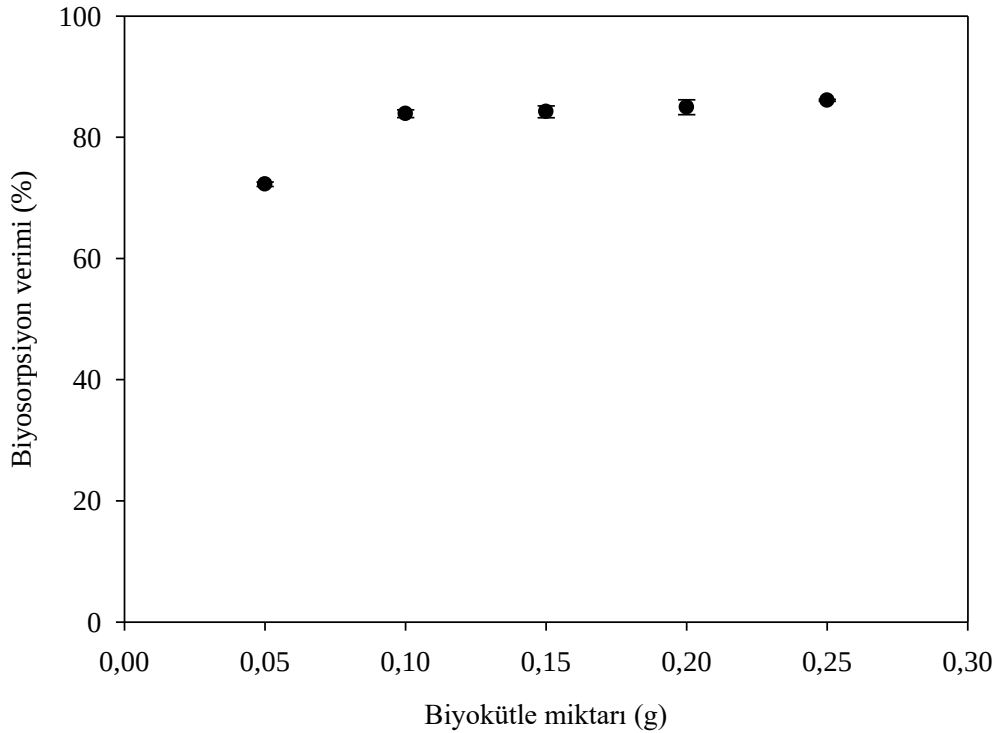
Şekil 7.14. İPG üzerine sürekli sistemde Pb^{2+} biyosorpsiyonunun akış hızıyla değişimi

Akış hızının 0,5 mL dk^{-1} ’dan 6 mL dk^{-1} ’ya artması ile birlikte biyosorpsiyon veriminin %83,88’den %75,16’ya düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, İPG ile Pb^{2+} iyonlarının etkileşim süresi ile ilgili olduğu düşünülebilir. Düşük akış hızında, kurşun iyonlarının biyosorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine ulaşabilmesi için daha fazla

zaman sağlanmakta ve yüksek biyosorpsiyon verimine ulaşılmaktadır. Yüksek akış hızlarında ise kurşun iyonları ile biyokütle arasındaki etkileşim süresi azalacağından metalin kolonda tutunması zorlaşmaktadır. Bu noktada, önerilen immobilize biyokütlenin biyosorpsiyon veriminde yüksek akış hızlarında da büyük düşüşler gözlenmemiş olması biyosorbanın kullanılabilirliği açısından önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Çalışmamızda kurşun iyonları biyosorpsiyonu için en yüksek verim elde edilen akış hızı $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olduğu için sonraki sürekli sistem çalışmaları bu akış hızında gerçekleştirilmiştir.

7.2.2. Biyosorpsiyona biyokütle miktarının etkisi

Sürekli sistemde biyokütle miktarının Pb^{2+} biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi, 0,05–0,25 g aralıklarında değişen miktarlarda biyokütlenin kolona yüklenmesi ve bu miktarlar ile biyosorpsiyon verimi ilişkilendirilerek incelenmiş, sonuçlar Şekil 7.15’de verilmiştir.

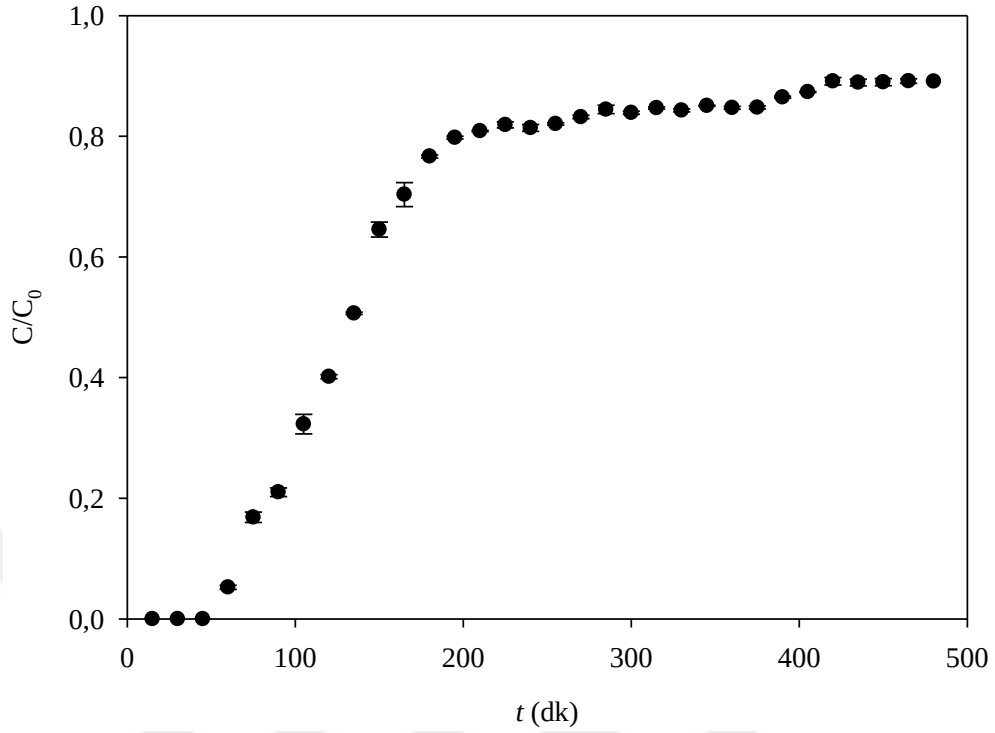


Şekil 7.15. İPG üzerine sürekli sistemde Pb^{2+} biyosorpsiyonuna biyokütle miktarı etkisi

Kolona doldurulan biyokütle miktarı arttıkça biyosorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin artışı nedeniyle Pb^{2+} iyonlarının biyokütle ile temas süresi artmaktadır. Bunun sonucu olarak, yüksek biyosorpsiyon performansı gerçekleşmiştir. Biyokütle miktarı 0,05 g'dan 0,1 g'a çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi de %72,24'ten %84,75'e kadar yükselmiş daha sonraki biyokütle miktarlarında ise biyosorpsiyon veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Sabit biyosorpsiyon veriminin sebebi biyosorban üzerindeki bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla ilgilidir. Bu nedenle Pb^{2+} iyonlarının sürekli sistemde biyosorpsiyonu için en uygun immobilize biyokütle miktarı 0,1 g olarak seçilmiştir.

7.2.3. Sürekli sistemde kırılma noktası analizi

Geliştirilen biyosorbanın büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla; daha fazla biyokütle miktarına (0,4 g) karşılık daha büyük hacimli kurşun çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirilen sürekli sistem çalışmasına ait sonuçlar Şekil 7.16'da verilmiştir.



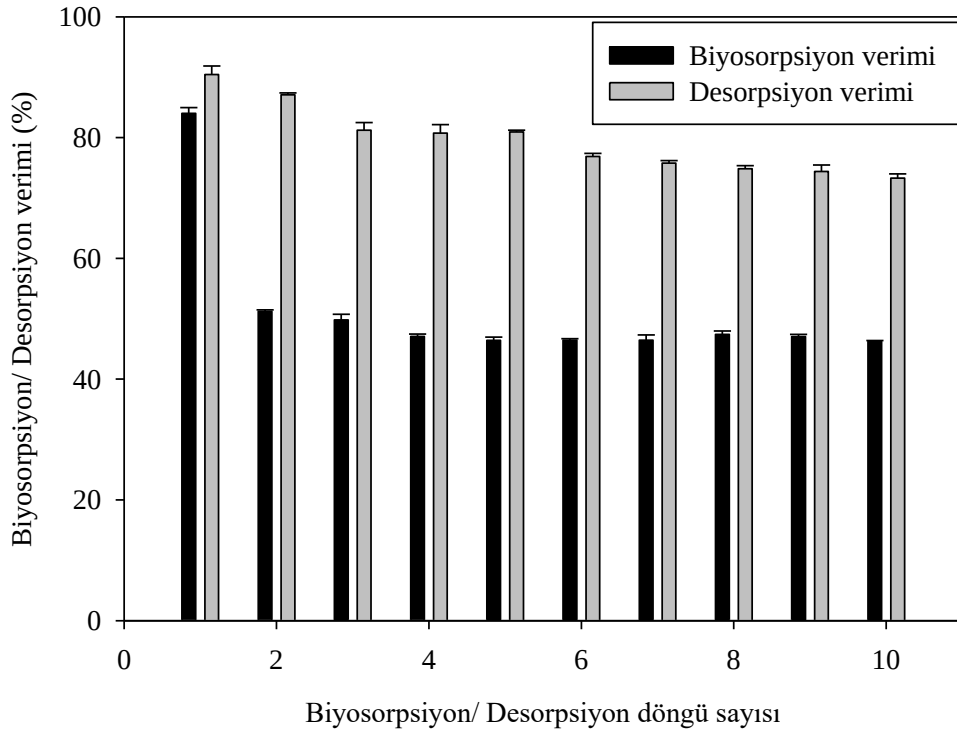
Şekil 7.16. Sürekli sistemde İPG ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunda kırılma noktası analizi

Şekil 7.16.'dan görüldüğü gibi 45. dakikaya kadar Pb^{2+} iyonları, biyosorbanın aktif bağlanma bölgelerine bağlanmış ve biyosorpsiyon %100 verimle gerçekleşmiştir. Zamanla mevcut bağlanma bölgelerinin dolmasından ötürü biyosorpsiyon verimi de sistematik bir şekilde azalmıştır. 200. dakikadan sonra ise biyosorbanın doygunluğa ulaştığı ve biyosorpsiyon veriminin düştüğü ancak kolonun 500 dk civarında dahi tam olarak doygunluğa ulaşmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre çalışmada kullanılan immobilize biyosorbanın sürekli akış sürecinde 1 saate yakın bir süre etkili bir biyosorpsiyon performansı sergilediği söylenebilir. Bu bulgular geliştirilen İPG biyosorbanının sulu ortamdan Pb^{2+} uzaklaştırılmasında sürekli sistemde geniş ölçekli uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli taşıdığını düşündürmektedir.

7.2.4. Biyokütlenin rejenerasyon potansiyeli

Biyosorpsiyon işlemini tamamlamış biyokütlenin metal iyonlarını geri bırakabilme yeteneği, biyokütlenin biyosorpsiyon işleminde tekrar tekrar kullanılabilmesini ve metal iyonlarının geri kazanılmasını sağlayarak endsütriyel uygulamalarda prosesin ekonomik

açından mümkün, makul ve sürdürülebilir hale gelecektir. Biyokütlenin rejenerasyon yeteneği, arıtım sürecinde maliyeti doğrudan etkilemektedir. Biyokütle sisteminin biyosorpsiyon işleminden sonra desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla geri alma çözeltisi olarak $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ derişiminde EDTA çözeltisi kullanılmış ve optimum sürekli sistem koşullarında (pH:5,5; $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızı; $0,1 \text{ g L}^{-1}$ biyokütle miktarı ve 100 mg L^{-1} kurşun derişimi) biyosorpsiyonu takiben rejenerasyon incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 7.17’de verilmiştir.



Şekil 7.17. Ardışık kullanımda İPG biyosorbanının Pb^{2+} giderimine ait biyosorpsiyon/desorpsiyon verimleri

Şekil 7.17 incelendiğinde ilk turda biyosorpsiyon veriminin %85, desorpsiyon veriminin ise %90 civarında olduğu gözlenmektedir. İkinci turdan itibaren biyosorpsiyon verimi %50 civarına düşmekte ancak bu verim 10. turda dahi korunmaktadır. Benzer şekilde desorpsiyon verimi de %80 civarında kalabilmektedir. Bu bulgular geliştirilen İPG biyosorbanının Pb^{2+} biyosorpsiyonunda etkin ve tekrar kullanıma da uygun olabileceğine işaret etmektedir.

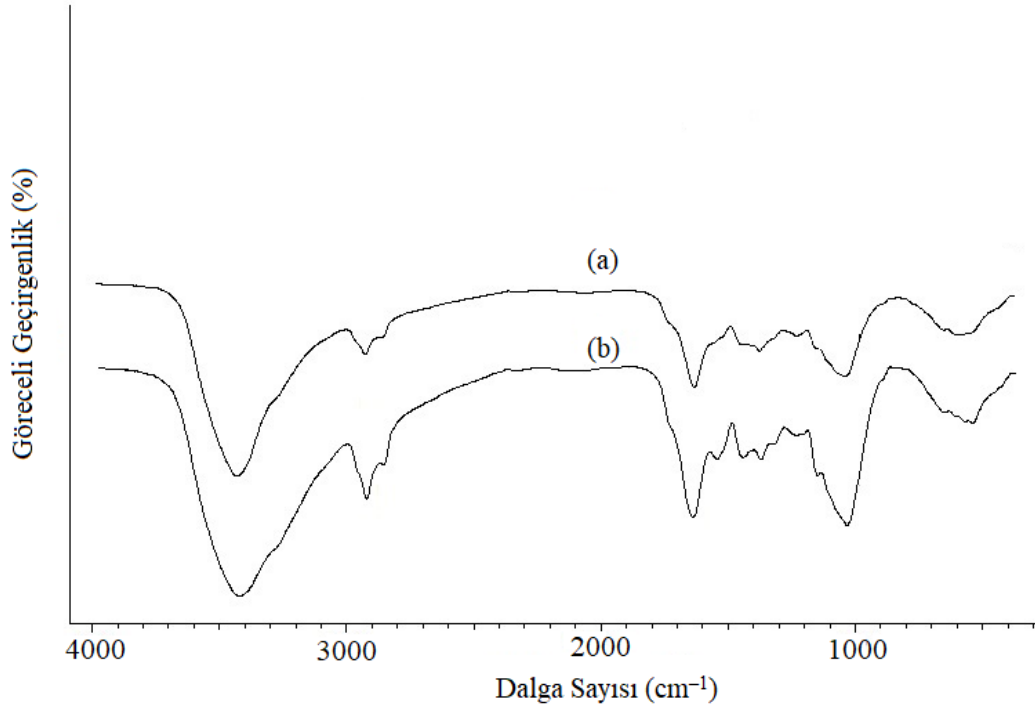
7.3. Gerçek Atıksu Ortamında Biyosorpsiyon Performansı

Geliştirilen biyosorbanın gerçek uygulamalardaki kullanım potansiyeli, tekstil fabrikasından temin edilen gerçek atıksu örneği üzerinde test edilmiştir. Belirlenmiş en uygun koşullarda gerçek atıksu ortamında kurşun giderimine yönelik sürekli akış sistemindeki biyosorpsiyon verimi %86,99, kesikli sistemdeki biyosorpsiyon verimi ise %91,74 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, geliştirilen İPG'nin Pb^{2+} biyosorpsiyon veriminde atıksu ortamında da önemli bir değişim olmadığını göstermekle birlikte biyosorbanın bağlanma bölgelerinin, atıksu ortamında bulunabilecek diğer türlerden etkilenmemesi ile ilgilidir. Biyosorbanın gerçek atıksu koşullarında da performanslı bir şekilde giderim sağlaması bu açıdan önemli avantaj oluşturmaktadır. Özetle bu sonuçlar hazırlanan İPG biyosorbanının, kurşun içeren gerçek atıksu ortamında da kullanılabileceğini göstermektedir.

7.4. Karakterizasyon Çalışmaları

7.4.1. IR analizi

İmmobilize biyosorban-kurşun iyonlarının fonksiyonel grup etkileşiminin karakterizasyonu için IR spektroskopisinden faydalanılmıştır. İPG biyosorbanı ile Pb^{2+} yüklenmiş İPG biyosorbanına ait IR spektrumları $400-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmış, sonuçlar Şekil 7.18 'de gösterilmiştir.

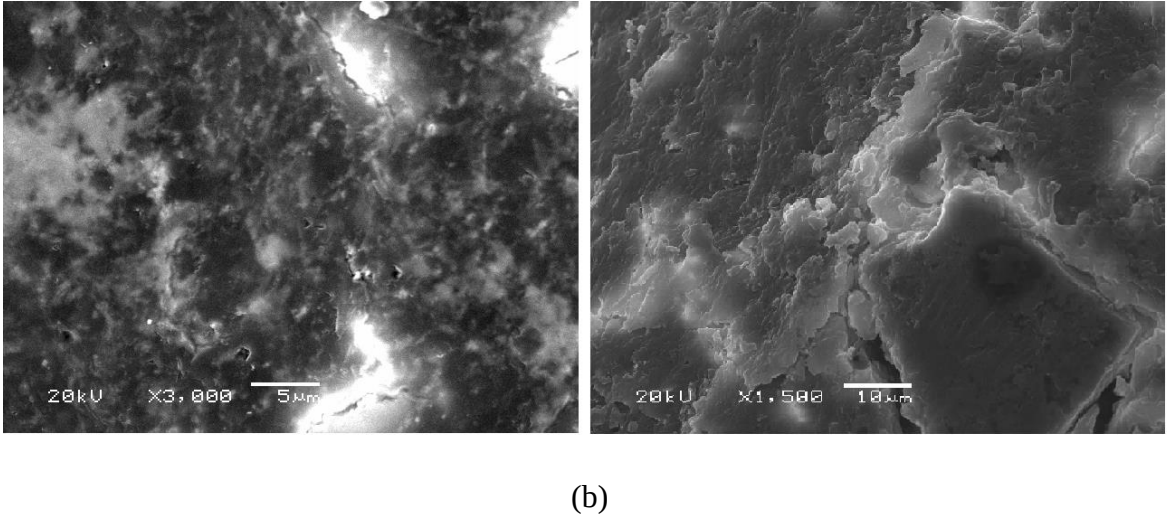
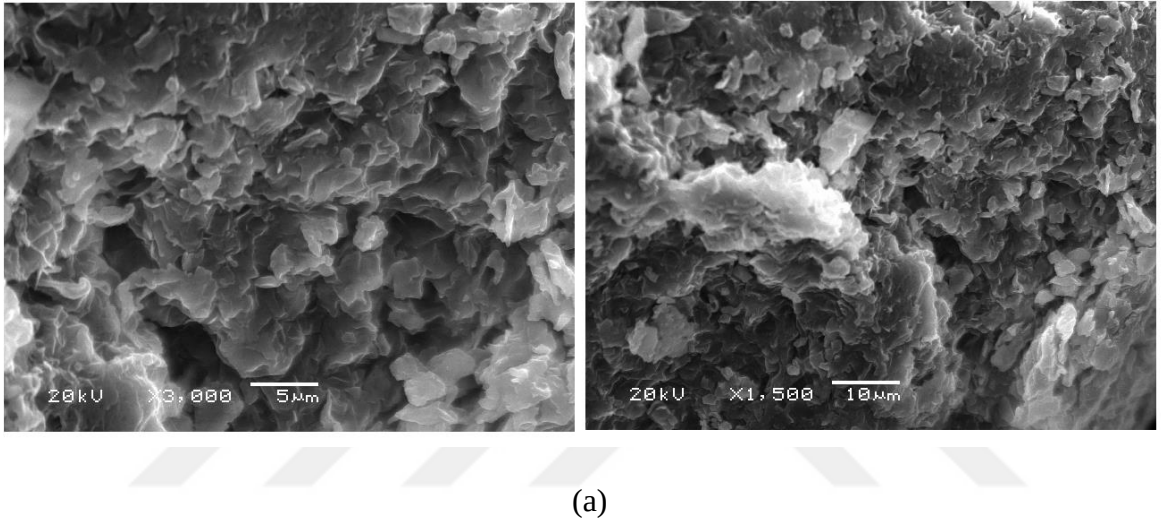


Şekil 7.18. (a) İPG biyosorbanı (b) kurşun yüklenmiş İPG biyosorbanına ait IR spektrumları

Şekil 7.18’de İPG biyosorbanında Pb^{2+} biyosorpsiyonu öncesi 3429 cm^{-1} ’de gözlenen pik $-OH$ ve $-NH$ gerilmelerini göstermektedir. Pb^{2+} biyosorpsiyonu sonrası bu pik 3425 cm^{-1} ’e kaymıştır. İPG ve Pb^{2+} yüklenmiş İPG biyosorbanlarında 2925 , 2860 , 2858 cm^{-1} ’de $-CH_3$ ve $-CH_2$ gruplarının simetrik gerilme titreşimleri gerçekleşmiş, aynı gruplara ait eğilme titreşimleri her iki biyokütle sistemi için 1375 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. İPG biyosorban sisteminde 1633 , 1230 , 1039 cm^{-1} bölgelerindeki pikler Pb^{2+} biyosorpsiyonu sonrasında sırasıyla 1643 , 1236 ve 1037 cm^{-1} ’e kaymıştır. Bu pikler sırasıyla amid-I karbonil, $C-O$ ve $P-OH$ gerilme titreşimleri olarak değerlendirilebilir. Sonuç olarak, elde edilen bu veriler İPG biyosorbanı yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların kurşun biyosorpsiyonunda aktif bir role sahip olduğunu göstermektedir.

7.4.2. SEM ve EDX analizleri

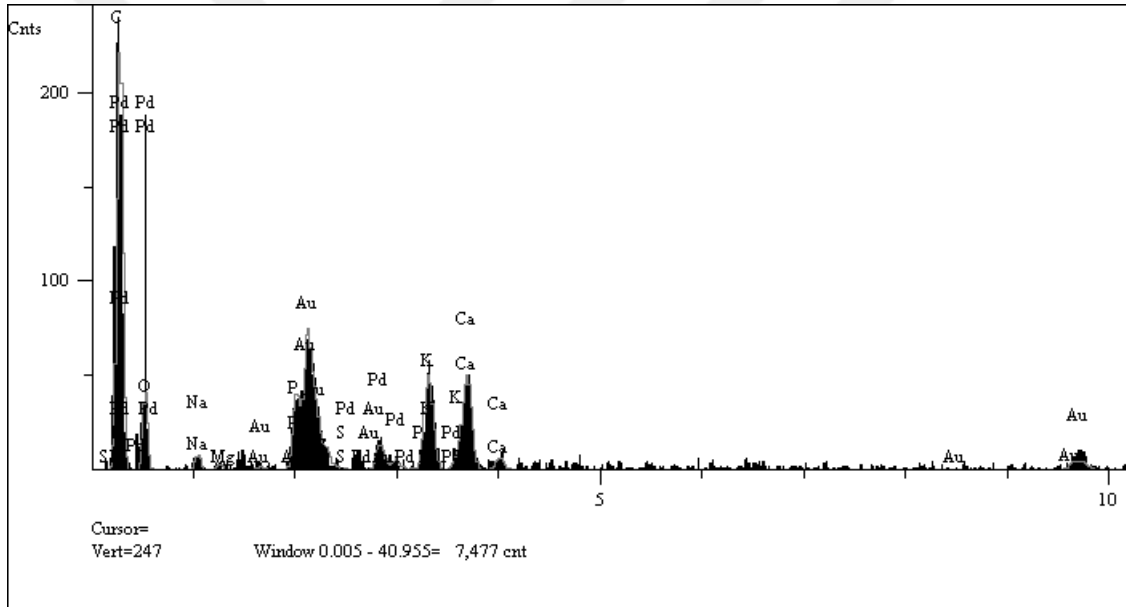
Biyokütle yüzeyinin analizinin yapılması ve olası immobilize biyosorban-Pb²⁺ etkileşimlerini açıklamak için SEM analizleri yapılmış, İPG biyosorbanının ve kurşun yüklenmiş İPG biyosorbanının 3000 ve 1500 kat büyütülmesiyle elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 7.19’da verilmiştir.



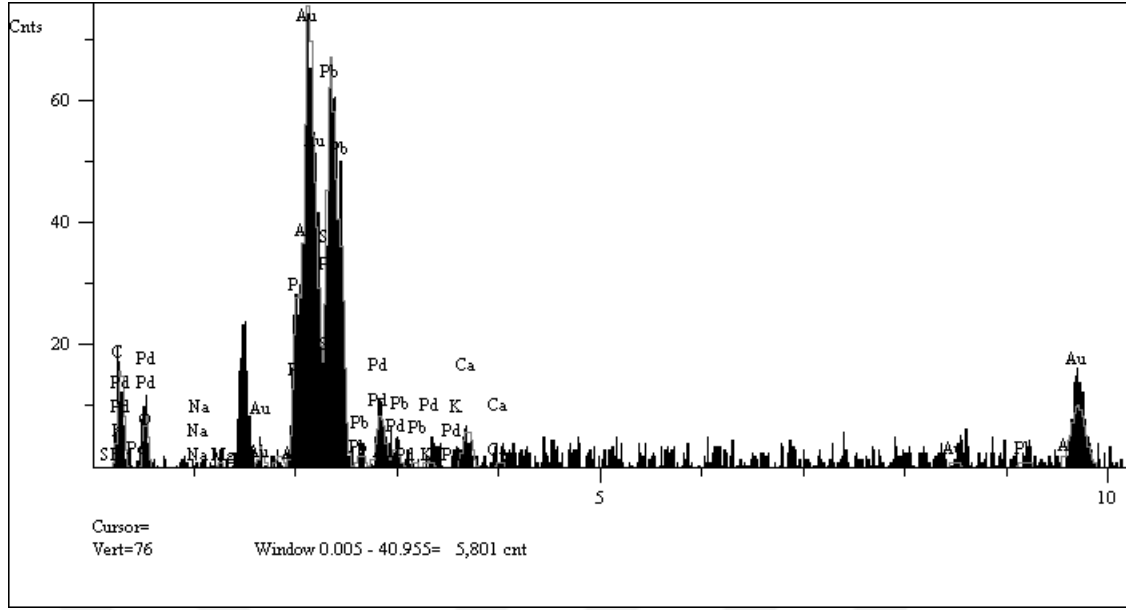
Şekil 7.19. (a) Kurşun biyosorpsiyonu öncesi İPG, (b) Kurşun biyosorpsiyonu sonrası İPG biyosorbanının SEM görüntüleri

Şekil 7.19’da kurşun biyosorpsiyonu öncesi İPG biyosorbanının SEM görüntülerinde (a) yüzeyin, düzensiz, pürüzlü, gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu yapısal morfolojinin, metal iyonlarının yüzeye tutulması için elverişli bir ortam sağladığı düşünülebilir. Kurşun biyosorpsiyonu sonrası İPG biyosorbanının (b) yüzeyi kısmen daha pürüzsüz hale gelmiştir. Bu durum Pb^{2+} iyonlarının yüzeye tutunduğunu kanıtlar niteliktedir.

EDX analizleri biyokütle yüzeyinde bulunan elementlerin tespitinde yardımcı olmaktadır. Şekil 7.20 İPG biyosorbanının, Şekil 7.21 ise kurşun biyosorpsiyonu sonrası İPG biyosorbanının EDX analizlerini göstermektedir.



Şekil 7.20. İPG biyosorbanının kurşun biyosorpsiyonu öncesi EDX spektrumu



Şekil 7.21. İPG biyosorbanının kurşun biyosorpsiyonu sonrası EDX spektrumu

Şekil 7.20’de biyosorpsiyon öncesi İPG biyosorbanının EDX spektrumlarına bakıldığında bulunmayan Pb^{2+} pikleri Şekil 7.21’de biyosorpsiyon sonrası İPG biyosorbanında açıkça gözlenmektedir. Ayrıca Şekil 7.20’de gözlenen S piki kurşun biyosorpsiyonu sonrasında kaybolmuş, Ca, Mg, Na, K piklerinin şiddetlerinde de azalma gerçekleşmiştir. (Şekil 7.21) Bu durum biyosorpsiyon sürecinde iyon değişim mekanizmasının da rol oynamış olabileceğini göstermektedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *P. gigantea* hücrelerinin muz kabuğundan hazırlanan biyokütle üzerine pasif immobilizasyonu ile yeni bir immobilize biyomateryal üretilmiştir. Hazırlanan bu materyalin sulu ortamdan Pb^{2+} giderim potansiyeli incelenmiştir. Ilımlı bir pH değerinde giderim sağlanmış, düşük miktarda sorban materyal ile 10 dk gibi oldukça kısa bir sürede biyosorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon denge verilerinin incelenen modeller arasında Langmuir izoterm modeli ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeli ile uyumlu bir mekanizma ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Sürekli sistem çalışmalarından elde edilen sonuçlar, geliştirilen biyomateryalin bu tip kullanıma da uygun olabilecek, rejenerasyon yeteneğine sahip ve gerçek örnek uygulamasında başarılı olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak arıtım sürecinde etkili bir alternatif özelliği taşıyan yeni bir immobilize biyosorban, sorpsiyon dinamikleri ile birlikte ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aguayo–Villarreal, I. A., Bonilla–Petriciolet, A. , Muñiz–Valencia, R., 2017, Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions, *Journal of Molecular Liquids*, 230, 686–695.
- Ahmad, M. F., Haydar, S., Bhatti, A. A. , Bari, A. J., 2014, Application of artificial neural network for the prediction of biosorption capacity of immobilized *Bacillus subtilis* for the removal of cadmium ions from aqueous solution, *Biochemical Engineering Journal*, 84, 83–90.
- Akar, S. T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A. vd., 2009a, 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, 98–104.
- Akar, S. T., Gorgulu, A., Anilan, B., Kaynak, Z. , Akar, T., 2009b, Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1, 126–133.
- Akar, T. ,Tunali, S., 2006, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution, *Bioresource Technology*, 97, 15, 1780–1787.
- Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 38, 1, 89–99.
- Aksu, Z. ,Balibek, E., 2007, Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 1, 210–220.
- Aksu, Z., Eğretli, G., Kutsal, T., 1998, A comparative study of copper(II) biosorption on Ca–alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column, *Process Biochemistry*, 33, 4, 393–400.
- Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T., 1992, The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environmental Technology*, 13, 6, 579–586.
- Al–Rub, F., A. A., El–Naas, M. H., Benyahia, F., Ashour, I., 2004, Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells, *Process Biochemistry*, 39, 11, 1767–1773.
- Al Hawari, A., 2004, Biosorption of lead, copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass, NQ90371 thesis, Concordia University (Canada), 173 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Alipanahpour Dil, E., Ghaedi, M., Ghezelbash, G. R., Asfaram, A., Purkait, M. K., 2017, Highly efficient simultaneous biosorption of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} by Live yeast *Yarrowia lipolytica* 70562 following response surface methodology optimization: Kinetic and isotherm study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 162–172.
- Allouche, F.–N., Mameri, N., Guibal, E., 2011, Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 168, 3, 1174–1184.
- Anayurt, R. A., Sari, A., Tuzen, M., 2009, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass, *Chemical Engineering Journal*, 151, 1–3, 255–261.
- Antizar–Ladislao, B., Sheikholeslami, R., 2011, *Water Production and Wastewater Treatment*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, p.628.
- Arıca, M. Y., Bayramoğlu, G., 2005, Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor–caju*: preparation and kinetic characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, 1–3, 203–211.
- Asuquo, E. D., Martin, A. D., 2016, Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: characterisation, kinetic and isotherm studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4, 4207–4228.
- Awwad, A. M., Salem, N. M., 2014, Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 5, 486–493.
- Ayangbenro, A. S., Babalola, O. O., 2017, A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents, *International journal of environmental research and public health*, 14, 1, 94.
- Bai R, S., Abraham, T. E., 2001, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, 79, 1, 73–81.
- Bertagnolli, C., da Silva, M. G. C., Guibal, E., 2014, Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*, *Chemical Engineering Journal*, 237, 362–371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bhatnagar, A., Vilar, V. J. P., Ferreira, C., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R., 2012, Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*), *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 256–266.
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A. vd., 2013, Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín–Lara, M. A., Tenorio, G., 2009, The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal*, 148, 2, 473–479.
- Blázquez, G., Martín–Lara, M., Tenorio, G., Calero, M., 2011, Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1, 170–177.
- Boudrahem, F., Aissani–Benissad, F., Soualah, A., 2011, Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 5, 1804–1812.
- Brady, D., Duncan, J., 1994, Binding of heavy metals by the cell walls of *Saccharomyces cerevisiae*, *Enzyme and Microbial Technology*, 16, 7, 633–638.
- Bueno, B., Torem, M., De Carvalho, R. J., Pino, G., De Mesquita, L., 2011, Fundamental aspects of biosorption of lead (II) ions onto a *Rhodococcus opacus* strain for environmental applications, *Minerals Engineering*, 24, 14, 1619–1624.
- Campoy, S., Álvarez–Rodríguez, M. L., Recio, E., Rumbero, A., Coque, J. J. R., 2009, Biodegradation of 2, 4, 6–TCA by the white-rot fungus *Phlebia radiata* is initiated by a phase I (O-demethylation)–phase II (O-conjugation) reactions system: implications for the chlorine cycle, *Environmental microbiology*, 11, 1, 99–110.
- 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.
- Cheremisinoff, N. P., 2001, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Elsevier Science, Burlington, p. 335–404.
- Chojnacka, K., 2009, *Biosorption and bioaccumulation in practice*, Nova Science Publishers p. 3–5.
- Coman, V., Robotin, B., Ilea, P., 2013, Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review, *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229–238.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- 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, 1, 293–300.
- Çelik, S., Tunali Akar, S., Şölener, M., Akar, T., 2017, Anionically reinforced hydrogel network entrapped fungal cells for retention of cadmium in the contaminated aquatic media, Journal of Environmental Management, 204, 583–593.
- Delshab, S., Kouhgard, E., Ramavandi, B., 2016, Data of heavy metals biosorption onto *Sargassum oligocystum* collected from the northern coast of Persian Gulf, Data in Brief, 8, 235–241.
- Dhankhar, R., Hooda, A., 2011, Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, Environmental Technology, 32, 5, 467–491.
- Doble, M., Kumar, A., 2005, Biotreatment of Industrial Effluents, Elsevier Science, Burlington, United States, 337 p.
- dos Santos, W. N. L., Cavalcante, D. D., da Silva, E. G. P., das Virgens, C. F., Dias, F. d. S., 2011, Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber), Microchemical Journal, 97, 2, 269–273.
- Dubin, M., Radushkevich, L., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Chem. Zentr, 1, 1, 875.
- Duffus, J. H., McGregor, D. B., Iupac, Worth, H. G. J., Aldridge, R. vd., 1996, Fundamental Toxicology for Chemists, Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 175–179.
- Dursun, A. Y., 2006, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, Biochemical Engineering Journal, 28, 2, 187–195.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C. vd., 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. –H., Indraswati, N. vd., 2009, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 2, 616–645.
- 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.
- Fomina, M., Gadd, G. M., 2014, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57, 385, e470.
- Fu, F., Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 3, 407–418.
- Gadd, G. M., 2009, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1, 13–28.
- García–Rosales, G., Colín–Cruz, A., 2010, Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge, *Journal of Environmental Management*, 91, 11, 2079–2086.
- Gherasim, C. –V., Křivčík, J., Mikulášek, P., 2014, Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 256, 324–334.
- Golie, W. M., Upadhyayula, S., 2017, An investigation on biosorption of nitrate from water by chitosan based organic–inorganic hybrid biocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 489–502.
- Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U., 2005, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresource Technology*, 96, 1, 103–109.
- Guibal, E., Roulph, C., Le Cloirec, P., 1995, Infrared spectroscopic study of uranyl biosorption by fungal biomass and materials of biological origin, *Environmental Science & Technology*, 29, 10, 2496–2503.
- Guisan, J. M., 2013, *New opportunities for immobilization of enzymes*, *Immobilization of enzymes and cells*, Springer, p. 1–13.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V. N., Soylak, M. vd., 2009, Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.), Chemical Engineering Journal, 153, 1, 62–69.
- Gupta, V., Rastogi, A., 2008, Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, Journal of Hazardous Materials, 154, 1, 347–354.
- Gupta, V. K., Ali, I., 2012, Environmental Water, Elsevier Science, Amsterdam, NETHERLANDS, p. 117–129.
- Gupta, V. K., Mach, R. L., Sreenivasaprasad, S., 2015, Fungal Biomolecules, Wiley, Somerset, p.415.
- Gupte, A., Mumper, R. J., 2009, Elevated copper and oxidative stress in cancer cells as a target for cancer treatment, Cancer Treatment Reviews, 35, 1, 32–46.
- Guy, R. H., Hostynek, J. J., Hinz, R. S., 1999, Metals and the Skin: Topical Effects and Systemic Absorption, CRC Press, New York, UNITED STATES, p. 325–344.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore–and solid–diffusion kinetics in fixed–bed adsorption under constant–pattern conditions, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 2, 212–223.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran–Duman, D., Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69, 69.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J., Liu, H., 2005, Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, Journal of Hazardous Materials, 125, 1–3, 266–271.
- Harrison, R. M., Holman, C., Chester, R., Slater, D. H., Eduljee, G. vd., 2001, Pollution, Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.617.
- Hassan, S. H., Koutb, M., Nafady, N. A., Hassan, E. A., 2018, Potentiality of *Neopestalotiopsis clavispota* ASU1 in biosorption of cadmium and zinc, Chemosphere, 202, 750–756.
- Hayat, K., Menhas, S., Bundschuh, J., Chaudhary, H. J., 2017, Microbial biotechnology as an emerging industrial wastewater treatment process for arsenic mitigation: A critical review, Journal of Cleaner Production, 151, 427–438.
- He, J., Chen, J. P., 2014, A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools, Bioresource Technology, 160, 67–78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hirata, A., Corcoran, G. B. , Hirata, F., 2010, Carcinogenic heavy metals replace Ca^{2+} for DNA binding and annealing activities of mono-ubiquitinated annexin A1 homodimer, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 248, 1, 45–51.
- Hirata, A., Corcoran, G. B., Hirata, F., 2011, Carcinogenic heavy metals, As^{3+} and Cr^{6+} , increase affinity of nuclear mono-ubiquitinated annexin A1 for DNA containing 8-oxo-guanosine, and promote translesion DNA synthesis, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 252, 2, 159–164.
- Hlihor, R. M., Figueiredo, H., Tavares, T., Gavrilescu, M., 2017, Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr(VI): Batch and column studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 108, 44–56.
- Ho, Y. –S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451–465.
- Holan, Z. ,Volesky, B., 1995, Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 53, 2, 133–146.
- Huang, W., Liu, Z.–m., 2013, Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 113–119.
- Humans., 2006, Inorganic and organic lead compounds, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 87, p. 1–471.
- Iqbal, M., Edyvean, R. G. J., 2004, Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, 17, 2, 217–223.
- Iqbal, M., Saeed, A., 2007, Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, *Process Biochemistry*, 42, 2, 148–157.
- Jiang, L., Zhou, W., Liu, D., Liu, T., Wang, Z., 2017, Biosorption isotherm study of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} biosorption onto marine bacterium *Pseudoalteromonas sp.* SCSE709–6 in multiple systems, *Journal of Molecular Liquids*, 247, 230–237.
- 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.
- John Peter, A. L., Viraraghavan, T., 2008, Removal of thallium from aqueous solutions by modified *Aspergillus niger* biomass, *Bioresource Technology*, 99, 3, 618–625.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kadali, V. K., 2013, Study of heavy metal biosorption from water using a low-cost biosorbent: Grapefruit peel, 1550004 thesis, Lamar University – Beaumont, 97 p.
- Kaplan, D., 2013, Absorption and adsorption of heavy metals by microalgae, Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology, Second Edition, 602–611.
- Kapoor, A., 1998, Removal of heavy metals from aqueous solution by fungi *Aspergillus niger*, NQ30261 thesis, The University of Regina (Canada), 233 p.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1995, Fungal biosorption an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review, Bioresource Technology, 53, 3, 195–206.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1997, Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*, Bioresource Technology, 61, 3, 221–227.
- Kariuki, Z., Kiptoo, J., Onyancha, D., 2017, Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass '*Lepiota hystrix*', South African Journal of Chemical Engineering, 23, 62–70.
- Khan Rao, R. A., Khatoon, A., 2017, Aluminate treated Casuarina equisetifolia leaves as potential adsorbent for sequestering Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, Journal of Cleaner Production, 165, 1280–1295.
- Kim, S. Y., Jin, M. R., Chung, C. H., Yun, Y. –S., Jahng, K. Y. vd., 2015, Biosorption of cationic basic dye and cadmium by the novel biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 strain, Journal of Bioscience and Bioengineering, 119, 4, 433–439.
- Kocsis, A., Molnar, H., 2009, Genotoxicity, Nova Science Publishers, Incorporated, New York, UNITED STATES, p. 79–111.
- Kotrba, P., Mackova, M. , Macek, T., 2011, Microbial biosorption of metals–General Introduction, Microbial biosorption of metals, Springer (Eds.), p. 329.
- Kulkarni, R. M., Shetty, K. V., Srinikethan, G., 2014, Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628), Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, 4, 1628–1635.
- Kumar, P., Singh, H., Kapur, M., Mondal, M. K., 2014, Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents, Journal of Water Process Engineering, 3, 67–73.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Thavamani, P., Lee, Y. B., Naidu, R. vd., 2017, *Quercus robur* acorn peel as a novel coagulating adsorbent for cationic dye removal from aquatic ecosystems, *Ecological Engineering*, 101, 3–8.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39.
- Lang, W., Buranaboripan, W., Wongchawalit, J., Parakulsuksatid, P., Vanichsiratana, W. vd., 2013, Biosorption of lead from acid solution using chitosan as a supporting material for spore forming–fungal biomass encapsulation, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 3, 579–590.
- 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, D., Xu, X., Yu, H., Han, X., 2017, Characterization of Pb^{2+} biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China, *Journal of Environmental Management*, 196, 8–15.
- Li, X.-m., Liao, D. -x., Xu, X. -q., Yang, Q., Zeng, G. -m. vd., 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.
- Liu, C., Ngo, H. H., Guo, W. , Tung, K. -L., 2012, Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water, *Bioresource Technology*, 119, 349–354.
- Liu, Y., Wang, J., 2009, *Fundamentals and Applications of Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, UNITED STATES, p.304.
- Lodeiro, P., Herrero, R., de Vicente, M. E. S., 2007, Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: a review, *Environmental Chemistry*, 3, 6, 400–418.
- Lu, W. -B., Shi, J. -J., Wang, C. -H., Chang, J. -S., 2006, Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance, *Journal of Hazardous Materials*, 134, 1, 80–86.
- Ma, X., Cui, W., Yang, L., Yang, Y., Chen, H. vd., 2015, Efficient biosorption of lead(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions by functionalized cell with intracellular $CaCO_3$ mineral scaffolds, *Bioresource Technology*, 185, 70–78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Maher, A., Sadeghi, M., Moheb, A., 2014, Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology, *Desalination*, 352, 166–173.
- Mahmoud, M. E., Abdou, A. E. H., Mohamed, S. M. S., Osman, M. M., 2016, Engineered *Staphylococcus aureus* via immobilization on magnetic Fe₃O₄-phthalate nanoparticles for biosorption of divalent ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4, Part A, 3810–3824.
- Mara, D., Horan, N. J., Horan, N. J., 2003, *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, Elsevier Science, Burlington.
- Masoumi, F., Khadivinia, E., Alidoust, L., Mansourinejad, Z., Shahryari, S. vd., 2016, Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium sp.* FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1, 950–957.
- Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S. K., 2015, Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater–A review, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265.
- Mishra, A. K., 2014, *Application of Nanotechnology in Water Research*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey ,Scrivener Publishing LLC, Salem,Massachusetts., Canada, p. 88.
- Mohee, R., Mudhoo, A., 2012, *Bioremediation and Sustainability*, Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, p.410.
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L., 2017, Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass, *New Biotechnology*, 39, 110–124.
- Moyo, M., Pakade, V. E., Modise, S. J., 2017, Biosorption of lead (II) by chemically modified *Mangifera indica* seed shells: Adsorbent preparation, characterization and performance assessment, *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 40–51.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R., Abburi, K., 2010, Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 157, 2, 357–365.
- Muzaffar, R., Tahir, A., Sholkamy, E. N., Mostafa, A. A., Al–arfaj, A. A. vd., 2016, Development of fungal biofilm on *Luffa cylindrica* for biosorption of zinc (II) from aqueous solution, *Feb– Fresenius Environmental Bulletin*, 5528.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nadeem, R., Ansari, T. M., Khalid, A. M., 2008a, Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 1, 64–73.
- Nadeem, R., Hanif, M. A., Shaheen, F., Perveen, S., Zafar, M. N. vd., 2008b, Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb (II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2, 335–342.
- Naja, G., Volesky, B., 2011, The mechanism of metal cation and anion biosorption, *Microbial biosorption of metals*, Springer (Eds.), p. 19–58.
- National Research Council, S., 1993, Measuring Lead Exposure in Infants, Children, and Other Sensitive Populations, National Academies Press, Washington, UNITED STATES, p. 167.
- Ng, C., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M., 2002, Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system, *Bioresource Technology*, 85, 2, 131–135.
- Ngah, W. 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.
- Ni, H., Xiong, Z., Ye, T., Zhang, Z., Ma, X. vd., 2012, Biosorption of copper(II) from aqueous solutions using volcanic rock matrix-immobilized *Pseudomonas putida* cells with surface-displayed cyanobacterial metallothioneins, *Chemical Engineering Journal*, 204–206, 264–271.
- Niranjane, A. P., Madhou, P., Stevenson, T. W., 2007, The effect of carbohydrate carbon sources on the production of cellulase by *Phlebia gigantea*, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 6, 1464–1468.
- Niu, H., 2002, Biosorption of anionic metal species, NQ85728 thesis, McGill University (Canada), 158 p.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, E., Gürses, A., Canpolat, N., 2002, The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*, *Bioresource Technology*, 85, 3, 331–333.
- 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.
- 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, 1, 219–229.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pacheco, P. H., Gil, R. A., Cerutti, S. E., Smichowski, P., Martinez, L. D., 2011, Biosorption: A new rise for elemental solid phase extraction methods, *Talanta*, 85, 5, 2290–2300.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N. vd., 2015, Biosorption of zinc(II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 18–28.
- Park, S. –I., Kwak, I. S., Bae, M. A., Mao, J., Won, S. W. vd., 2012, Recovery of gold as a type of porous fiber by using biosorption followed by incineration, *Bioresource Technology*, 104, 208–214.
- Prithviraj, D., Deboleena, K., Neelu, N., Noor, N., Aminur, R. vd., 2014, Biosorption of nickel by *Lysinibacillus* sp. BA2 native to bauxite mine, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 260–268.
- Purkayastha, D., Mishra, U., Biswas, S., 2014, A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution, *Journal of Water Process Engineering*, 2, 105–128.
- Qaiser, S., Saleemi, A. R., Umar, M., 2009, Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: batch and column study, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 2–3, 998–1005.
- Rana, S. V. S., 2014, *Environmental Biotechnology*, p. 283.
- Reddy, D. H. K., Harinath, Y., Sessaiah, K., Reddy, A. V. R., 2010, Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves, *Chemical Engineering Journal*, 162, 2, 626–634.
- Ren, G., Jin, Y., Zhang, C., Gu, H., Qu, J., 2015, Characteristics of *Bacillus* sp. PZ–1 and its biosorption to Pb (II), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 117, 141–148.
- Reynolds, M., Stoddard, L., Bessalov, I., Zhitkovich, A., 2007, Ascorbate acts as a highly potent inducer of chromate mutagenesis and clastogenesis: linkage to DNA breaks in G 2 phase by mismatch repair, *Nucleic Acids Research*, 35, 2, 465–476.
- Riaz, M., Nadeem, R., Hanif, M. A., Ansari, T. M. , Rehman, K. –u., 2009, Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1, 88–94.
- Rodríguez Couto, S., 2009, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnology Advances*, 27, 3, 227–235.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Perez, L. A., 2016, Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and phenol removal, *Industrial Crops and Products*, 84, 344–349.
- Ronda, A., Martín-Lara, M., Calero, M. , Blázquez, G., 2013, Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning, *Ecological Engineering*, 58, 278–285.
- Saeed, A., Akhter, M. W., Iqbal, M., 2005, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Separation and Purification Technology*, 45, 1, 25–31.
- 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.
- Saha, G. C., Hoque, M. I. U., Miah, M. A. M., Holze, R., Chowdhury, D. A. vd., 2017, Biosorptive removal of lead from aqueous solutions onto Taro (*Colocasia esculenta*(L.) Schott) as a low cost bioadsorbent: Characterization, equilibria, kinetics and biosorption-mechanism studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 3, 2151–2162.
- Sarı, A., Tuzen, M., 2008, Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 2, 448–454.
- 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.
- Sayyadi, S., Ahmady-Asbchin, S., Kamali, K., Tavakoli, N., 2017, Thermodynamic, equilibrium and kinetic studies on biosorption of Pb^{2+} from aqueous solution by *Bacillus pumilus* sp. AS1 isolated from soil at abandoned lead mine, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 701–708.
- Scott, J., Palmer, S., 1990, Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, 2, 221–225.
- Sharma, S. K., Sanghi, R., 2012, *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, p. 95–145.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sheng, P. X., Ting, Y. –P., Chen, J. P., 2007, Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum sp.* in single–and multiple–metal systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8, 2438–2444.
- Skowronski, T., Pirszel, J., Pawlik–Skowronska, B., 2001, Heavy metal removal by the waste biomass of *Penicillium chrysogenum*, *Water Quality Research Journal of Canada*, 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.
- Srinivas, T., 2008, *Environmental Biotechnology*, New Age International Pvt. Ltd., Publishers, Daryaganj, INDIA, p. 1–50.
- Subbaiah, M. V., Yuvaraja, G., Vijaya, Y., Krishnaiah, A., 2011, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by fungus (*Trametes versicolor*) biomass, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 6, 965–971.
- Şener, M., Reddy, D. H. K., Kayan, B., 2014, Biosorption properties of pretreated sporopollenin biomass for lead(II) and copper(II): Application of response surface methodology, *Ecological Engineering*, 68, 200–208.
- Talaro, K., Talaro, A., 2002, *Drugs, microbes, host–The elements of chemotherapy*, Foundations in Microbiology. 4th ed. Mc Grow Hill, New York, 348–379.
- 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*, 2, 2, 1018–1026.
- Taşdemir, T., Erdem, V., 2017, Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi, s. 109–121.
- Terhonen, E., Sun, H., Buée, M., Kasanen, R., Paulin, L. vd., 2013, Effects of the use of biocontrol agent (*Phlebiopsis gigantea*) on fungal communities on the surface of Picea abies stumps, *Forest Ecology and Management*, 310, 428–433.
- Thevannan, A., Mungroo, R., Niu, C. H., 2010, Biosorption of nickel with barley straw, *Bioresource Technology*, 101, 6, 1776–1780.
- Thirumavalavan, M., Lai, Y. –L., Lin, L. –C., Lee, J. –F., 2009, Cellulose–based native and surface modified fruit peels for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution: Langmuir adsorption isotherms, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 3, 1186–1192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tobin, J. M., Cooper, D. G., Neufeld, R. J., 1990, Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 12, 8, 591–595.
- Treen–Sears, M. E., Volesky, B., Neufeld, R. J., 1984, Ion exchange/complexation of the uranyl ion by *Rhizopus* biosorbent, *Biotechnology and bioengineering*, 26, 11, 1323–1329.
- Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., Ganeva, S., 2010, Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*, *Bioresource Technology*, 101, 6, 1727–1731.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1982a, The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnology and bioengineering*, 24, 4, 955–969.
- Tsezos, M., Volesky, B., 1982b, The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnology and bioengineering*, 24, 2, 385–401.
- Tunali Akar, S., Arslan, S., Alp, T., Arslan, D., Akar, T., 2012, Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 82–90.
- Tunali, S., Akar, T., 2006, Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 1, 137–145.
- Tunali, S., Akar, T., Özcan, A. S., Kiran, I., Özcan, A., 2006a, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*, 47, 3, 105–112.
- Uddin, M. K., 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.
- Uluozlu, O. D., Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M., 2008, Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass, *Bioresource Technology*, 99, 8, 2972–2980.
- Valko, M., Morris, H., Cronin, M. T. D., 2005, Metals, Toxicity and Oxidative Stress, *Current Medicinal Chemistry*, 12, 10, 1161–1208.
- Veera, S., 2013, The use of teabags containing Indian banana peel powder for removal of toxic metal ions from drinking water, 1537880 thesis, Lamar University Beaumont, 77 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vemula, P. K., 2012, The removal of toxic metal ions from drinking water by using tea bags containing bio-waste materials, 1532098 thesis, Lamar University Beaumont, 77 p.
- Verma, D. K., Hasan, S. H., Ranjan, D., Banik, R. M., 2014, Modified biomass of *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on luffa sponge for biosorption of hexavalent chromium, International Journal of Environmental Science and Technology, 11, 7, 1927–1938.
- 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.
- Vieira, M., de Almeida Neto, A., Da Silva, M., Carneiro, C., Melo Filho, A., 2014, Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31, 2, 519–529.
- Vijayaraghavan, K., Prabu, D., 2006, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, Journal of Hazardous Materials, 137, 1, 558–564.
- 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, 195–200.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y. –S., 2008, Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26, 3, 266–291.
- Volesky, B., 1990, Removal and recovery of heavy metals, Biosorption of Heavy Metals, p. 7–43.
- Volesky, B., 2007, Biosorption and me, Water Research, 41, 18, 4017–4029.
- Volesky, B., May, H., Holan, Z., 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology and bioengineering, 41, 8, 826–829.
- Wang, G., Zhang, S., Yao, P., Chen, Y., Xu, X. vd., 2018, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by *Phytolacca americana* L. biomass as a low cost biosorbent, Arabian Journal of Chemistry, 11, 1, 99–110.
- Wang, J., Chen, C., 2009, Biosorbents for heavy metals removal and their future, Biotechnology Advances, 27, 2, 195–226.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, L., 2003, Study of magnetite –immobilized bacterial cell system for removal and recovery of heavy metals from electroplating effluent, 3080247 thesis, Hong Kong Polytechnic University (Hong Kong), 315 p.
- Wase, D. A. J., Forster, C., 2002, Biosorbents for Metal Ions, Taylor & Francis Ltd., London, United States, p.249.
- 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, 2, 31–60.
- World Health Organisation, S., 2002, Lead, World Health Organization, Geneva, SWITZERLAND.
- Xiao-jing, H., Hai-dong, G., Ting-ting, Z., Yu, J., Juan-juan, Q., 2014, Biosorption mechanism of Cu^{2+} by innovative immobilized spent substrate of fragrant mushroom biomass, Ecological Engineering, 73, 509–513.
- Yakup Arica, M., Arpa, Ç., Ergene, A., Bayramoğlu, G., Genç, Ö., 2003, Ca–alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, Carbohydrate Polymers, 52, 2, 167–174.
- Yan, G., 2001, Heavy metal biosorption by the fungus, *Mucor rouxii*, NQ60215 thesis, The University of Regina (Canada), 317 p.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2001, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, Bioresource Technology, 78, 3, 243-249.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2003, Heavy–metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, Water Research, 37, 18, 4486–4496.
- Yang, J., 2000, Biosorption of uranium and cadmium on *Sargassum* seaweed biomass, NQ64698 thesis, McGill University (Canada), 150 p.
- Yus Azila, Y., Mashitah, M. D., Bhatia, S., 2008, Process optimization studies of lead (Pb(II)) biosorption onto immobilized cells of *Pycnopus sanguineus* using response surface methodology, Bioresource Technology, 99, 18, 8549–8552.
- Yuvaraja, G., Krishnaiah, N., Subbaiah, M. V., Krishnaiah, A., 2014, Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by Solanum melongena leaf powder as a low–cost biosorbent prepared from agricultural waste, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 114, 75–81.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zahrzewski, Zakrzewski, S. F., 2002, Environmental Toxicology, Oxford University Press, Cary, UNITED STATES, p. 204–207.
- Zhang, J. –w., Bi, F. –z., Wang, Q. –j., Wang, W. –l., Liu, B. vd., 2017, Characteristics and influencing factors of cadmium biosorption by the stem powder of the invasive plant species *Solidago canadensis*, Ecological Engineering.
- Zhou, K., Yang, Z., Liu, Y., Kong, X., 2015, Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 3, 2219–2228.
- Zubair, A., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Shafqat, F., 2008, Kinetic and Equilibrium Modeling for Cr(III) and Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by *Citrus reticulata* Waste Biomass, Water, Air, and Soil Pollution, 191, 1, 305–318.
- Zouboulis, A. I., Matis, K. A., Loukidou, M., Šebesta, F., 2003, Metal biosorption by PAN-immobilized fungal biomass in simulated wastewaters, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 212, 2–3, 185–195.