İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI MAKRO ALGLERİN ESER ELEMENT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Aslı EGE BİLEN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI MAKRO ALGLERİN ESER ELEMENT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Aslı EGE BİLEN
(509042206)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güleren DÖNER

ARALIK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509042206 numaralı Doktora Öğrencisi **Aslı EGE BİLEN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"BAZI MAKRO ALGLERİN ESER ELEMENT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Güleren DÖNER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Süleyman AKMAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	……...
	Prof. Dr. Esma TÜTEM İstanbul Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Özgül ÖZCAN TAŞPINAR İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. İkbal KOYUNCU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **21 Eylül 2012**
Savunma Tarihi : **28 Aralık 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca bilgisi ile beni yönlendiren ve desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Güleren DÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun süreçte yardımlarını ve desteklerini benden esirgemeyen Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki sevgili Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve 18 senedir eğitim hayatımızı beraber sürdürdüğümüz sevgili dostum Aslı BAYSAL'a teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca bana gösterdikleri sonsuz sabır, ilgi ve desteklerinden dolayı başta annem Emine EGE, daha sonra ablacım Elif AKAR, kardeşim Davut EGE ve örnek toplama aşamasındaki büyük yardımları için eşim Melih BİLEN ve kuzenim Gülşah EGE olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2012

Aslı EGE BİLEN
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xix**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ VE ESER ELEMENTLER **3**
2.1 Atomik Spektrometrinin Tarihçesi 3
2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometrinin Teorisi 3
2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi 4
2.3.1 Işın kaynakları 5
2.3.2 Atomlaştırıcılar 7
2.3.3 Monokromatörler 10
2.3.4 Dedektörler 10
2.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz 11
2.4.1 Lineer kalibrasyon yöntemi 11
2.4.2 Standart Ekleme Yöntemi 11
2.6 Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi 12
2.6.1 Kadmiyum 12
2.6.2 Bakır 13
2.6.3 Kurşun 14
3. ADSORPSİYON VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER **17**
3.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Adsorpsiyon İzotermleri 17
3.1.1 Langmuir İzoterm Modeli 17
3.1.2 Freundlich İzoterm Modeli 18
3.2 Termodinamik Parametreler 19
3.4 Biyosorpsiyon 20
3.4.1 Biyosorpsiyonla ilgili literatür çalışmaları 23
4. MAKRO ALGLER **29**
4.1 Ceramium rubrum 30
4.2 Ulva lactuca 31
5. DENEYSEL KISIM **33**
5.1 Kullanılan Kimyasallar 33
5.2 Kullanılan Cihazlar 33
5.3 Alg Örneklerine Uygulanan İşlemler 34
5.3.1 Alg örneklerinin kurutulması 34
5.3.2 Alg örneklerinin NaOH ile muamele edilmesi 34
5.3.3 Alg örneklerinin formaldehit ile muamele edilmesi 34

5.3.4 Alg örneklerinin immobilizasyonu 35
5.4 Optimum Parametrelerin Belirlenmesi Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Prosedür 35
5.5 Standart Kalibrasyon Yöntemi 36
6. SONUÇLAR 39
6.1 Alglerin Sistematik Analizi 39
6.2 Alglerin Su Yüzdelerinin Tayini 39
6.3 Alglerin Tanecik Boyutunun Belirlenmesi 39
6.4 Alglerin Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektrometri ile Analizi 40
6.5 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda pH Etkisi 43
6.5.1 Bakır, kadmiyum ve kurşunun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH Etkisi 43
6.5.1.1 Bakırın Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi 43
6.5.1.2 Kadmiyumun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi 43
6.5.1.3 Kurşunun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi 44
6.5.2 Bakır, kadmiyum ve kurşunun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi 45
6.5.2.1 Bakırın Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi 45
6.5.2.2 Kadmiyumun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi 45
6.5.2.3 Kurşunun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi 46
6.6 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Biyokütle Konsantrasyonunun Etkisi 47
6.6.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 47
6.6.1.1 Eser elementlerin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 47
6.6.1.2 Eser elementlerin kurutulmuş ve modifiye edilmiş Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 47
6.6.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 49
6.6.2.1 Eser elementlerin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 49
6.6.2.2 Eser elementlerin kurutulmuş ve modifiye edilmiş Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 49
6.7 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi 51
6.7.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi 51
6.7.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi 52
6.8 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Çalkalama Hızının Etkisi 53
6.8.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi 53
6.8.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi 55
6.9 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi 56
6.9.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 56
6.9.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 58
6.10 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Çalkalama Süresinin Adsorpsiyona Etkisi 60

6.10.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda çalkalama süresinin adsorpsiyona etkisi 60
6.10.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda çalkalama süresinin adsorpsiyona etkisi 62
6.10.3 Eser elementlerin algler üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermleri 64
6.11 Eser Elementlerin Alglerden Geri Kazanımı 67
6.11.1 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımı 67
6.11.1.1 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımı için uygun çözeltinin seçilmesi 67
6.11.1.2 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi 69
6.11.2 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımı 71
6.11.2.1 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımı için uygun çözeltinin seçilmesi 71
6.11.2.2 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi 72
6.12 Eser Elementlerin Algler Tarafından Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi 74
6.13 Eser Elementlerin İmmobilize Edilmiş Alglere Adsorpsiyonu 76
6.13.1 Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca ve Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi 76
6.13.2 Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca ve Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 77
6.13.3 İmmobilize edilmiş alglerin yeniden kullanılabilirliği 78
6.13.4 İmmobilize edilmiş alglerle gerçekleştirielen kolon çalışmaları 79
6.13.5 Eser elementlerin immobilize edilmiş alglere adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermleri 80
6.14 Eser Elementlerin Algler Üzerine Adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler 82
6.15 Metot Validasyonu 83
6.16 Sonuçlar 86
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 95

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS : Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
EPA : Environmental Protection Agency
DCr : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum
KCr : Kurutulmuş Ceramium rubrum
NCr : NaOH ile muamele edilmiş Ceramium rubrum
FCr : Formaldehit ile muamele edilmiş Ceramium rubrum
DUl : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca
KUl : Kurutulmuş Ulva lactuca
NUl : NaOH ile muamele edilmiş Ulva lactuca
FUl : Formaldehit ile muamele edilmiş Ulva lactuca
DrCr : Dried Ceramium rubrum
NaCr : NaOH modified Ceramium rubrum
DrUl : Dried Ulva lactuca
NaUl : NaOH modified Ulva lactuca
İCr : İmmobilizied Ceramium rubrum (İmmobilize edilmiş C.rubrum)
İUl : İmmobilizied Ulva lactuca (İmmobilize edilmiş U. lactuca)
HPS : High Purity Standard

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri. 9
Çizelge 5.1 : Absorbans ölçümlerinde uygulanan aletsel parametreler. 34
Çizelge 6.1 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi……..... 47
Çizelge 6.2 : Cu(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 48
Çizelge 6.3 : Cd(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 48
Çizelge 6.4 : Pb(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 48
Çizelge 6.5 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 49
Çizelge 6.6 : Cu(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 50
Çizelge 6.7 : Cd(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 50
Çizelge 6.8 : Pb(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi 50
Çizelge 6.9 : Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi 51
Çizelge 6.10 : Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi 51
Çizelge 6.11 : Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi 52
Çizelge 6.12 : Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu iyonu konsantrasyonunun etkisi 52
Çizelge 6.13 : Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu iyonu konsantrasyonunun etkisi 53
Çizelge 6.14 : Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu iyonu konsantrasyonunun etkisi 53
Çizelge 6.15 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi 54
Çizelge 6.16 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi 54
Çizelge 6.17 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi 55
Çizelge 6.18 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi 55
Çizelge 6.19 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi 56
Çizelge 6.20 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi. 56

Çizelge 6.21 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi…57
Çizelge 6.22 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi…57
Çizelge 6.23 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi. ..58
Çizelge 6.24 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi. 58
Çizelge 6.25 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi. 59
Çizelge 6.26 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi. 59
Çizelge 6.27 : Cu(II), Cd(II) ve Cd(II)'nin Ceramium rubrum tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması 65
Çizelge 6.28 : Cu(II), Cd(II) ve Cd(II)'nin Ulva lactuca tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması. 66
Çizelge 6.29 : Literatürdeki bazı biyokütlelerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....67
Çizelge 6.30 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....68
Çizelge 6.31 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....68
Çizelge 6.32 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....68
Çizelge 6.33 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....69
Çizelge 6.34 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....69
Çizelge 6.35 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....70
Çizelge 6.36 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....70
Çizelge 6.37 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....70
Çizelge 6.38 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....71
Çizelge 6.39 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....71
Çizelge 6.40 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....72
Çizelge 6.41 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.....72
Çizelge 6.42 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....73
Çizelge 6.43 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....73
Çizelge 6.44 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....73
Çizelge 6.45 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.....74
Çizelge 6.46 : Eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi. 75
Çizelge 6.47 : C.rubrum/Ca-alginat küreciklerinin yeniden kullanılabilirliği. 78
Çizelge 6.48 : U.lactuca/Ca-alginat küreciklerinin yeniden kullanılabilirliği. 79
Çizelge 6.49 : İmmobilize alglerle oluşturulan kolonların şartları. 79

Çizelge 6.50 : Ulva lactuca-alginat kolonunun eser element adsorpsiyon yüzdeleri 80
Çizelge 6.51 : C. rubrum-alginat kolonunun eser element adsorpsiyon yüzdeleri 80
Çizelge 6.52 : Eser elementlerin immobilize algler tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması. 81
Çizelge 6.53 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) nin C.rubrum üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler 82
Çizelge 6.54 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) nin U.lactuca üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler 83
Çizelge 6.55 : Atık su standart referans materyaline eklenen eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı. 84
Çizelge 6.56 : Deniz suyuna eklenen eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı. 85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tek ışın yollu ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi. 5
Şekil 2.2 : Oyuk katot lambası. 6
Şekil 2.3 : Genel bir alevli atomlaştırıcı. 8
Şekil 2.4 : Ön-karıştırmasız ve ön-karıştırmalı atomlaştırıcılar. 9
Şekil 2.5 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması. 10
Şekil 3.1 : Langmuir izoterm grafiği. 18
Şekil 3.2 : Freundlich izoterm grafiği. 19
Şekil 4.1 : *Ceramium rubrum.* 31
Şekil 4.2 : *Ulva lactuca.* 32
Şekil 5.1 : Bakıra ait kalibrasyon grafiği. 36
Şekil 5.2 : Kadmiyuma ait kalibrasyon grafiği. 36
Şekil 5.3 : Kurşuna ait kalibrasyon grafiği. 37
Şekil 6.1 : Toplanan alg örnekleri; *Ceramium rubrum* ve *Ulva lactuca.* 39
Şekil 6.2 : Ulva lactuca örneklerinin IR spektrumları 41
Şekil 6.3 : Ceramium rubrum örneklerinin IR spektrumları. 42
Şekil 6.4 : Cu(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi. 43
Şekil 6.5 : Cd(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi. 44
Şekil 6.6 : Pb(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi. 44
Şekil 6.7 : Cu(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi. 45
Şekil 6.8 : Cd(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi. 46
Şekil 6.9 : Pb(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi. 46
Şekil 6.10 : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II)ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. 60
Şekil 6.11 : Kurutulmuş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. 61
Şekil 6.12 : Formaldehitle muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi……. ……...61
Şekil 6.13 : NaOH muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 62
Şekil 6.14 : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 62
Şekil 6.15 : Kurutulmuş Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi……..……63
Şekil 6.16 : Formaldehitle muamele edilmiş Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi. 63
Şekil 6.17 : NaOH ile muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi 64
Şekil 6.18 : Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi 76

Şekil 6.19 : Eser elementlerin immobilize edilmiş Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi 77
Şekil 6.20 : İmmobilize edilmiş C.rubrum konsantrasyonunun eser element adsorpsiyonuna etkisi 77
Şekil 6.21 : İmmobilize edilmiş U.lactuca konsantrasyonunun eser element adsorpsiyonuna etkisi 78

BAZI MAKRO ALGLERİN ESER ELEMENT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Pek çok endüstri atık suları, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, cıva, arsenik, kadmiyum, demir ve krom gibi ağır metalleri içermektedir. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce azaltılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri gibi geleneksel metotların, pahalı donanım ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturması gibi dezavantajlarından dolayı metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla biyosorpsiyon yöntemi geliştirilmiştir.

Biyosorpsiyon, biyolojik malzemeler tarafından sulu çözeltilerden metal adsorpsiyonudur. Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemekteki etkinliği, yüksek seçiciliği ve bol miktarda kolayca elde edilebilen ekonomik materyallerin kullanılabilmesidir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir.

Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; mantar, maya, bakteri, alg ve giğer birçok doğal malzemeler ölü veya canlı olarak kullanılabilir. Bununla beraber, atık sularda üreyerek biyolojik kirliliğe neden olan alglerin (alglerin sayıları arttığında oksijen üretmek yerine sudaki oksijeni tüketirler) kalıcı kirleticilerden ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması sonucu bir kirlilik ile diğer kirliliğin giderilmesi mümkündür.

Çeşitli alglerin biyosorpsiyon için kullanımı ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmasına rağmen, Ceramium rubrumun biyokütle olarak kullanıldığı ve U. lactuca ve C.rubrumun bir destek malzeme üzerine immobilize edilerek kullanıldığı bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada, İstanbul Boğazı'ndan toplanan kırmızı bir alg türü olan Ceramium rubrum ve yeşil bir alg türü olan Ulva lactuca, doğadan alındığı şekliyle, kurutularak, biosorpsiyon kapasitesini artırmak için sodyum hidroksit ve formaldehitle muamele ederek hazırlandı ve bakır(II), kadmiyum(II) ve kurşun(II)'nin sulu çözeltilerden, deniz suyundan ve atık sudan uzaklaştırılmasında kullanıldı. Çalkalama (batch)

yöntemi kullanarak pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu, çalkalama hızı, sıcaklık ve çalkalama süresi gibi adsorpsiyon parametreleri incelendi. Aynı zamanda, olası yabancı iyonların adsorpsiyona etkisi araştırıldı. Süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi.

Alg örneklerinin yapısını aydınlatmak amacıyla Foruier Dönüşümlü Infrared Spektrometri ile analizleri yapıldı ve 3281,44 cm^{-1}, 1643,94 cm^{-1} ve 1030,61 cm^{-1}'de gözlenen O-H gerilme, N-H eğilme ve C-O gerilme bantlarına ait pikler ve 1414,36 ve 1222,72 cm^{-1}'de gözlenen S=O gerilme çift bantları metal adsorpsiyonundan sorumlu aktif uçların, alglerin hücre duvarındaki protein, yağ ve polisakkaritlerin yapısında bulunan sırasıyla hidroksil, amin, karboksil ve sülfat fonksiyonel grupları olduğunu düşündürmektedir.

Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulandı. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varıldı. Langmuir izotermi kullanılarak, biyokütleların herbir element için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Sonuçta, maksimum Cu adsorpsiyon kapasiteleri DCr için 4,10 mg/g, KCr için 25,51 mg/g, NCr için 42,92 mg/g ve FCr için 30,03 mg/g, DUl için 1,45 mg/g, KUl için 11,30 mg/g, NUl için 15,92 mg/g ve FUl için 17,33 mg/g iken, maksimum Cd adsorpsiyon kapasiteleri DCr için 0,94 mg/g, KCr için 9,75 mg/g, NCr için 32,68 mg/g ve FCr için 19,27 mg/g, DUl için 2,96 mg/g, KUl için 15,62 mg/g, NUl için 29,58 mg/g ve FUl için 21,64 mg/g, Pb adsorpsiyon kapasiteleri DCr için 3,93 mg/g, KCr için 16,50 mg/g, NCr için 36,63 mg/g ve FCr için 34,60 mg/g, DUl için 4,33 mg/g, KUl için 25,12 mg/g, NUl için 38,02 mg/g ve FUl için 28,09 mg/g olarak bulundu. Sonuçlar termodinamik parametrelere uygulanarak ΔG, ΔS ve ΔH hesaplandı.

İmmobilizasyon çalışmaları kapsamında, kurutulmuş U.lactuca ve C.rubrumun, sodyum aljinat çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanan çözelti bir enjektör yardımı ile belli bir hızda karışan $CaCl_2$ çözeltisine damlatıldı ve alg/Ca-aljinat kürecikleri oluşturuldu. Bu küreciklerin yeniden kullanılabilirliği ve kolon dolgu maddesi olarak kullanımı ile ilgili deneysel çalışmalar gerçekleştirildi ve aynı biyokütlenin yüksek verimle çalkalama yönteminde 3, kolon yönteminde 4 kez kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Metot validasyonu, Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin bilinen miktarlarının eklendiği deniz suyunda (İstanbul Boğazı) ve atık su standart referans materyalinde (HPS-323715) bu eser elementlerin alg örnekleri tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı çalışmalarıyla gerçekleştirildi. Adsorplanan eser elementler kantitatif bir şekilde (%90-105) alglerden geri kazanıldı.

Belirleme sınırları (3σ), bakır için 1,0 $ngmL^{-1}$, kadmiyum için 1,4 $ngmL^{-1}$ ve kurşun için 2,4 $ngmL^{-1}$ olarak hesaplanırken, bağıl standart sapmalar %1-5 arasında bulundu.

Elde edilen sonuçlar; sulu çözeltilerden, deniz suyundan ve atıksu standart referans materyalinden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin uzaklaştırılmasında Ceramium rubrum ve Ulva lactucanın ucuz ve kolay temin edilebilir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gibi avantajları da göz önüne alınarak etkin bir biyokütle olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SOME MACRO ALGAE

SUMMARY

Many of industrial wastewater has heavy metals such as lead, copper, nickel, arsenic, mercury, cadmium, iron and chromium that are dangerous for water living organisms. Toxic heavy metals in air, soil and water are global problems that are a growing threat to humanity. Therefore, the heavy metal content of wastewater must be reduced to permitted levels before they introduce to environment. Numerous processes such as ion exchange, precipitation, phytoextraction, ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis have been used for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. On the other hand, these conventional techniques have disadvantages of high cost, need expensive equipment, many chemicals and much energy, forming toxic sludge and the other residues. Thus, scientists have developed new methods for removal of heavy metals from aqueous solution in recent years. For this purpose, biosorption technique was comen out.

Owing to low cost and ease of availability and applicability compared to traditional separation methods, biosorption has received considerable attention in recent years. Also, the satisfied results are obtained with noncomplicated system easily in the biosorption process.

Biosorption is metal adsorption from aqueous solution by biological materials. Dead or alive biosorbents are used for the biosorption such as bacteria, baker's yeast, fungi, algae, sponge, rice husk, sunflower and fig leaves, crab shell particle, orange, apple and coconut peel, tree sawdust. In the other hand, it is possible to remove the pollutants from seawater and fresh water with algae that are another pollutant for water due to reduction of oxygen content of water.

Various species of marine alga were used as biosorbent for removal of heavy metals from environmental samples. To the best of our knowledge, there is no significant study on the use of red marine alga, Ceramium *rubrum* for this purpose although there are a lot of studies on evaluation of its structure, determination of its metal content and its pharmaceutical effect such as antiviral and antibacterial activity. Also immobilized C.rubrum and U.lactuca onto Ca-alginate beads were not used as biosorbent for removal of heavy metals from aqeous solution.

In this study, a red algea, Ceramium rubrum and a green algea Ulva lactuca collected from Bosphorous dried and modified with sodium hydroxide and formaldehyde to improve biosorption capacity. These biosorbents were used for removal of copper, cadmium and lead ions from aqueous solution, seawater and wastewater standard reference materials (HPS-323715). The biosorption characteristics on the adsorption of trace elements such as pH, initial metal ion concentration, biomass dosage, shaking rate, temperature and contact time were studied using batch adsorption

procedure. Also, the effect of possible matrix ions was examined for studied elements. The concentration of metal ions in supernatant determined by flame atomic absorption spectrometer equipped with hallow cathode lamp of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) as radiation source and air/acetylene burner for atomization.

To investigate the structure of algal species, Foruier Transformed Infrared Spectroscopic analysis has been achieved. The main three peaks emerged at 3281.44 cm^{-1}, 1643.94 cm^{-1} and 1030.61 cm^{-1} have been assigned O-H stretching band, N-H bending band and C-O stretching band, respectively while the two peaks appeared at 1414.36 and 1222.72 cm^{-1} has been assigned S=O stretching double bands. These results exposed that *C.rubrum* and U.*lactuca* have functional groups of hydroxyl, amino, carboxyl and sulfate, respectively which can act as metal binding sites and found at polysaccharides, proteins and lipid on the cell wall surface of algal biomass.

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to describe the biosorption of Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} onto C.*rubrum* and U.*lactuca* at the equilibrium. Langmuir model fitted well the equilibrium data for modified and non-modified alga. Maximum Cu (II) biosorption capacities were calculated as 4.10 mg/g for naturaly used C.rubrum (NaCr), 25.51 mg/g for dried C.rubrum (DrCr), 42.92 mg/g for sodium hydroxide modified C.rubrum (NCr) and 30,03 mg/g for formaldehyde modified C.rubrum (FCr), 1.45 mg/g for naturaly used U.lactuca (NaUl), 11,30 mg/g for dried U.lactuca (DrUl), 15.92 mg/g sodium hydroxide modified U. lactuca (NUl) ve 17,33 mg/g for formaldehyde modified U.lactuca (FUl) while maksimum Cd biosorption capacities were found to be 0.94 mg/g for NaCr, 9.75 mg/g for DrCr, 32.68 mg/g for NCr and 19.27 mg/g for FCr, 2.96 mg/g for NaUl, 15.62 mg/g for DrUl, 29.58 mg/g for NUl ve 21.64 mg/g for FUl. Also, maximum Pb biosorption capasities were calculated as 3.93 mg/g for NaCr, 16.50 mg/g for DrCr, 36.63 mg/g for NCr and 34.60 mg/g for FCr, 4.33 mg/g for NaUl, 25.12 mg/g for DrUl, 38.02 mg/g for NUl ve 28.09 mg/g for FUl. The experimental results applied to thermodynamic parameters and ΔG, ΔS ve ΔH are calculated.

İmmobilization is a treatment at which dead biomass is fixed to a support material such as silica gel, sephiolite, porous glass, polyurethane foam and alginate beads. It is purposed to increase the biosorption capacity of biomass encapsulating the dead cells.

For the immobilization experiments, the dried algea sample was added to 1 % Na-alginate solution with continous stirring. This solution was dropped to a chemical "fixing" solution of 0.2 M $CaCl_2$ solution with an injector. The beads were allowed to harden in this solution for 24 hours at 4^oC. After this time, hard spherical beads of algea were obtained. The beads were filtered and rinsed several times with destilled water to remove calcium chloride from the bead surface. Then they were stored in distilled water until use.

At the end of the experiments for investigation the re-use ability of the beads and usage of coloumn filling material, it was resulted that the same beads can be used three times for batch experiments and four times for coloumn experiments.

Method validation experiments were performed with certain amount of trace elements spiked seawater (Bosphorus) and wastewater standard reference material (HPS-323715). In the experiments, adsorption of trace elements in seawater and wastewater standard and recovery from algal biomasses were investigated. Adsorbed trace elements were recovered quantitatively (90-105 %) from algea samples.

Detection limits (3σ) were calculated as 1.0 $ngmL^{-1}$for Cu, 1.4 $ngmL^{-1}$ for Cd and 2.4 $ngmL^{-1}$ for Pb and relative standard deviations were found to be around 1-5 %.

The obtained results showed the Ceramium rubrum and Ulva lactuca can be used as effective biomasses for the removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution, seawater and wastewater standard reference material in terms of ease of availability, low cost and high biosorption capacity.

1. GİRİŞ

Pek çok endüstri atık suları, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, cıva, arsenik, kadmiyum, demir ve krom gibi ağır metalleri içermektedir. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce azaltılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri gibi geleneksel metotların, pahalı donanım ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenlerden dolayı metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek amacıyla biyosorpsiyon yöntemi geliştirilmiştir. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; mantar, maya, bakteri, alg ve doğal malzemeler gibi çok çeşitli türler kullanılabilir. Bununla beraber, atık sularda üreyerek biyolojik kirliliğe neden olan alglerin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması ile bir kirlilik ile diğer kirliliğin giderilmesi de mümkündür.

İstanbul Boğazı ve Marmara Denizi'nde bulunan makro alglerle yapılmış bazı çalışmalar bulunmasına rağmen bu çalışmalar alglerin bünyelerinde akümüle olmuş ağır metallerin tayini için [1,2] ve 1986-1994 yılları arasında yapılmış çalışmaların derlemesi ile alg türlerinin ortaya konması için yapılmıştır [3].

Bu çalışmada ise, alglerin atık sulardan yüksek metal tutma kapasitesine sahip, ekonomik ve kolay temin edilebilir olması gibi avantajları göz önüne alınarak İstanbul Boğazı'nda tespit edilmiş olan bazı makro alglerin (Ulva lactuca ve Ceramium rubrum) Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) gibi toksik metal iyonlarını sulu ortamlardan adsorplama özelliklerinin araştırılarak yeni, ekonomik ve kolay bulunabilen biyokütle elde etme yöntemi geliştirilmesi amaçlanmaktadır. İstanbul Boğazı'nda mevcut olan algleri çeşitli ağır metallerin adsorpsiyonu için kullanmak

bir ilk olacaktır. Ayrıca yapılan çalışmalarda [1-22] makro alglerin bir destek malzeme üzerine immobilize edilerek kullanımı ile ilgili yeterli veri yoktur. Bu çalışmada alglerin bir destek malzeme yardımı ile tekrar tekrar kullanılabilmesi için çalışmalar yapılacaktır. Sadece çalkalama metodu ile metal iyonlarının uzaklaştırılması yerine kolon dolgu maddesi olarak kullanımı daha pratik uygulama alanı sunacaktır.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ VE ESER ELEMENTLER

2.1 Atomik Spektrometrinin Tarihçesi

Atomik absorpsiyon ve atomik emisyonun tarihi iç içe olmakla beraber bu konudaki ilk çalışmalar Newton (1666) tarafından yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) teorisi ancak yirminci yüzyılın başlarında pek çok bilim adamı tarafından geliştirilmeye başlanmış olup kimyasal analize tam olarak uygulanması Avustralyalı fizikçi Walsh (1955) tarafından oyuk katot lambasının bulunmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Hollandalı Alkemade ve Milatz tarafından yine aynı yıllarda, eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopinin uygun bir yöntem olduğu tavsiye edilmiştir. 1960 yılında ticari olarak piyasa çıkan ilk alette atomlaştırıcı kaynağı olarak alev kullanılmıştır ve atomlaştırıcıların geliştirilmesiyle çok sayıda metal ve yarı metalin eser miktardaki analizlerine olanak sağlanmıştır [23].

2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometrinin Teorisi [24]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi, elektromanyetik ışımanın serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre hν enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Planck eşitliğine göre;

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \qquad \textbf{(2.1)}$$

Burada;

E_i: Uyarılmış seviyenin enerjisi

E_o: Temel seviyenin enerjisi

h: Planck sabiti

ν : Absorplanan ışının frekansı

c: Işık hızı

λ: Absorplanan ışının boyu

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit olan enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan, Lambert (1760) homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabaka kalınlığı ile değiştiğini fakat ortama gelen (I_o) ve ortamı terk eden (I) ışığın şiddetlerinin oranından bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I=I_o.e^{-xd} \quad \textbf{(2.2)}$$

x, ışığın ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

Işığa maruz kalan ortam tek bir madde olmayıp, absorpsiyon yapan bir maddenin absorpsiyon katsayısı ile absorpsiyon yapmayan bir ortam içindeki çözeltisinin konsantrasyonunun çarpımı ile orantılı olur.

$$x=k.c \quad \textbf{(2.3)}$$

k : Orantı sabiti

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log I_o/I = k.c.d \quad \textbf{(2.4)}$$

A: Absorbans

I_o: Gelen ışığın şiddeti

I: Ortamı terk eden ışığın şiddeti

k: Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

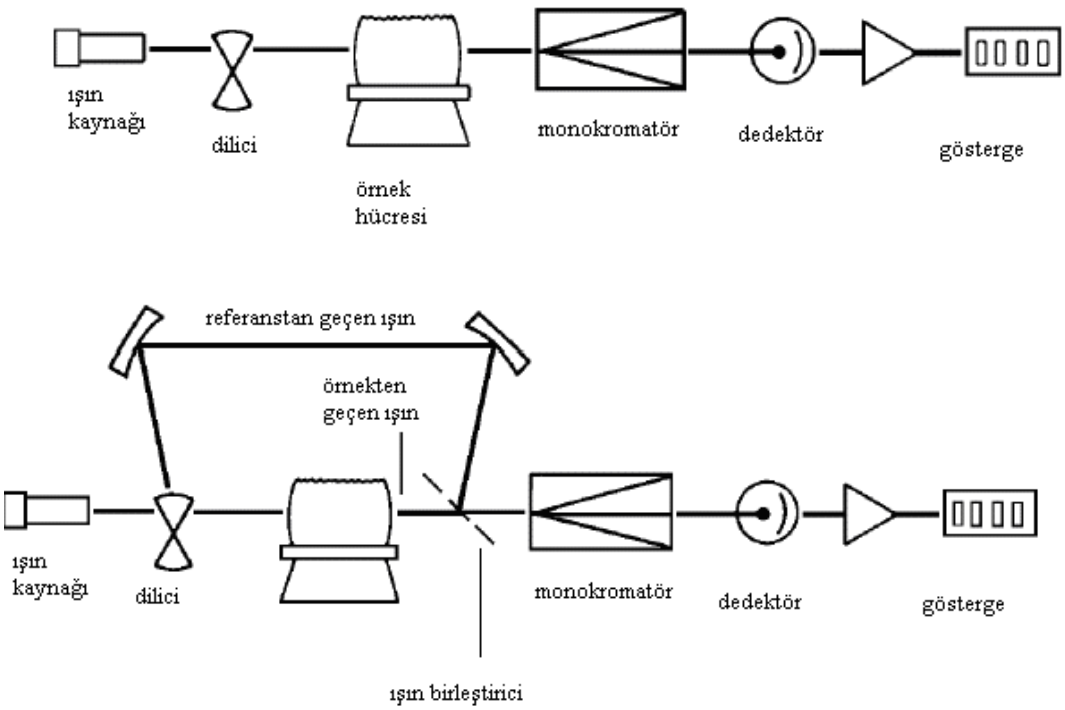
c: Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d: Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı

2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışın şiddetinin ölçülmesidir. Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan

bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı (alev veya grafit fırın), çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergeden oluşmaktadır (Şekil 2.1) [25].



Şekil 2.1: Tek ışın yollu ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi.

2.3.1 Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışın kaynakları, numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlardır. Bu amaçla, tayin edilen elementlerin absorpsiyon hatlarından daha dar hat spektrumlarını veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde ölçülen absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır.

AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

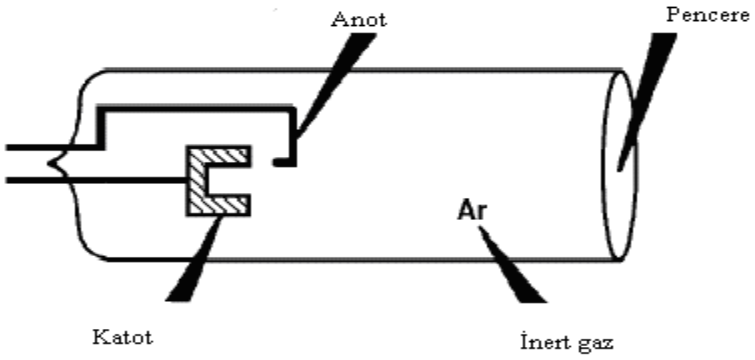
- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar

- Buhar boşalım lambaları
- Sürekli ışın kaynakları

En yaygın kullanılan lambalar oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Diğer kaynaklar ticari amaçla kullanılmamakla birlikte sadece araştırmalarda kullanılmaktadır.

2.3.1.1 Oyuk katot lambaları

AAS'de en çok kullanılan ışın kaynağıdır. İlk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilen lamba Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Oyuk katot lambaları düşük basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş silindirik bir cam tüpten oluşmaktadır. Katot genellikle 3-5 mm çapında oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Anot ise tungsten, nikel veya zirkonyumdan yapılmış bir teldir. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Oyuk katot lambası.

Lambaya uygulanan 100-400 V'luk gerilimde oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip olan inert gaz iyonları meydana gelir. Pozitif yüklü gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katottaki atomlara çarparlar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyesine dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. İnert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin cinsi, uygulanan gerilim ve akım şiddeti lamba spektrumunun şiddeti veya hat genişliği üzerinde önemli rol oynarlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk

katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir ki, bu da zaman kaybına neden olacağından dolayı atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bunun önüne geçebilmek için çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yararlanılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

2.3.2 Atomlaştırıcılar

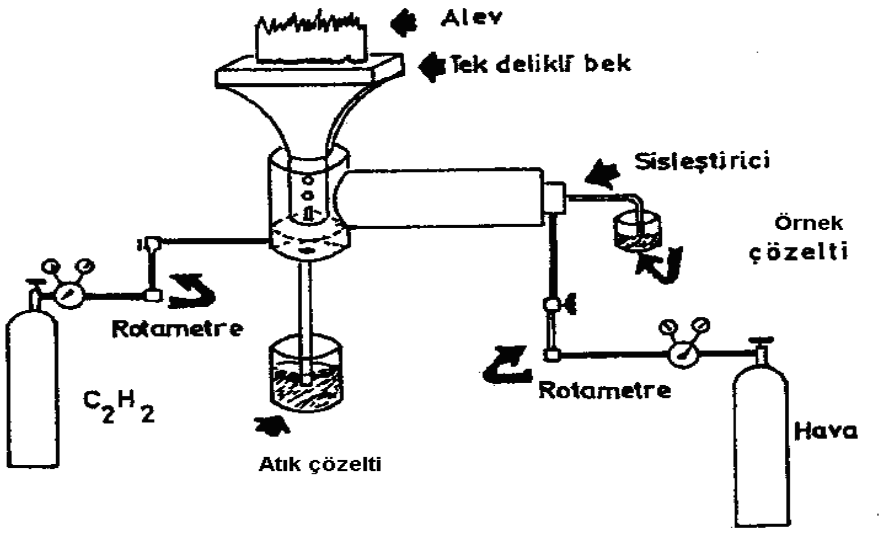
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcıların görevi, numunedeki iyonlardan veya moleküllerden analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analizin duyarlılığı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan atomlaştırıcı cihazın en önemli bileşenidir.

Genel olarak atomlaştırıcılar; alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.3.2.1 Alevli atomlaştırıcılar

Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıkları ve çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı tiplerdir. Alevli atomlaştırıcılarda (Şekil 2.3), örnek çözeltisi aleve, havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşması gerçekleşir. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçalar, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözelti taneciklerinin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO, CO_2, C, H_2O, O_2, H_2, H, OH^-, NO ve NO_2 gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunduğundan alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Alev ortamının kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal iyonlarının iyonlaşması veya başka reaksiyonlar vermesi de atomlaşma verimini düşürür. Ayrıca buharlaşmadan sonra oluşan katı taneciklerinin boyutu ve numunenin beslenme hızı da atomlaşma verimini etkiler. Atomik

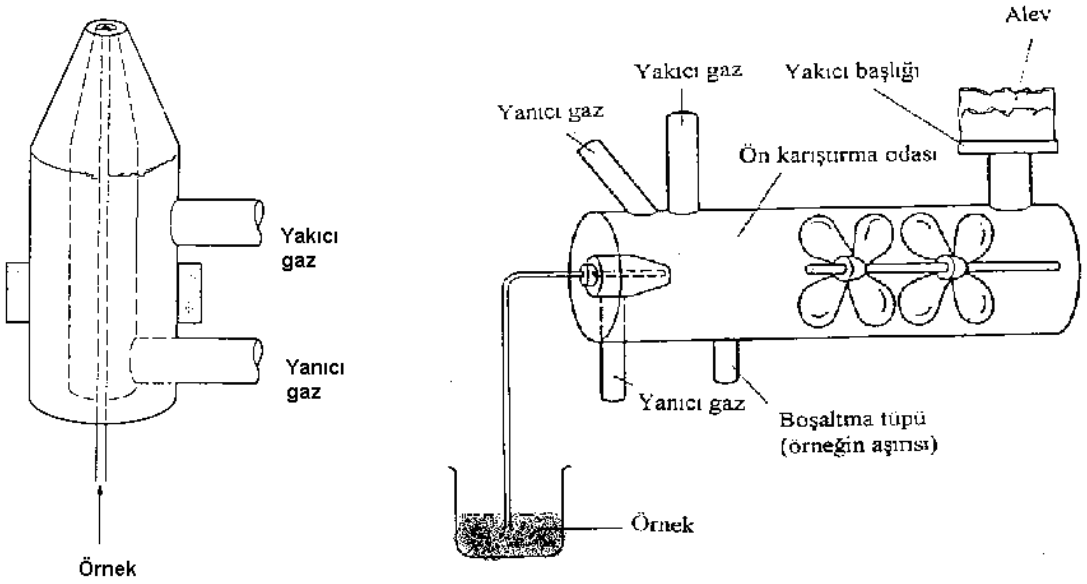
absorpsiyon spektroskopisinde numune ışığı alevin içinden geçtiği için alevin tamamen geçirgen olması absorpsiyon veya emisyon yapmaması gerekir. Alevin emisyonu sinyaldeki gürültünün artmasına neden olur. Genel olarak bir alev yüksek verimlilikle atomlaşmayı sağlamalı ve analiz elementi ortamdaki diğer bileşenlerle veya alev gazlarının yanma ürünleriyle reaksiyon vermemelidir.



Şekil 2.3: Genel bir alevli atomlaştırıcı.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki tür alev başlığı kullanılır. Ön-karıştırmasız başlıklarda (Şekil 2.4), örnek çözeltisi yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Ön-karıştırmalı başlıklarda (Şekil 2.4) ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz yardımıyla bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklüktekiler aleve ulaşırken daha büyük olanlar sistemden uzaklaştırılır.



Şekil 2.4: Ön-karıştırmasız ve ön-karıştırmalı atomlaştırıcılar.

Çizelge 2.1'de AAS'de kullanılan yakıcı ve yanıcı gaz ve çeşitli alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir [26]. Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Ancak hava-asetilen alevinin alevlenme sıcaklığı daha düşük olduğu için daha güvenlidir.

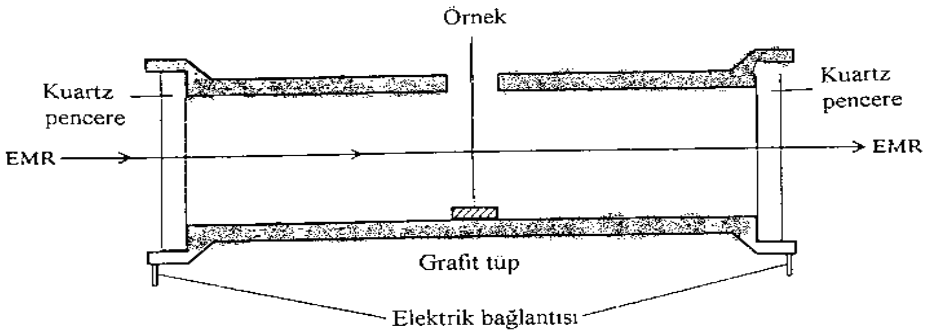
Çizelge 2.1: Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Yaklaşık Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

2.3.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, örneğin gaz halinde serbest metal atomlarını oluşturmak için elektriksel olarak ısıtılan sistemlerdir. Duyarlılık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamaların olmaması gibi üstünlükleri bulunmaktadır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar olarak grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcıların kullanıldığı cihazlar grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) olarak adlandırılır. Şekil 2.5'te grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. İlk olarak B.V. L'vov tarafından geliştirilmiştir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına diffüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik olarak grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde CH_4 ile ısıtılmasıyla hazırlanır. Fırın, havanın oksijeni ile teması sonucu yanmaması için Ar veya N_2 ile korunur.



Şekil 2.5 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

2.3.3 Monokromatörler

Spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Tüm aletlerde monokromatörün görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek veya aynalar, dalga boylarına ayıran prizma ya da optik ağlar, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış slitine sahiptirler. AAS'de kullanılan monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak en çok optik ağlar kullanılır.

2.3.4 Dedektörler

Dedektörler atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için kullanılan bileşenlerdir. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir fotokatot, arka arkaya daha pozitif potansiyel oluşturan bir seri dinot ve en sonda da bir anottan oluşan vakum fotoselleridir.

Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

2.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

2.4.1 Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe "kalibrasyon grafiği" denir. Nicel analizin yapıldığı kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgeye "çalışma aralığı" denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analat konsantrasyonunu bilmediğimiz örnek çözeltisinin absorbansı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir.

2.4.2 Standart Ekleme Yöntemi

Tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde bu yöntem uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra A, B, C gibi kısımlara ayrılır. A kısmının kendi başına absorbansı okunur. B ve C kısımlarına ise bilinen miktarlarda tayin elementine ait standart çözeltiden eklenir ve absorbansları okunur. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir.

2.6 Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi [27]

2.6.1 Kadmiyum

Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu bir minerali yoktur. Çinko mineralinde, $CdCO_3$ veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Kadmiyum hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde ederken yan ürün olarak kadmiyum elde edilir.

Kadmiyum nemli havada matlaşarak gri renge bürünür ve yüzeyinde bir oksit katmanı oluşur. Bu özelliği nedeniyle metallerin paslanmaya ve çürümeye karşı korunmasında kaplama maddesi olarak kullanılır; kadmiyum, öteki metallerin yüzeyine, elektrolitik kaplama denen bir yöntemle kaplanır. Kadmiyum bileşikleri zehirli olduğu için yiyecek kaplarında kullanılmaz. Kadmiyum, ağır metallerle karıştırılarak alaşım haline getirilebilir. Bu elementten ayrıca uzun ömürlü nikel-kadmiyumlu pillerin yapımında ve nötron soğurucu olarak nükleer reaktörlerde yararlanılır. Kadmiyum bileşikleri pigment (renk verici madde) olarak seramik sırlarında, boyalarda ve plastiklerde kullanılır. Pek çok fotoğraf makinesinde de kadmiyum sülfürlü fotosellerden yararlanılır. Cd, çevreye başlıca, Cd'nin rafine edilmesi ve kullanımı esnasında, bakır ve nikelin işlenmesi sırasında ve yakıtların yanmaları sonucunda bulaşır. Bunun yanı sıra Cd, orman yangınları, rüzgarların getirdiği toprak parçacıkları ve volkanik patlamalarla, atmosfere doğal yollardan da karışır. Ancak doğal olmayan yollardan dünya atmosferine yani çevremize karışan Cd miktarı doğal olanın 3-10 katı arasındadır.

Birikebilen zehirli madde özelliği taşıyan kadmiyum, Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) kabul ettiği 129 önemli kirletici arasında yer almaktadır. Ayrıca Cd, insan sağlığına belirgin potansiyel tehlikesi olan 25 zararlı madde arasında da bulunmaktadır. Tüm kadmiyum bileşikleri tehlikeli ve zararlıdır. Cd, başlıca kan, böbrek ve karaciğer dokusunda birikir. Kan dolaşımındaki kadmiyumun %90'ı eritrositlerdeki matallotiyonein ve hemoglobine bağlıdır. CdO'in 40-50 mg/m^3' lük konsantrasyonuna birkaç saat maruz kalma ölümle sonuçlanır. Cd(II) tuzlarının insanlardaki letal dozları tam olarak bilinmemekle beraber çözünürlüğe bağlı olarak 350-8500 μg arasında değişir. Kadmiyuma en duyarlı organ böbreklerdir. Gastrointestinal yolla akut dozda Cd absorpsiyonu, gastroenterite neden olur ve kusma, bulantı, ishal ve abdominal ağrılar ortaya çıkar. Cd üzerine yapılan çeşitli

araştırmalar, bu elementin en çok memelilerde, kuşlarda, balıklarda, likenlerde, alglerde ve ağaçlarda biriktiği gerçeğini ortaya çıkarmıştır.

2.6.2 Bakır

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önleyici) olarak kullanılmaktadır.

Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır. Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için esansiyel bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda, uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur.

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genellikle diğer elementlerle birliktedir. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni, su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasıdır.

Nadir olmakla birlikte bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sularda ve bakırın işlendiği fabrikaların yakından geçen sularda bakır miktarı yüksek olabilir. Sulara bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir.

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısıyla solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulunduklarında filtre edilerek kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır formu budur.

Genel olarak, doğada bulunan sulardaki bakır konsantrasyonu 4 ppb'yi geçmez. Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda saptandığı da olmuştur. İçme suyundaki, maksimum bakır konsantrasyonu 1,3 mgL^{-1}'in altında olmalıdır. Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde yetişkin bir insan

günde 1000 µg bakır alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 µg bakır alırız. Bir kerede yüksek dozda bakır alınması durumunda; bulantı, ishal, mide krampları ve kusma meydana gelir. Alınan miktara bağlı olarak bu şikayetlerin derecesi de artar.

Bir yaşın altındaki bebekler bakıra daha duyarlıdırlar. 14 günden daha uzun süre yüksek dozda bakıra maruz kalmak, yeni doğanlarda böbrek ve karaciğer hasarına neden olabilmektedir. Ancak kısa süreli de olsa yüksek konsantrasyonlarda bakıra maruz kalındığında karaciğerde yüksek miktarda bakır birikir, karaciğer ve böbrekler hasar görür. Bu durum "Wilson Hastalığı" olarak bilinir.

2.6.3 Kurşun

Kurşun yıllardır birçok kullanım alanına sahip olan yumuşak bir metaldir. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit ($PbCO_3$) ve anglezittir ($PbSO_4$). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri dönüştürülmüş ürünlerden gelmektedir.

Kurşun yaygın olarak M.Ö. 5000'den itibaren metal ürünleri, kablolar ve boru hatları alanlarında kullanılmaktadır. Ses titreşimlerini emici özelliği çok güçlü olan bu element, ses yalıtımında kullanılır. X-ışını ekipmanlarında ve nükleer santrallerde radyasyon kalkanı olarak işlev görür. Baz özelliği gösteren bir karbonat bileşiği olan beyaz kurşun ve benzeri diğer kurşun bileşikleri, boyaların yapısına katılır. Ancak, sağlık açısından olumsuz etkileri nedeniyle bu kullanımı azaltılmıştır. Kurşun oksit, akromatik merceklerde kullanılan ve kırılma indisi yüksek olan kristal camların üretiminde kullanılır. Böcek öldürücü ilaçların içeriğine katılan kurşun tuzları, çevre ve insan sağlığına daha az olumsuz etkisi olan organik bileşiklerle yavaş yavaş yer değiştirmektedir.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere girer. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır.

Pil fabrikası atık sularında 5,66 mgL^{-1}, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mgL^{-1}, kurşun tetraetil üreten fabrikaların atık sularında 125-150 mgL^{-1} organik kurşun ve 66-85 mgL^{-1} inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır.

Kurşun zehirlenmesi hiçbir belirti vermeden sessizce seyredebilir. Çoğu kez tanı konulamaz ve tedaviden yoksun kalınır. Bu nedenle anemi (kansızlık), konvülziyon (bayılma nöbetleri), mental retardasyon (zihinsel gelişme geriliği), belirgin davranış bozuklukları, karın ağrısı gibi semptomların görüldüğü durumlarda kurşun zehirlenmesi akla gelmelidir. Kurşun zehirlenmesi sanayileşmiş bölgelerde özellikle çocukları olumsuz olarak etkilemektedir.

Kronik zehirlenmede erken belirtiler; iştahsızlık, kilo kaybı, kabızlık veya ishal, kusma, halsizlik, baş ağrısı, ağızda metalik tat, diş etlerinde kurşun çizgileri, becerilerin bozulması ve anemidir. Geç belirtiler; aralıklı kusma, sinirlilik, eklem ve karın ağrıları (kurşun koliği), duyu bozuklukları, el duruş bozuklukları ve ayak kaslarında kasılmalardır.

3. ADSORPSİYON VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER

3.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Adsorpsiyon İzotermleri [28,29]

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir.

Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişinin veya paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon türüdür. Değişim adsorpsiyonu ise, zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır.

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermleri ile tanımlanır. Adsorpsiyon izotermleri, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermlerinin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametreli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich modelleridir.

3.1.1 Langmuir İzoterm Modeli

Adsorbanın yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorban yüzeyinde meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorban yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorplanan madde moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder.

Bu izotermde adsorpsiyon olayı, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk konsantrasyonunda yüzey, adsorplanan maddenin tek tabakası ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş moleküller hareketsiz kalmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon enerjisi sabittir.

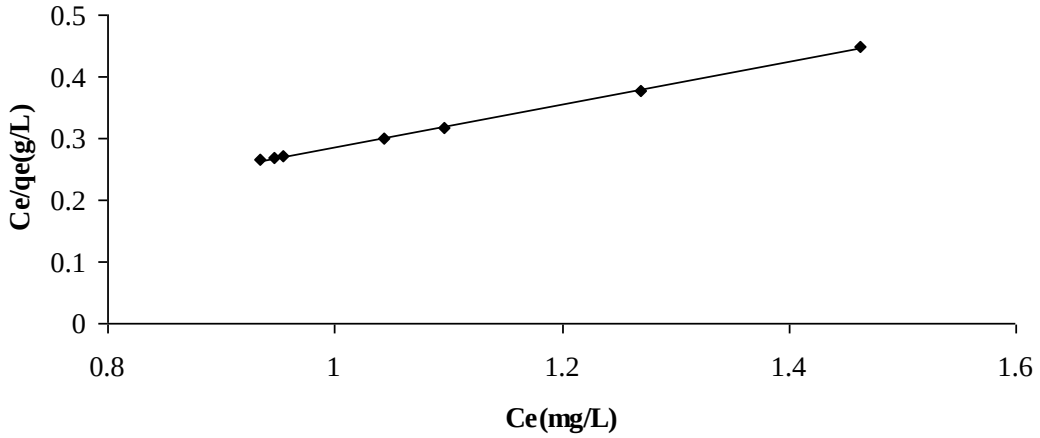
$$Ce/qe = (Ce/qm) + 1/K_L qm \quad \textbf{(3.1)}$$

qe: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu(mg/g)

Ce: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mgL^{-1})

qm: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L: Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)



Şekil 3.1 : Langmuir izoterm grafiği.

Çizilen grafikten elde edilen doğru denkleminin eğiminden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (qm) ve kayımından, Langmuir adsorpsiyon sabiti (K_L) ve hesaplanabilir.

3.1.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich modeli, heterojen yüzeyler üzerine ideal olmayan adsorpsiyon ve çoklu tabaka adsorpsiyonu için kullanılabilir.

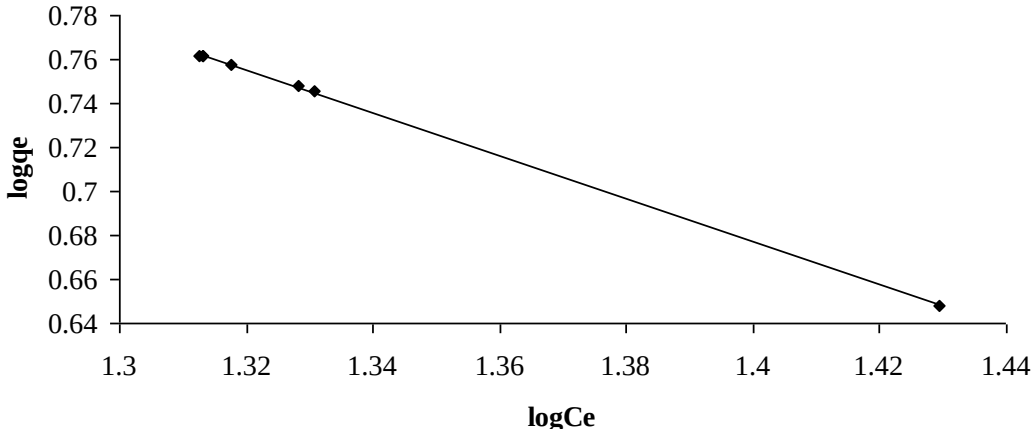
$$\log qe = (1/n)\log Ce + \log K_F \quad \textbf{(3.2)}$$

qe: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu(mg/g)

Ce: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mgL^{-1})

K_F: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

1/n: Materyalin heterojenliğine göre değişen adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili ampirik bir parametre



Şekil 3.2 : Freundlich izoterm grafiği.

1/n değerinin 0 ila 1 arasında olması, metallerin adsorpsiyonu için çalışılan şartların uygun olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre çizilen eğrilerin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılır ve adsorpsiyon, "R^2' si 1'e daha yakın olan izoterme uyuyor" denir.

3.2 Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sonuçlar, entalpi değişimi (ΔH^o), serbest enerji değişimi (ΔG^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılabilir.

Gibbs serbest enerji değişimi, adsorpsiyon prosesinin doğal olarak gerçekleşebilirliğini ifade etmektedir. Önemli oranda adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ΔG^o değerinin negatif olması gerekmektedir [30]. Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi;

$$\Delta G^o = -RT \ln K \qquad \textbf{(3.3)}$$

Serbest enerji değişiminin sıcaklıkla ilişkisi;

$$d\ln K/dt = \Delta H^o/RT^2 \qquad \textbf{(3.4)}$$

Gerekli integrasyon ve düzenlemeler yapıldıktan sonra bu ifade;

$$InK = -\Delta H^o/RT + \Delta S^o/R \qquad \textbf{(3.5)}$$

$$\Delta G^o = = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad \textbf{(3.6)}$$

şeklinde düzenlenebilir. [T : Sıcaklık (K), R: İdeal Gaz Sabiti (8,3145 J/mol K)]

ΔH^o ve ΔS^o değerleri *1/T*' ye karşılık *ln(K)* değerlerinin grafiksel olarak ifade edilmesi sonucu oluşan doğrunun eğim ve sabitinden hesaplanabilir.

Pozitif entalpi değişimi (ΔH^o), adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir. Yani sıcaklıktaki artış, adsorpsiyonda da artış sağlayacaktır. Negatif entalpi değişimi ise prosesin ekzotermik olduğunu gösterir. Yani sıcaklıktaki arttıkça, adsorpsiyonda azalma olacaktır. Pozitif entropi değişimi (ΔS^o), metal iyonlarının adsorban üzerindeki aktif sitelere sabitlenmesi esnasında, katı ve çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyon eğiliminde artışı ifade etmektedir. Proses, endotermik olduğunda pozitif entropi değişiminden dolayı adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir [31].

3.4 Biyosorpsiyon

Pek çok endüstri atık suları, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, cıva, arsenik, kadmiyum, demir ve krom gibi ağır metalleri içermektedir. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce azaltılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir. Bu geleneksel metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Bunun dışında bu tekniklerin; pahalı donanım ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır.

Bu nedenlerden dolayı metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu amaçla biyosorpsiyon yöntemi geliştirilmiştir. Biyosorpsiyon, biyolojik malzemeler tarafından sulu çözeltilerden metal adsorpsiyonudur. Biyosorpsiyon teknolojisinin en

önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirgemekteki etkinliği, bol miktarda kolayca üretilebilen ve ekonomik biyosorbentlerin kullanılabilmesidir. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir.

Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; mantar, maya, bakteri, alg ve doğal malzemeler gibi çok çeşitli türler kullanılabilir. Bununla beraber, atık sularda üreyerek biyolojik kirliliğe neden olan alglerin (alglerin sayıları arttığında oksijen üretmek yerine sudaki oksijeni tüketirler) kalıcı kirleticilerden ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması ile bir kirlilik ile diğer kirliliğin giderilmesi de mümkündür. Biyosorbentler, biyosorpsiyon işleminde ölü veya canlı olarak kullanılabilir. Biyokütlenin üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının biyokütle tarafından adsorbe edildiği durumlarda biyokütle üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Canlı biyokütleye nazaran ölü biyokütle kullanılmasının bazı avantajları vardır. Ölü hücreler; uzun süre oda sıcaklığında saklanabilirler, metal toksisitesinden etkilenmezler ve besine ihtiyaç duymazlar. Bunların dışında biyokütlenin fiziksel veya kimyasal işlemlerle öldürülmesi ve bazı ön işlemlere tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini arttırabilir.

Biyosorbentler biyosorpsiyon yönteminde, serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılmaktadırlar. İmmobilizasyon ölü biyokütlenin bir destek madde üzerine sabitlenmesi, hücrelerin tutuklanması işlemidir. Bu sayede biyokütlenin metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılması sağlanabilmektedir.

İmmobilizasyonda en çok kullanılan destek maddeleri şunlardır;

i. Silika jel,
ii. Sepiolit,
iii. Gözenekli cam,
iv. Poliüretan köpük,

v. Aljinat mikroküreler

İmmobilize edilmiş biyokütlelerin, serbest biyokütlelere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar;

i. Daha uzun kullanım süresine sahip olması,

ii. Daha fazla mekanik dayanıklılık göstermeleri,

iii. Çözelti ortamından daha kolay ayrılmasıdır.

Biyosorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. Hücre yüzeyinde gerçekleşen giderim olayının mekanizması, hücre metabolizmasından bağımsızdır. Bu prosesin giderim mekanizmaları metal ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanır. Biyosorpsiyon işlemi; metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma) proseslerinin ve fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikroçökelme proseslerinin birleştirilmiş bir yöntemi olarak düşünülebilir. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Ayrıca metal iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları bu gruplar ile fiziksel ve/veya kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler. Sıcaklık, iyonik kuvvetler, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu, pH, tampon tipi, diğer kimyasallar, biyosorbentlere uygulanan ön işlemler, biyosorbent kültürünün yaşı ve diğer kimyasal ve fiziksel faktörler biyosorpsiyon işlemini etkiler.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir.

i. İlk basamak biyosorbent yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimini içerir. Çok hızlıdır ve biyokütle metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşir. Bu basamağa pasif giderim denir.

ii. İkinci basamakta ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorbsiyon gerçekleşir ve bu basamağa aktif giderim denir ve metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını içeren, daha yavaş hücre içi giderim basamağıdır.

3.4.1 Biyosorpsiyonla ilgili literatür çalışmaları

Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirilmesi amacıyla etkili ve daha ekonomik malzemelere ihtiyaç duyulmuş ve son yıllarda ilgi, tarımsal yan ürünler, endüstriyel atıklar ve biyolojik malzemeler gibi düşük maliyetli malzemelerin incelenmesine yönelmiştir. Bu malzemeler, algler [4-22], yaş maya [32-34], muşmula, bakla ve bezelye kabuğu ve incir yaprağı [35], sünger [36], mantar [37-39], şeker pancarı pektini [40], pirinç kabuğu külü [41], kurutulmuş ayçiçeği yaprağı [42], yengeç kabuğu parçaları [43] ve tozlaştırılmış atık çamur [44] kolaylıkla temin edilebilme ve ucuz olma gibi avantajlara sahiptirler.

Senthilkumar ve diğ. yaptığı bir çalışmada, farklı kahverengi, kırmızı ve yeşil alg türlerinin Pb(II) tutma kapasiteleri araştırılmış ve kahverengi alg türünün bu anlamda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Adsorbent olarak 1g *Turbinaria conoides, TC* (kahverengi alg) kullanıldığında pH=4,5 ve 30^{o}C'da 439,4 mg Pb adsorpsiyonu gerçekleşmiştir [4].

Awasthi ve diğ. yaptıkları çalışmada yeşil bir mikroalg türü olan *Scenedesmus quadricauda (Turp.) Breb.*'in serbest ve immobilize edilmiş hücrelerinin çinko ve kadmiyumu tutma kapasitesini incelemişlerdir. 6,6 mmol Zn(II) ve 8,0 mmol Cd(II) immobilize edilmiş alg için maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak bulunmuştur [5].

Chojncka ve diğ. farklı koşullar altında yetişmiş ve bu yüzden farklı morfolojilere sahip *Spirulina sp.* (mavi-yeşil bir mikroalg türü) hücrelerinin Cr(III), Cd(II) ve Cu(II) biyosorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Potansiyometrik titrasyon ve adsorpsiyon izotermleriyle *Spirulina sp*'nin muhtemel kantitatif bağlanma özellikleri incelenmiştir. Mikroalgin kültür ortamında yetişme koşullarının bu biyosorbentin metal adsorplama özelliklerini etkilediğini ortaya koymuşlardır [6].

Kumar ve diğ. yeşil bir deniz algi olan *Ulva fasciata sp.*yi kullanarak ve çeşitli deneysel parametreleri optimize ederek sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Aktif olmayan (ölü) biyokütle tarafından çinkonun adsorpsiyon kinetiğinin hızlı olduğu gözlemlenmiş, ilk beş dakika içinde toplam adsorpsiyon kapasitesinin %80'ine ulaşılmış ve bu algin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Zn için 13,5 mg/g olarak hesaplanmıştır [7].

Deng ve diğ. yine yeşil bir deniz algi olan *Cladaphora fascicularis,Cf* ile atık sulardan kurşun(II)'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. pH=5 ve 25^{o}C'da maksimum kurşun adsorplama kapasitesi 1g *Cf* için 198,5 mg olarak bulunmuştur [8].

Padina sp. deniz algi ise yine $CaCl_2$ ile muamele edilerek pH=5'te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşarak Cd(II)'un 0,53 mmol/g adsorplanması sağlanmıştır. Çalkalama ve kolon yöntemlerinin kullanıldığı bu çalışmada 35 dakikada % 90 adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorbentin performansı Cd(II)'un adsorpsiyonunda kullanılan diğer adsorbentlerle, ekmek mayası *Saccharomyces cerevisiae* (0,34 mmol/g), granül haldeki aktif karbon (0,07mmol/g) vb. ile karşılaştırıldığında daha etkin bir adsorbent olduğu gösterilmiştir [10].

Hashim ve diğ. başka bir çalışmada ise, yine bakırın *Sargassum baccularia* tarafından adsorpsiyonu için çalışmalar yapmıştır. Polivinil alkol kullanarak immobilize ettikleri algin 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. pH=1'de HCl ve 2 mM EDTA çözeltisi desorpsiyon amacıyla kullanılmıştır [11].

Ulva lactuca (yeşil alg) sadece toksik bir element olan Cr'un çeşitli sulu ortamlardan (deniz suyu, sentetik deniz suyu ve gerçek atık su) uzaklaştırılması için [14] değil aynı zamanda platin grubu elementlerinden Rh(III), Pd(II) ve Pt(IV)'in tutunması amacıyla da kullanılmıştır [12]. Cr için optimum pH 1 iken, diğer elementler için pH'ın artmasına bağlı olarak *Ulva lactuca*'da metal iyonu adsorpsiyonunun arttığı bulunmuştur. Cr(VI)'nın kurutulmuş yeşil algle uzaklaştırılmasının yanında ilk kez aktif karbon haline getirilmiş olan *Ulva lactuca*'nın da kullanımı gerçekleştirilmiş ve kinetik modeller incelenmiştir.

Bishnoi ve diğ. nin yaptığı bir çalışmada ise, sulu çözeltilerden Cr(III)'ün uzaklaştırılması için bir tatlı su algi olan *Spirogyra spp.* ucuz ve etkin bir biyosorbent olarak kullanılmıştır. Bu biyokütle 0,1M NaOH, 0,2M $CaCl_2$ ve %5'lik HCHO ile muamele edilmiştir. Cr(III)'ün % 81,02'lik maksimum adsorpsiyonu, 0,2M $CaCl_2$ ile muamele edilen biyokütle ile pH=5'te gözlemlenmiştir [13].

Cladophora fascicularis (yeşil alg) sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Atık sudan Cu(II)'nin adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, sıcaklık ve yabancı iyon etkisi incelenmiştir.

İlk 30 dakikada Cu adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu ve Na^+, K^+, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının yanında Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} ve CH_3COO^- gibi anyonların Cu(II)'nin adsorpsiyonunu etkilemediği ortaya konulmuştur [15].

Bir makro alg olan *Chladophora fracta* ve bazı deniz bitkileri toksik özelliğe sahip bileşiklerin zararlı etkilerini ve biyoakümülasyonunu incelemek amacıyla da kullanım alanı bulmuştur [16].

Chu ve diğ. bakırın biyosorpsiyonu için polivinilalkol jel tanecikleri üzerine immobilize edilmiş *Sargassum baccularia* (kahverengi alg)'nın aktivitesini araştırmışlardır. Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan biyosorbent için çeşitli akış hızlarında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve rejenerasyon için EDTA kullanılmıştır. Bu çalışmada biyosorbentin orijinal tutma kapasitesinin değişmeden 3 kez kullanılabileceği gösterilmiştir [17].

Sarı ve Tüzen, Karadeniz'in kuzeyinden topladıkları yeşil bir makroalg olan *Ulva lactuca*'yı kurutarak sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II)'nin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır ve çeşitli biyosorpsiyon karakteristiklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermleri uygulanmış ve sonuçların Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 34,7 mg/g bulunurken Cd(II) için 29,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik parametreler (ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının U.lactuca üzerine adsorpsiyonunun uygun, eş zamanlı ve çalışılan şartlarda ekzotermik olduğunu göstermektedir [18].

Gupta ve Rastogi, Hindistan'da bir akarsudan lokal olarak topladıkları *Oedogonium hatei* adlı yeşil bir tatlı su algini kurutarak ve HCl ile muamele ederek Cr(VI)'nın biyosorpsiyonu amacıyla kullanmışlar ve maksimum biyosorpsiyon kapasitelerini sırasıyla, 31,0 mg/g ve 35,2 mg/g bulmuşlardır. Sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisine de uyduğunu gözlemlemişlerdir. Termodinamik parametreler Cr(VI)'nın bu biyokütle üzerine biyosorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen FTIR analizi sonucunda, biyokütlenin yapısında -COOH, $-NH_2$ ve –OH gruplarına rastlanmıştır. Alg üzerine adsorplanan Cr(VI) iyonları, NaOH çözeltisi geri kazanılmıştır [19].

Rathinam ve Zou, bovin serum albuminin (BSA) yapay endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması için Hindistan'ın Ramnad Bölgesi'nden topladıkları *Ulva lactuca*'yı

kullanmışlardır. Bu amaçla H_2SO_4 ile muamele edilen makroalg, kurutulmuş ve biyosorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, Ulva lactucanın, BSA nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkin bir biyosorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmış ve alg/BSA atığının, organik yapıda olduğundan et sanayinde, tavlama tuzu üretiminde indirgen olarak kullanılabileceği öngörülmüştür [20].

Ulva lactuca ile yapılan başka bir çalışmada ise, sulu çözeltilerdeki anorgonik kirleticilerin uzaklaştırılması ve bunun için non-lineer modelleme yapılması amaçlanmıştır [21]. Çoğu geleneksel adsorbanla kıyaslandığında, düşük spesifik yüzey alanına sahip olsa da, kurutulmuş *U.lactuca*'nın bu çalışmada bu kirleticiler için oldukça ilginç maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır; Ni(II) için 67 mg/g, Cu (II) için 112 mg/g, Cd(II) için 127 mg/g ve Pb(II) için 230 mg/g.

Garcia-Lopez ve diğ. yapmış olduğu bir çalışmada ise kahverengi bir makroalg türü olan *Sargassum muticum*, Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden ve krom kaplama endüstrisinden alınan atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [22]. Hem çalkalama hem de kolon yöntemi kullanılmış ve biyokütle asitle (0,2 M HNO_3) muamele edildikten sonra sistemin dengeye ulaşma süresi kısalmıştır. Aynı kolonda hem Cr(VI)'nın ve hem de sonrasında adsorpsiyon esnasında indirgenme ile oluşan Cr(III)'ün adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Godlewska-Zylkiewicz, yaptığı çalışmada çeşitli su örneklerindeki Pt ve Pd'un, asidik ortamda, seçici olarak serbest ya da silika jel üzerine immobilize edilmiş, yeşil alg *Chlorella vulgaris* ve ucuz bir ekmek mayası olan *Saccharomyces cerevisiae* tarafından akümüle edildiğini gözlemlemiştir [32].

Menegário ve diğ. ise, sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin seçici tayini (türleme) amacıyla, bu türlerin biyosorpsiyonu için yine *Saccharomyces cerevisiae* mayasını kontrollü gözenekli cam üzerine immobilize ederek kullanmışlardır [33].

Göksungur ve diğ.nin yaptığı bir diğer çalışmada, atık ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) kullanılarak sentetik sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II)'nin biyosorpsiyonu incelenmiş ve biyosorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla kostikle, etanolle ve ısıyla muamele edilmiş maya hücrelerinden en yüksek metal tutma kapasiteleri etanolle muamele edilmiş maya hücreleri ile elde edilmiştir [34].

Beneïssa, kadmiyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla bezelye, bakla ve muşmula kabuğu ve incir yaprağını biyosorbent olarak kullanmış ve çalkalama yöntemi ve Cd(II) iyon seçici elektrot tekniği kullanarak yaptığı çalışmalar sonunda kadmiyum iyonunun uzaklaştırılmasında en etkin biyosorbentin bakla kabuğu olduğunu gözlemlemiştir [35].

Iqbal ve diğ., Cd(II) nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için serbest ve sünger somunu üzerine immobilize edilmiş *Phanerochaete chrysosporium* mantar biyokütlesini inceleyerek biyosorbentin çalkalama ve sürekli akış yöntemleriyle kullanımını karşılaştırmışlardır [36].

Arıca ve diğ. nin yaptığı bir çalışmada ise, *L.sajor-caju mycelia* mantar biyokütlesi bir biyopolimer olan karboksimetil selüloz üzerine immobilize edilerek ve canlı olarak sulu çözeltilerden Cr(VI) nın uzaklaştırılmasını sağlaması amacıyla incelenmiştir. İmmobilize edilmiş mantarın adsorpsiyon kapasitesinin (32,2 mg/g) serbest adsorbana (18,9 mg/g) göre yaklaşık 2 katına çıktığını gözlemlemişlerdir [37].

Srivastava ve diğ., deri tabaklama atık suyundan morfolojik olarak birbirinden farklı 5 tür mantar izole etmiş ve bunlardan *Aspergillus sp.* ve *Hirsutella sp.* türlerinin kromun uzaklaştırılmasında daha etkin olduğunu gözlemlemişler ve 30^{o}C'da ve pH=6'da % 0,2 sodyum asetat ve % 0,1 maya ekstraktı varlığında maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu elde etmişlerdir [38].

Pal ve diğ., Andaman (Hindistan) serpentin toprağından izole edilen ve içinde *Aspergillus, Mortierella, Paecilomyces, Penicillum, Pythium, Rhizopus* ve *Trichoderma* gibi türlerin bulunduğu 38 mantar türünün kobalta dayanıklılıklarını araştırmışlardır. Elde edilen adsorpsiyon verileriyle Freundlich adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve Co(II)'nin adsorplanmasında en etkili türün *Mortierella SPS 403* olduğu bulunmuştur [39].

Harel ve diğ. sulu çözeltilerden Cd(II) iyonunun uzaklaştırılması ve *Pseudomonas putida* bakterisinin immobilizasyonu için şeker pancarı pektiniyle oluşturulan jel taneciklerini kullanmışlar ve jelde hapsedilen hücrelerde organizmanın gelişimi için gerekli fizyolojik koşulların sağlandığını gözlemlemişlerdir [40].

Döner ve diğ., tarımsal bir atık olan pirinç kabuğu külünün, bakır, kadmiyum ve kurşun iyonlarının uzaklaştırılmasında sorbent olarak kullanımını incelemişlerdir [41].

Beneïssa ve diğ. başka bir çalışmada yine tarımsal bir atık olan kurutulmuş ayçiçeği yapraklarının sulu çözeltilerden Cu(II)' nin uzaklaştırılmasındaki kapasitesini incelemişler ve çalkalama yöntemi ve iyon seçici elektrot tekniği kullanarak yaptıkları çalışmalar sonunda, Cu(II) iyonları için bu sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 89,37 mg/g (1,41 mmol/g) olarak bulmuşlardır [42].

Vijayaraghavan ve diğ. ise yengeç kabuğunu, Cu(II) ve Co(II)'ın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Yengeç kabukları, 0,767 mm boyutta ve konsantrasyonu $5gL^{-1}$ olacak şekilde hazırlandığında pH=6'da, yengeç kabuğunun her bir gramı başına 243,9 mg Cu ve 322,6 mg Co adsorplayabileceğini göstermişlerdir [43].

Pamukoğlu ve diğ., bir boya fabrikasının arıtma sisteminden aldıkları çamuru çeşitli ön işlemle toz haline getirmişler ve bunu sulu ortamlardan Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır. Çalkalama yöntemi ve AAS kullanılarak yapılan deneyler sonunda, Cu(II) için bu sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156 mg/g olarak bulunmuştur [44].

4. MAKRO ALGLER

Makroalgler, genel olarak yeşil (Chlorophyta), kırmızı (Rodophyta) ve kahverengi (Phaeophyta) makroalgler olmak üzere üç grup altında toplanır. Makro-algler yüksek miktarlarda protein, yağ asitleri ve mineraller içerirler. Biyokimyasal içerikleri ise tür, coğrafi bölge, mevsim, ışık, sıcaklık ve tuzluluk gibi koşullara bağlı olarak farklılık gösterir [45]. Makroalgler birçok kullanım alanına sahiptir. Bunlar şöyledir;

- Çoğunluğu phaeophyceae ve rhodophyceae sınıfından olan 100 kadar makro alg içerdikleri protein, karbohidrat, vitamin ve minerallerin varlığından dolayı dünyanın çeşitli yerlerinde insanlar tarafından besin kaynağı olarak kullanılır. Bir diyet programının halsizlik ve güçsüzlük gibi yan etkilerini gidererek ve enerji seviyesini koruyarak sağlıklı kilo kaybına yardımcı olur ve özel hazırlanmış diyetlerde de destekleyicidir.
- Bazı makroalgler demir, bakır, mangan ve çinko yapımından zengin olduklarından mineral kaynağı olarak kullanılırlar.
- Phaeophyceae, rhodophyceae ve bazı yeşil algler besin kaynağı olarak bir çok hayvan yemi üretiminde kullanılır.
- Fosfor, potasyum ve bazı iz elementlerin varlığından dolayı gübre olarak kullanılırlar.
- Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen atıklarda bulunan temizlenmesi güç olan azot ve fosfor gibi bileşiklerin, alglerin bulunduğu tanklara alınarak, algler tarafından besin kaynağı olarak kullanılmaları ile ortamdan uzaklaştırılması ve ağır metalleri adsorblamak suretiyle atıkların arıtılmasında kullanılırlar.
- Dişçilikte, bozulmayan ve çabuk sertleşen diş kalıbı alma maddesi yapımında kullanılırlar.
- Alkol sanayisinde, bira ve şarap berraklaştırıcısı olarak ve kokteyl karışımlarının çökmesini engellemek için stabilizatör olarak kullanılır.

- İlaç sanayisinde, yağ ve mumların çözeltilerine akıcılık kazandırmak için tabletlerde ise ayrıştırma, dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılır.
- Kağıt sanayisinde, kağıtların yüzeylerini cilalamakta, su sızdırma ve mürekkep dağılımını önlemekte, dolgu materyali olarak (özellikle parşömen kağıdı üretiminde) kullanılır.
- Kauçuk sanayisinde, doğal kauçuğa ilave edilerek kauçuğun yumuşaklık ve akıcılık kazanması amacıyla kullanılır.
- Boya sanayisinde, boyaya viskozite kazandırmak ve pigmentlerin fazla zarar görmesini önlemek amacıyla boya zenginleştirici ve çözücü olarak kullanılır.
- Tekstil sanayisinde, desen basımından önce katılaştırıcı olarak ve özel püskürtme yöntemiyle ipeğe benzeyen yapay iplik üretiminde kullanılır.
- Kozmetik sanayisinde, kırmızı makroalglerden üretilen aljinat, losyonlarda, cilt temizleme maddelerinde, saç spreyi ve boyalarında ve cilt kremlerinde ana madde olarak, sabunlarda ise köpük artırıcı olarak kullanılır

Makroalglerin hücre duvarlarındaki yağ, karbonhidrat ve protein yapılarında bulunan, fonksiyonel amin, karbonil, hidroksit ve sülfat grupları metal adsorpsiyonundan sorumlu aktif uçlardır [46].

4.1 Ceramium rubrum

Phylum (Şube): Rhodophyta

Sınıf: Rhodophyceae

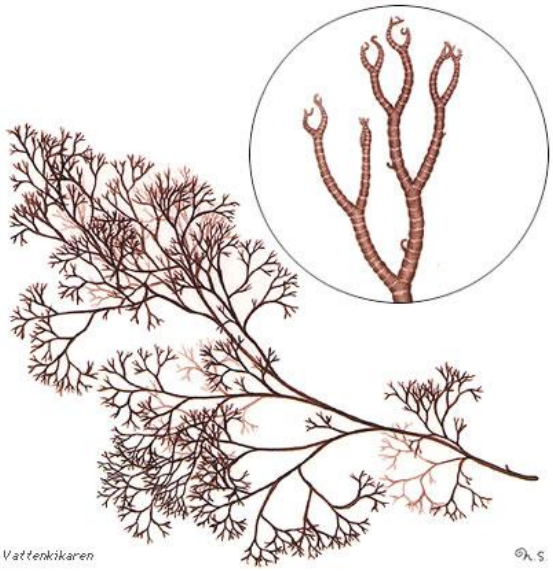
Familya: Ceramiaceae

Genus: *Ceramium*

Tür: *rubrum*

Donuk kırmızı renkte olup, boyları 20 cm'ye kadar ulaşabilir. Dallanma genellikle incedir ve karmaşık değildir. En belirgin özelliği, dallanmaların uçları hilal ay şeklindedir (Şekil 4.1).

İnfrolital bölgelerde yüksek seviyelerde bulunurlar. Bahar ve yaz aylarının çoğunda, denizden kanala giriş bölgelerinde, adalarda, tuz oranı yüksek bölgelerde ve balık çiftliklerinde bulunurlar.



Şekil 4.1 : *Ceramium rubrum.*

Ceramium rubrum'un eser elementlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanımı ile ilgili herhengi bir çalışma bulunmamasına rağmen yapısının belirlenmesi, metal içeriğinin tayini [47] ve antiviral [48] ve antibakteriyel [49] aktivitesi gibi farmasötik etkileri ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

4.2 Ulva lactuca

Phylum (Şube): Chlorophycota

Sınıf: Chlorophyceae

Familya: Ulvophyceae

Genus: Ulva

Tür: lactuca

Ulva spp. diğer makro-alg türleri gibi Türk sularında en yaygın dağılıma sahip ve yüksek biyomaslara ulaşan bir Chlorophycea üyesidir. Deniz marulu olarak da adlandırılan bu yeşil alg türü, geniş, buruşuk, güçlü yapraklara sahip olup, şeffaf ve membransı yapıdadır ve boyları 30 cm' ye kadar çıkabilir (Şekil 4.2). Gelişimlerinde ışığa ihtiyaç duyduklarından genelde yüzeyin üst tarafında, açık kayalık kıyılarda

yayılış gösterirler. Denizlerde özellikle azot yönünden çok zengin ortamlarda kirli ortamlarda kozmopolit olarak gelişmektedir [50]. Hücrelerinde çoğunlukla tek çekirdek ve tek kloroplast bulunur. Sap şeklinde kısa ayakla zemine tutunan algin üst kısmı geniş ve kalınlaşmış, enine kesitte birbirine adeta yapışık iki hücre tabakasından ibarettir [51].

Şekil 4.2 : *Ulva lactuca.*

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bakır, kadmiyum ve kurşun standart çözeltileri, titrisol standartlarından (Merck) (1000 mgL^{-1}'lık stok çözeltilerden) seyreltilerek günlük hazırlandı.

Deneysel çalışmalarda, örnek çözeltilerin pH ayarı ve alg örneklerinin NaOH ile muamelesi işlemlerinde kullanılan NaOH çözeltisi, Merck marka analitik saflıktaki katısı kullanılarak hazırlandı. Örnek çözeltilerin pH ayarı için kullanılan HCl çözeltisinin hazırlanmasında Merck marka %37'lik HCl kullanıldı. Alg örneklerinin formaldehit ile muamelesi için hazırlanan formaldehit çözeltisi, J.T. Baker marka %37'lik formaldehit çözeltisinden seyreltilmek suretiyle hazırlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında destile-deiyonize su kullanıldı.

Alg örneklerinin immobilizasyonu için kullanılan $CaCl_2$ çözeltisi analitik saflıktaki J.T. Baker marka susuz $CaCl_2$'den, Na-aljinat çözeltisi ise analitik saflıktaki Merck marka alginik asit sodyum tuzundan hazırlandı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerde alg örneklerinin ve çözeltilerin hazırlanmasında katı maddelerin tartılması için GEC AVERY marka hassas terazi kullanıldı. pH ölçümleri WTW pH 720 i pH-metresi ile gerçekleştirildi. Çalkalama işlemleri, 200 rpm'e kadar Julabo SW-22 su banyolu çalkalayıcı ile gerçekleştirilirken, daha yüksek hızlarda gerçekleştirilen çalkalamalar için Edmund Bühler 7400 Tübingen çalkalayıcısı kullanıldı. Alg örneklerinin kurutulması amacıyla Heraew marka etüv kullanıldı. Kurşun, bakır ve kadmiyum tayini için atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı Analytic Jena Vario 6 atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümler esnasında uygulanan aletsel parametreler Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 : Absorbans ölçümlerinde uygulanan aletsel parametreler.

Enstrümantal Koşullar	Element		
	Cu	**Pb**	**Cd**
Işın Kaynağı	Oyuk katot lambası	Oyuk katot lambası	Oyuk katot Lambası
Maks. Lamba Akımı, mA	10	10	10
Kullanılan Lamba Akımı, mA	3	9	7
Dalga Boyu, nm	324,8	217,8	228,8
Slit Aralığı, nm	1,2	1,2	1,2
Alev Türü	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen

5.3 Alg Örneklerine Uygulanan İşlemler

5.3.1 Alg örneklerinin kurutulması

Üsküdar/Salacak kıyılarında bulunan kayalıklar üzerinden toplanan *Ceramium rubrum* ve Kadıköy/Caddebostan sahilinden toplanan *Ulva lactuca* bolca destile ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra etüve konularak 60^{o}C'da 24 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra kurutulan alg örnekleri porselen havanda öğütülerek toz haline getirildi ve deneylerde kullanılmak üzere oda sıcaklığında polipropilen kaplarda saklandı.

5.3.2 Alg örneklerinin NaOH ile muamele edilmesi

Toplanan alg örnekleri bolca destile ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra 10 g tartılarak üzerine 200 mL 0,1 M NaOH çözeltisi eklendi [13] ve 76 saat boyunca bu çözelti ile muamele edildi. Daha sonra bolca deiyonize su ile yıkanarak etüvde 60^{o}C'da 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan alg örnekleri porselen havanda öğütülerek toz haline getirildi ve deneylerde kullanılmak üzere oda sıcaklığında polipropilen kaplarda saklandı.

5.3.3 Alg örneklerinin formaldehit ile muamele edilmesi

Toplanan algler bolca destile ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra 10 g tartılarak üzerine 200 mL %2'lik formaldehit çözeltisi eklendi [13] ve 76 saat boyunca bu çözelti ile muamele edildi. Daha sonra bolca deiyonize su ile yıkanarak etüvde 60^{o}C'da 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan alg örnekleri porselen havanda

öğütülerek toz haline getirildi ve deneylerde kullanılmak üzere oda sıcaklığında polipropilen kaplarda saklandı.

5.3.4 Alg örneklerinin immobilizasyonu

2g kurutulmuş alg (KCr ve KUl), 1g sodyum aljinatın 100 mL suda 65^{o}C'da çözülmesi ve daha sonra oda sıcaklığına soğutulması ile hazırlanan %1'lik sodyum aljinat çözeltisi ile karıştırılarak 20 mL'lik bir şırıngaya alındı. Alg/alginat karışımı bu şırınga yardımıyla sabit bir hızla karıştırılan 200 mL 0,1 M $CaCl_2$ çözeltisine yavaş yavaş damlatılarak alg/Ca-alginat kürecikleri oluşturuldu. Elde edilen küreciklerin sertleşmesi amacıyla, bunlar bir gece boyunca 4^{o}C'da aynı çözelti içinde bekletildi. $CaCl_2$ çözeltisinin fazlası siyah bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan kürecikler deiyonize su ile yıkanarak, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere 4^{o}C'da deiyonize su içinde saklandı [52].

5.4 Optimum Parametrelerin Belirlenmesi Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Prosedür

Alglerin doğadan alındığı şekliyle kullanıldığı deneysel çalışmalar 1,0 g, diğer deneysel çalışmalar ise 0,1 g biyokütle kullanılarak gerçekleştirildi. Algler belirtilen miktarlarda tartıldıktan sonra üzerlerine günlük hazırlanmış Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) standart çözeltileri eklendi. pH'ın, biyokütle konsantrasyonunun ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi çalışmalarında tekli iyon konsantrasyonları kullanılırken, sıcaklık ve çalkalama hızının adsorpsiyona etkisi çalışmalarında çoklu iyon konsantrasyonları kullanıldı. pH ayarları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak gerçekleştirildi ve son çözelti hacmi 25 mL'ye tamamlandı. Çözeltiler belirli süreler boyunca, belirli bir hızla çalkalandı ve siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi ve sonuçlar % adsorpsiyon ile verildi.

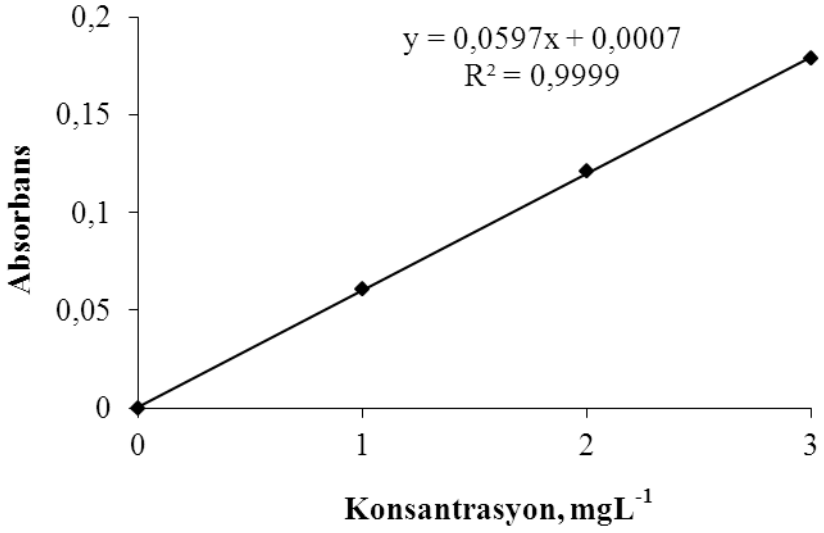
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = (Cm-Ce)/Cm \times 100 \quad \textbf{(5.1)}$$

Cm= Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mgL^{-1})

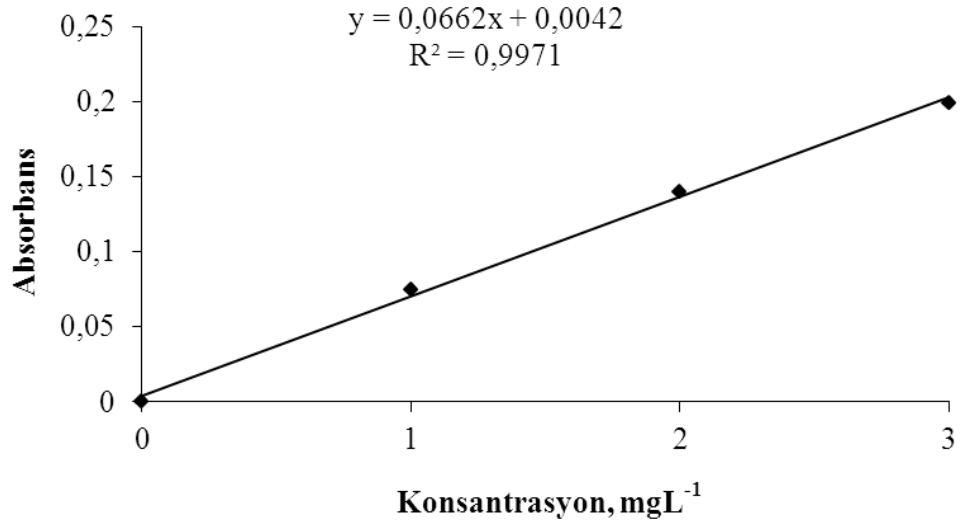
Ce= Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mgL^{-1})

5.5 Standart Kalibrasyon Yöntemi

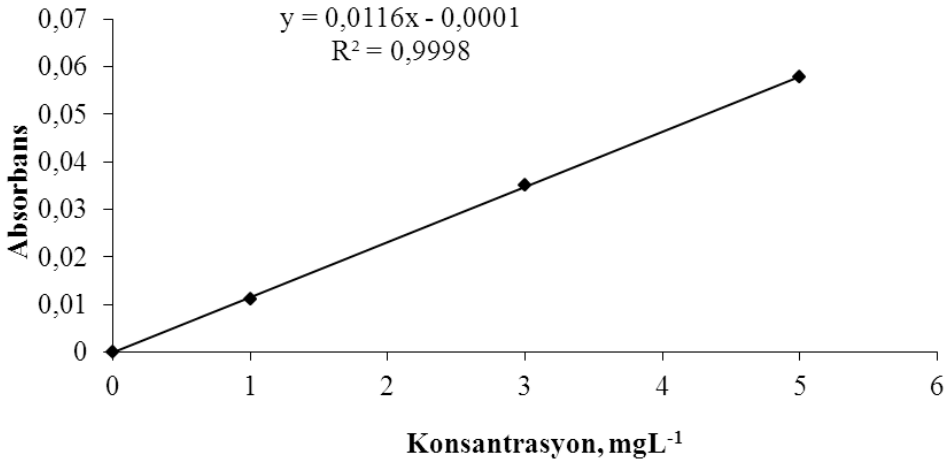
Her bir elementin lineer çalışma aralığı belirlendikten sonra, bu elementlere ait kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (Şekil 5.1-5.3). Kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekteki analatların absorbansları okunarak analat konsantrasyonları hesaplandı.



Şekil 5.1 : Bakıra ait kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.2 : Kadmiyuma ait kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.3 : Kurşuna ait kalibrasyon grafiği.

6. SONUÇLAR

6.1 Alglerin Sistematik Analizi

İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahsen Yüksek ile beraber yapılan çalışma sonucunda, incelenen alglerden yeşil olan makro alg türünün *Ulva lactuca* ve kırmızı olan makro alg türünün ise *Ceramium rubrum* olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.1).

Şekil 6.1 : Toplanan alg örnekleri; *Ceramium rubrum* ve *Ulva lactuca.*

6.2 Alglerin Su Yüzdelerinin Tayini

Toplanan algler bolca destile ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra tartılarak etüve koyuldu ve 60^{o}C'da 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan bu alg örnekleri tekrar tartıldı ve yapılan hesaplamalar sonucunda Ceramium rubrum'un % 87, Ulva lactuca'nın % 82 su içerdiği bulundu.

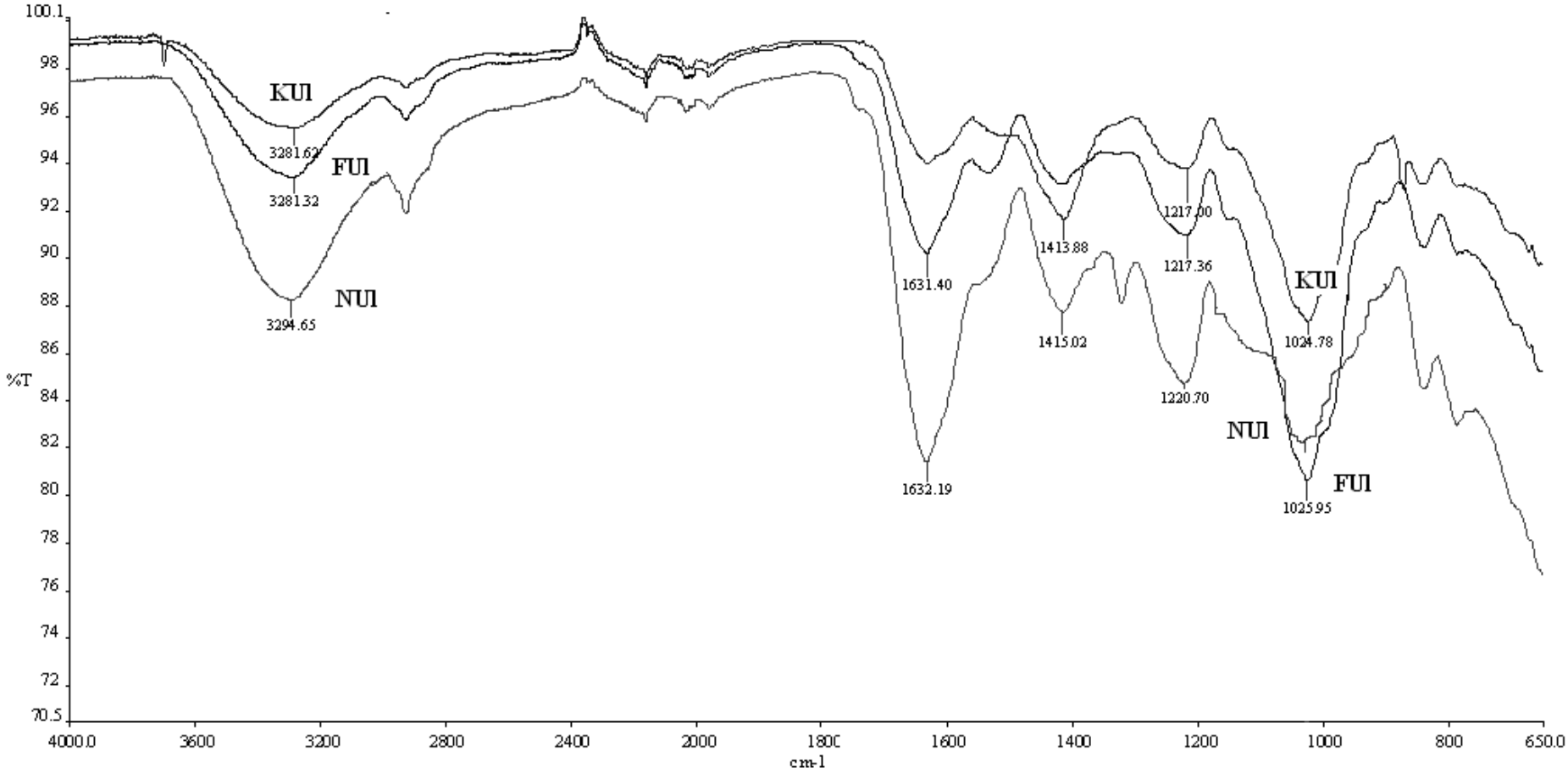
6.3 Alglerin Tanecik Boyutunun Belirlenmesi

NaOH ve formaldehit ile muamele edilerek ve doğadan alındığı şekliyle 60^{o}C'da 24 saat boyunca kurutulan algler porselen havanda öğütülerek toz haline getirildi.

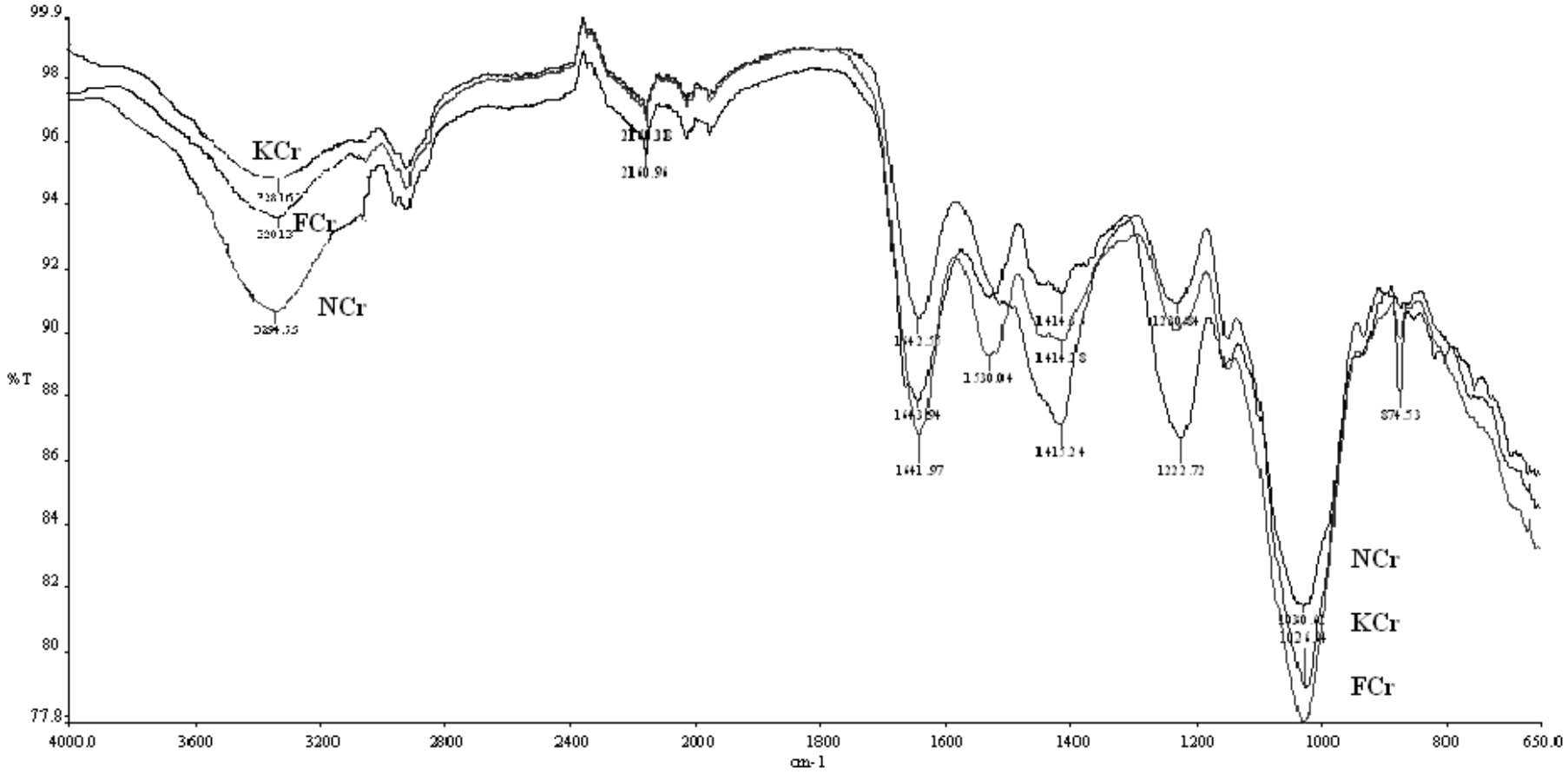
Öğütülmüş alg örnekleri sırayla boyutu 50, 60 ve 65 mesh olan eleklerden geçirildi. Gerçekleştirilen bu elek testi sonucunda, öğütülmüş Ceramium rubrum örneklerinin tanecik boyutu 60 mesh altı bulunurken, Ulva lactuca örneklerinin boyutu 65 mesh altı bulundu.

6.4 Alglerin Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektrometri ile Analizi

Alg örneklerinin (KCr, NCr ve FCr, KUl, NUl ve FUl) ; FT-IR Spektrometre ile 650-4000 cm^{-1} arasında IR spektrumları alındı (Şekil 6.2-6.3). Başlıca 3300 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimine ait bant, 1640 cm^{-1} civarında N-H eğilme titreşimine ait bant, 1220 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} civarında S=O gerilme titreşimine ait bantlar ve 1030 cm^{-1} civarında C-O gerilme titreşimine ait bant gözlendi. Yani, metal adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel grupların sırasıyla hidroksil, amino, sülfat ve karbonil grupları olduğu sonucuna varıldı ve bu bulgular literatürle de uyumludur [19]. Ayrıca, NaOH ile muamele edilmiş olan alg örneklerinde (NUl ve NCr) O-H gerilme bandının şiddetinin diğerlerinden daha büyük olduğu yani alglerin NaOH ile muamele edildikten sonra adsorpsiyondan sorumlu olan hidroksil grublarının sayısında artış olduğu sonucuna varıldı. Bu sonuç, NCr ve NUl' un maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin neden diğerlerinden yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.2 : *Ulva lactuca* örneklerinin IR spektrumları



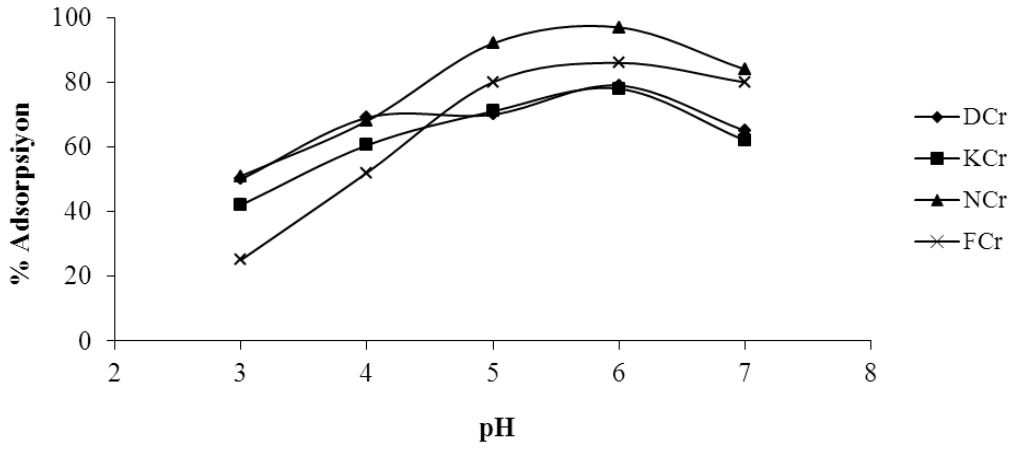
Şekil 6.3 : *Ceramium rubrum* örneklerinin IR spektrumları.

6.5 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda pH Etkisi

6.5.1 Bakır, kadmiyum ve kurşunun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH Etkisi

6.5.1.1 Bakırın Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi

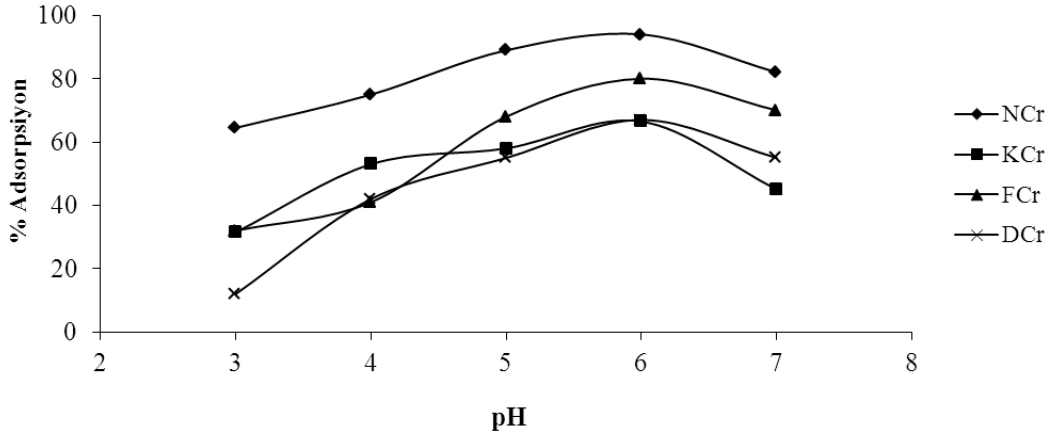
Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g., diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1g. biyokütle ve 25 mL'de 0,25 mg Cu(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile 3 ila 7 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Tüm alg örnekleri için optimum pH'ın 6 olduğu görülmektedir.



Şekil 6.4 : Cu(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.5.1.2 Kadmiyumun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi

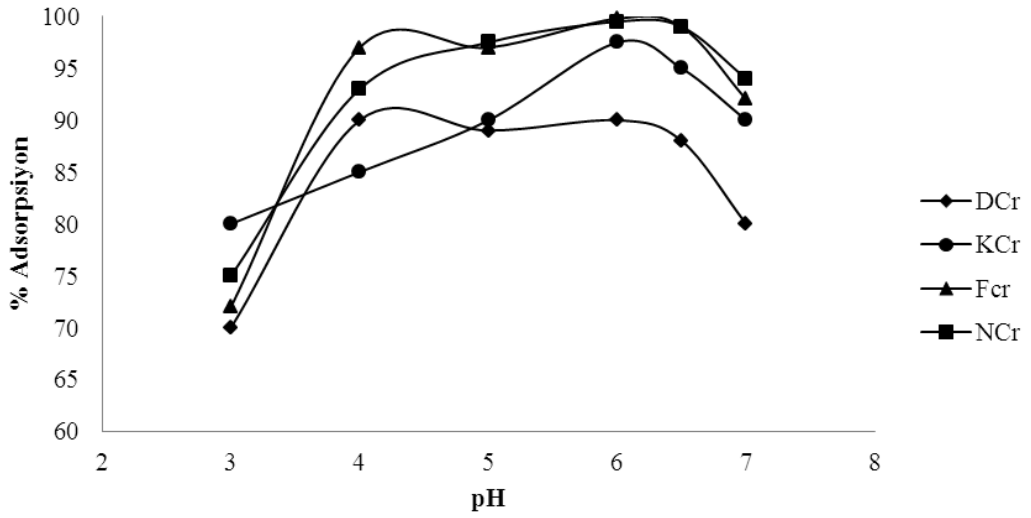
Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g., diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1 g. biyokütle ve 25 mL'de 0,25 mg Cd(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile ayarlandı ve deneyler pH 3 ila 7 arasında hazırlanan örneklerin 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalanması ile gerçekleştirildi. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçların verildiği Şekil 6.5 incelendiğinde tüm alg örnekleri için optimum pH'ın 6 olduğuna karar verildi.



Şekil 6.5 : Cd(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.5.1.3 Kurşunun Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi

Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g., diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1g. biyokütle ve 25 mL'de 0,20 mg Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile 3 ila 7 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Tüm alg örnekleri için optimum pH'ın 6 olduğu gözlemlendi.

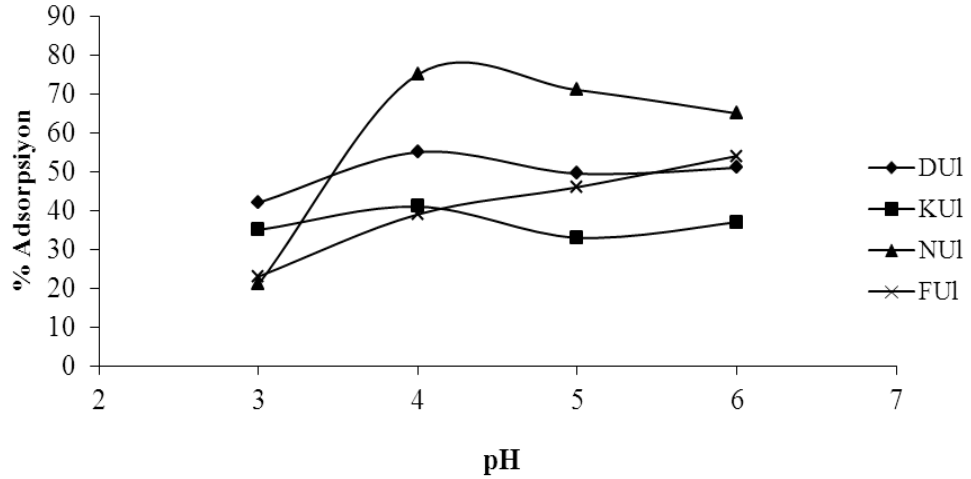


Şekil 6.6 : Pb(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.5.2 Bakır, kadmiyum ve kurşunun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi

6.5.2.1 Bakırın Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi

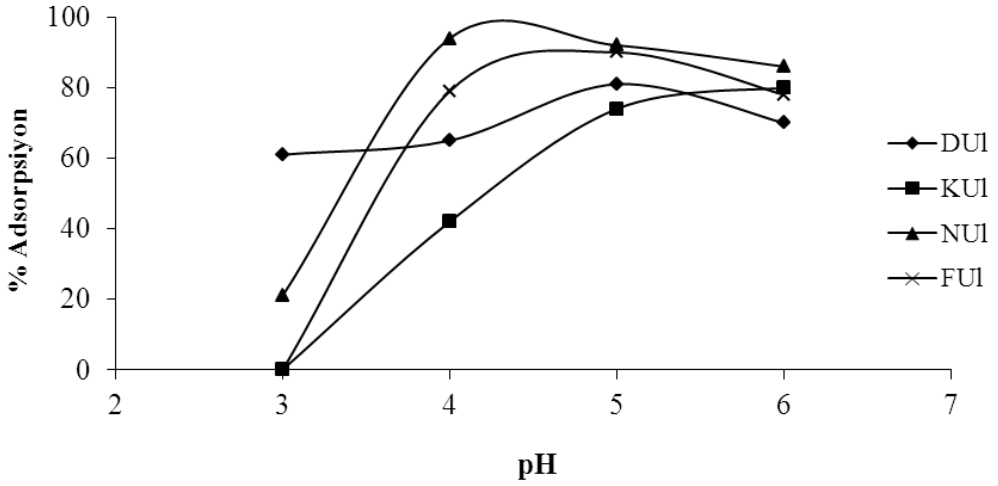
Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g., diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1g. biyokütle ve 25 mL'de, DUl ve NUl için 0,25 mg, KUl için 0,1 mg ve FUl için 0,2 mg Cu(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ı 3 ila 6 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi, DUl, KUl ve NUl için optimum pH 4, FUl için ise 6'dır.



Şekil 6.7 : Cu(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.5.2.2 Kadmiyumun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi

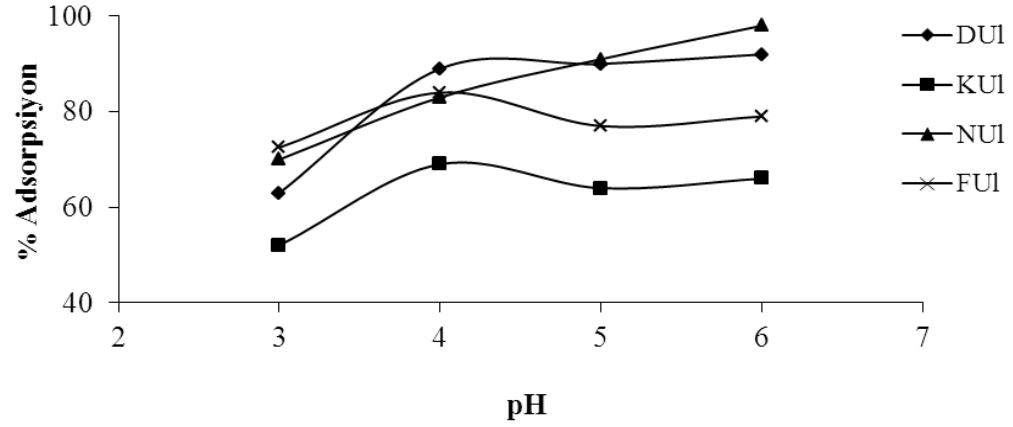
Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g., diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1g. biyokütle ve 25 mL'de, DUl ve NUl için 0,25 mg, KUl için 0,1 mg ve FUl için 0,2 mg Cd^{2+} kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ı 3 ila 6 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçları sonuçlar Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, DUl ve FUl için optimum pH'ın 5, KUl için 6 ve NUl için 4 olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 6.8 : Cd(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.5.2.3 Kurşunun Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi

Doğadan alındığı şekliyle kullanılan alg için 1,0 g, diğer örnekler (KCr, NCr ve FCr) için 0,1g biyokütle ve 25 mL'de, DUl için 0,10 mg, KUl ve FUl için 0,20 mg ve NUl için 0,15 mg Pb^{2+} kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ı 3 ila 6 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Şekil 6.9'dan da görüldüğü üzere, optimum pH DUl ve NUl için 6, KUl ve FUl için 4'tür.



Şekil 6.9 : Pb(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.6 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Biyokütle Konsantrasyonunun Etkisi

6.6.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

6.6.1.1 Eser elementlerin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

20, 40 ve 80 g/L biyokütlenin ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak ayrı ayrı 25 mL'de 0,2 mg Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) 'nin kullanıldığı ve optimum pH'larda ve 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.1'de gösterildiği gibidir. Optimum biyokütle konsantrasyonunun her üç element için 40 g/L olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
20	89,4±2,5	90,7±3,6	95,3±4,0
40	95,5±3,5	93,8±4,2	97,3±4,2
80	96,3±4,4	95,4±2,3	98,4±3,7

6.6.1.2 Eser elementlerin kurutulmuş ve modifiye edilmiş Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

2, 4 ve 8 g/L biyokütlenin ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak 25 mL'de 0,2 mg Cu(II), 0,2 mg Cd(II) ve KCr için 0,2 mg, NCr ve FCr için 0,25 mg Pb(II)'nin kullanıldığı ve optimum pH'larda 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.2-6.4'de gösterildiği gibidir. Çizelgeler incelendiğinde, biyokütle miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı görülmektedir. Fakat 4 g/L'den sonraki artış önemsiz olduğu için optimum biyokütle konsantrasyonunun 4 g/L olduğuna karar verildi.

Çizelge 6.2 : Cu(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KCr	NCr	FCr
2	80,3±3,4	88,5±2,8	90,2±4,3
4	87,8±3,7	96,5±3,6	98,4±3,6
8	90,2±4,0	97,4±2,7	98,6±4,7

Çizelge 6.3 : Cd(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KCr	NCr	FCr
2	73,4±3,3	90,3±2,9	84,6±4,2
4	78,1±2,1	96,5±2,8	92,2±4,4
8	80,5±2,6	97,3±3,5	95,4±4,7

Çizelge 6.4 : Pb(II)'nin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KCr	NCr	FCr
2	84,3±4,0	93,6±4,2	97,2±3,9
4	90,5±3,5	98,1±4,5	99,3±3,7
8	92,4±3,1	98,5±3,9	99,6±5,4

6.6.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

6.6.2.1 Eser elementlerin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

20, 40 ve 80 g/L biyokütlenin ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak ayrı ayrı 0,2 mg Cu(II) ve Cd(II), 0,15 mg Pb(II)'nin kullanıldığı ve optimum pH'larda 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.5'te gösterildiği gibidir. Optimum biyokütle konsantrasyonunun her üç element için 40 g/L olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.5 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
20	69,4±2,7	72,8±2,4	77,3±3,4
40	70,8±2,8	82,3±3,8	85,6±2,8
80	72,4±2,5	84,1±4,3	89,3±3,3

6.6.2.2 Eser elementlerin kurutulmuş ve modifiye edilmiş Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

2, 4 ve 8 g/L biyokütlenin ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak 25 mL'de KUl için 0,12 mg Cu(II) ve Cd(II), 0,15 mg Pb^{2+} , NUl ve FUl için 0,20 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı ve optimum pH'larda 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.6-6.8'da verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde, optimum biyokütle konsantrasyonunun 4g/L olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.6 : Cu(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KUl	**NUl**	**FUl**
2	65,6±2,2	71,4±2,3	70,4±2,4
4	73,3±2,1	76,6±3,9	74,4±2,8
8	73,8±2,5	77,2±2,6	74,9±2,1

Çizelge 6.7 : Cd(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KUl	**NUl**	**FUl**
2	75,2±2,9	83,3±4,2	85,3±3,9
4	77,3±2,6	90,1±3,2	87,2±4,3
8	79,2±3,0	90,5±4,6	91,0±3,8

Çizelge 6.8 : Pb(II)'nin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi.

Biyokütle Konsantrasyonu, g/L	% Adsorpsiyon		
	KUl	**NUl**	**FUl**
2	66,4±2,5	89,3±2,7	83,5±3,6
4	84,5±2,8	92,2±3,3	94,3±4,4
8	88,2±2,7	93,5±3,8	96,1±4,2

6.7 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

6.7.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 0,20, 0,25, 0,30 ve 0,35 mg/25 mL Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda, 30 dakika çalkalama süresi ve 350 rpm çalkalama hızı ile 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde başlangıç metal iyonu konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdelerinde bakır için % 1-3, kadmiyum için % 2-5 ve kurşun için % 4-11'lik bir azalma olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.9-6.11).

Çizelge 6.9 : Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
0, 20	95,5±3,5	87,8±3,7	96,5±3,6	98,4±3,6
0,25	94,1±3,8	87,1±3,9	96,2±3,2	97,6±3,7
0,30	91,5±4,2	86,9±2,8	95,7±2,3	97,5±3,8
0,35	91,4±3,2	86,6±3,7	94,5±3,4	97,2±5,8

Çizelge 6.10 : Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
0, 20	93,8±4,2	78,1±2,1	96,5±2,8	92,2±4,4
0,25	93,3±3,9	76,2±3,0	95,0±4,2	91,7±3,7
0,30	92,2±3,6	75,4±2,7	94,7±3,9	90,5±3,8
0,35	91,5±4,0	73,6±2,6	93,7±4,2	90,4±4,7

Çizelge 6.11 : Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	% Adsorpsiyon			
	DCr	KCr	NCr	FCr
0, 20	97,3±4,2	90,5±3,5	98,1±4,5	99,3±3,7
0,25	96,8±3,8	88,4±3,1	97,6±4,1	98,2±4,2
0,30	95,1±4,3	83,7±2,8	96,1±4,3	97,0±4,7
0,35	93,3±3,7	81,0±2,6	93,8±4,6	94,7±3,7

6.7.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 0,10, 0,15, 0,20 ve 0,25 mg/25 mL Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda, 30 dakika çalkalama süresi ve 350 rpm çalkalama hızı ile 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde başlangıç metal iyonu konsantrasyonu arttıkça Cu(II) adsorpsiyonlarında % 2 ila % 7 arasında, Cd(II) adsorpsiyonlarında %5 ila %7 arasında ve Pb(II) adsorpsiyonlarında %5 ila %9 arasında bir azalma olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.12-6.14).

Çizelge 6.12 : Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	% Adsorpsiyon			
	DUl	KUl	NUl	FUl
0, 10	73,2±2,1	74,2±2,6	80,2±3,1	78,3±2,7
0,15	71,4±2,7	72,6±2,4	78,9±2,1	76,0±3,2
0,20	70,8±2,8	71,4±2,2	76,6±3,9	74,4±2,8
0,25	70,3±3,2	70,9±2,5	76,2±2,2	74,1±2,5

Çizelge 6.13 : Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	% Adsorpsiyon			
	DUl	KUl	NUl	FUl
0, 10	85,3±3,5	79,4±2,7	94,4±3,6	91,4±4,4
0,15	83,2±3,7	75,3±2,8	91,5±4,6	89,9±4,7
0,20	82,3±3,8	74,9±3,2	90,1±3,2	87,2±4,3
0,25	81,0±3,6	74,3±2,3	89,9±2,7	86,5±4,0

Çizelge 6.14 : Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, mg/25 mL	% Adsorpsiyon			
	DUl	KUl	NUl	FUl
0, 10	87,7±3,0	86,6±3,2	95,2±3,8	95,8±4,6
0,15	86,0±3,6	84,5±2,8	94,0±3,8	95,1±4,2
0,20	85,6±2,8	82,1±3,8	92,2±3,3	94,3±4,4
0,25	83,0±4,3	79,5±3,1	87,4±3,8	90,7±4,3

6.8 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Çalkalama Hızının Etkisi

6.8.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 25mL'de 0,20 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda, 200, 300, 350 ve 400 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalanarak 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.15-6.16'da verilmiştir.

Adsorpsiyon verilen sonuçlara göre incelendiğinde, çalkalama hızı 200 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında tüm alglerin Cu(II) adsorpsiyonlarında %3 ila %9 arasında ve Cd(II) adsorpsiyonlarında %6 ila %9 arasında bir artış gözlenirken Pb(II)

adsorpsiyonlarında % 7 ila % 15 arasında bir artış gözlenmiştir (Çizelge 6.15-6.17). Bununla beraber, 350 rpm'den sonra adsorpsiyondaki artış önemsiz olduğundan bu çalkalama hızı optimum olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.15 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
200	92,3±2,4	81,6±4,5	92,5±2,5	95,8±2,2
300	93,4±1,6	84,2±4,1	93,3±2,1	94,9±2,4
350	95,5±3,5	87,8±3,7	96,5±3,6	98,4±3,6
400	95,6±2,9	88,3±3,8	97,1±1,5	98,8±2,3

Çizelge 6.16 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
200	88,5±2,5	72,0±2,5	91,9±2,8	86,3±2,8
300	90,6±2,1	74,4±2,3	94,5±2,1	89,7±2,7
350	93,8±4,2	78,1±2,1	96,5±2,8	92,2±4,4
400	94,1±3,1	78,4±2,9	97,2±2,7	92,6±3,1

Çizelge 6.17 : Çalkalama hızının Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	% Adsorpsiyon			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
200	92,3±3,1	82,5±3,3	92,4±4,1	93,5±3,8
300	94,9±2,7	86,8±2,8	97,2±3,9	97,5±3,4
350	97,3±4,2	90,5±3,5	98,1±4,5	99,3±3,7
400	97,9±2,3	94,1±3,8	99,0±4,2	99,6±3,5

6.8.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 25mL'de 0,10 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda, 200, 300, 350 ve 400 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalanarak 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.18-6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.18 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	% Adsorpsiyon			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
200	70,3±2,6	70,0±2,3	71,5±1,6	70,3±1,3
300	72,1±2,4	74,8±1,8	74,9±2,6	74,7±2,2
350	76,2±2,1	77,2±2,6	80,2±3,1	78,3±2,7
400	77,8±2,7	79,4±1,9	81,5±2,9	78,5±1,9

Çizelge 6.18'deki sonuçlara göre, çalkalama hızı 200 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında Cu(II) adsorpsiyonlarında % 10-14 artış olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.19 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	% Adsorpsiyon			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
200	77,4±3,7	74,2±2,5	89,7±3,3	86,6±3,5
300	80,5±3,1	77,5±1,9	92,3±2,5	87,5±2,4
350	83,3±3,5	79,4±2,7	94,4±3,6	91,4±4,4
400	85,2±2,7	80,4±1,2	94,8±2,2	92,0±2,6

Bakır(II) adsorpsiyonuna benzer bir eğilim Cd(II) içinde gözlenmiştir ve çalkalama hızı 200 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında tüm alglerin Cd(II) adsorpsiyonlarında % 5 ila % 10 arasında bir artış gözlenmektedir.

Çizelge 6.20 : Çalkalama hızının Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Çalkalama Hızı, rpm	% Adsorpsiyon			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
200	80,0±2,7	81,6±3,1	82,4±2,8	84,8±4,6
300	84,2±2,9	83,3±3,7	90,5±4,2	93,2±4,3
350	87,7±3,0	86,6±3,2	95,2±3,8	95,8±4,6
400	87,9±3,5	87,9±3,8	95,5±4,9	96,4±5,1

Çizelge 6.20'deki sonuçlara göre, çalkalama hızı 200 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında Pb(II) adsorpsiyonlarında % 7-16 artış olduğu gözlenmektedir.

Sonuç olarak, 350 rpm'den sonra adsorpsiyon yüzdelerindeki artış önemsiz olduğu için bu çalkalama hızı optimum olarak belirlendi.

6.9 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

6.9.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 25mL'de 0,250 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda 25, 30, 35 ve 40^{o}C sıcaklıklarda, 200 rpm

hızla 30 dakika boyunca çalkalanarak 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.21-6.23'te verilmiştir.

Çizelge 6.21 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
25	82,3±2,6	78,2±3,1	92,5±2,5	86,3±2,8
30	88,2±2,4	83,5±3,2	93,6±2,4	94,7±2,4
35	92,4±1,8	90,4±2,7	97,6±0,7	96,4±3,0
40	85,6±2,1	82,8±2,4	92,4±1,1	91,1±1,1

Adsorpsiyon için seçilen 25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak Ceramium rubrum'un Cu(II) adsorpsiyonlarında % 9-15 artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonlarda % 4 ila % 8'lik bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.22 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	**% Adsorpsiyon**			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
25	78,4±2,4	68,3±4,1	91,9±1,8	80,4±3,5
30	82,6±3,4	77,9±2,4	93,4±2,2	85,3±2,7
35	88,7±2,8	86,1±3,5	96,2±2,4	90,7±2,3
40	80,5±4,0	79,5±2,0	90,3±3,4	83,0±3,1

Adsorpsiyon için seçilen 25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak Ceramium rubrum'un Cd(II) adsorpsiyonlarında %5-26 artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonlarda %6 ila %10'lik bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.23 : Sıcaklığın Ceramium rubrum'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	% Adsorpsiyon			
	DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**
25	86,1±2,8	80,4±3,4	92,4±4,1	93,5±3,8
30	91,4±3,7	84,7±3,5	95,3±2,7	94,7±3,6
35	92,6±2,6	88,4±4,2	97,8±3,8	98,8±3,6
40	85,7±4,4	76,9±3,4	88,5±4,2	91,8±2,3

Adsorpsiyon için seçilen 25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak Ceramium rubrum'un Pb(II) adsorpsiyonlarında % 5-11 artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonlarda % 5 ila % 13'lik bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Sonuç olarak, 35^{o}C'dan sonra adsorpsiyon yüzdelerindeki azalmanın bu sıcaklıktan sonra metal adsorpsiyonundan sorumlu aktif uçların zarar görmüş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir ve en yüksek adsorpsiyon yüzdeleri bu sıcaklıkta elde edildiği için optimum sıcaklığın 35^{o}C olduğuna karar verilmiştir.

6.9.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 25mL'de 0,12 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kullanıldığı, optimum pH'larda 25, 30, 35 ve 40^{o}C sıcaklıklarda, 200 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalanarak 3 kez gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.24-6.25'te verilmiştir.

Çizelge 6.24 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	% Adsorpsiyon			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
25	66,3±2,4	70,0±2,3	73,3±2,6	68,7±2,4
30	68,9±2,6	75,7±2,5	76,2±2,0	73,5±2,1
35	73,6±3,2	80,2±2,7	88,5±3,2	82,4±2,4
40	65,2±2,8	72,5±2,0	81,5±4,2	70,2±2,9

25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık arttıkça Ulva lactuca'nın Cu(II) adsorpsiyonlarında %11-21 artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonlarda %8 ila %13'lük bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.25 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	**% Adsorpsiyon**			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
25	72,1±3,2	74,2±2,5	82,2±4,4	74,0±2,4
30	78,4±3,1	78,3±1,5	85,2±3,7	79,5±3,6
35	82,4±3,4	84,2±1,8	90,3 ±2,7	86,3±2,5
40	73,6±2,8	75,1±2,6	81,4±5,4	76,2±4,1

Adsorpsiyon için seçilen 25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak tüm alglerin Cd(II) adsorpsiyonlarında % 10 ila % 16'lık bir artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonların % 10-12 oranında azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.26 : Sıcaklığın Ulva lactuca'da Pb(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık, ^{o}C	**% Adsorpsiyon**			
	DUl	**KUl**	**NUl**	**FUl**
25	73,8±2,3	82,0±4,4	83,2±4,3	87,2±3,4
30	74,2±2,9	85,6±3,8	88,6±3,1	94,9±4,2
35	80,3±3,1	88,1±3,6	91,1±4,3	96,2±3,7
40	69,6±3,6	76,2±4,4	85,6±3,8	90,2±3,7

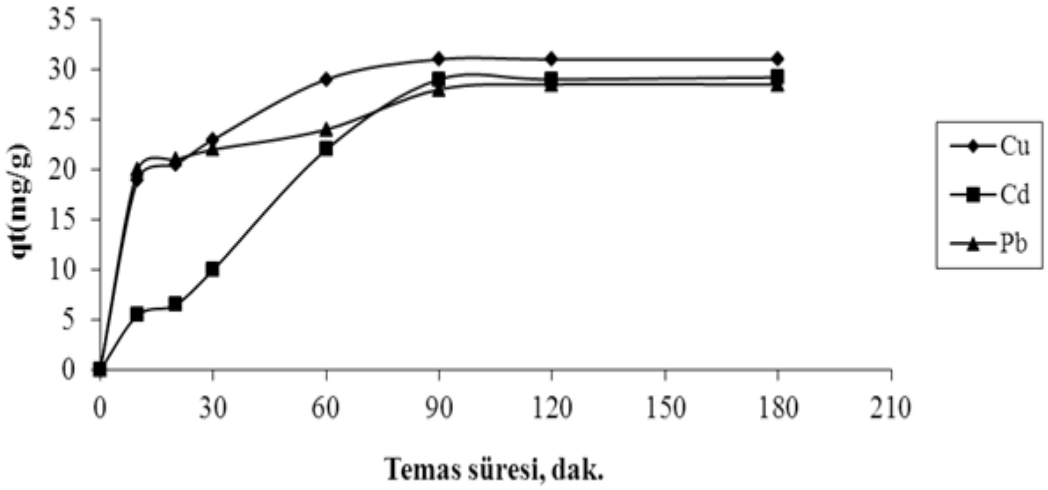
25^{o}C ile 35^{o}C arasında sıcaklık artışına bağlı olarak tüm alglerin Pb(II) adsorpsiyonlarında % 7-10 artış olmasına rağmen, sıcaklık 35^{o}C'dan 40^{o}C'a artırıldığında, adsorpsiyonlarda % 6 ila % 14'lık bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Çizelgelerden görüldüğü üzere adsorpsiyon için optimum sıcaklık 35^{o}C'dır ve bu sıcaklıktan sonra adsorpsiyon yüzdelerinde gözlenen azalmanın C.rubrum ile aynı nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

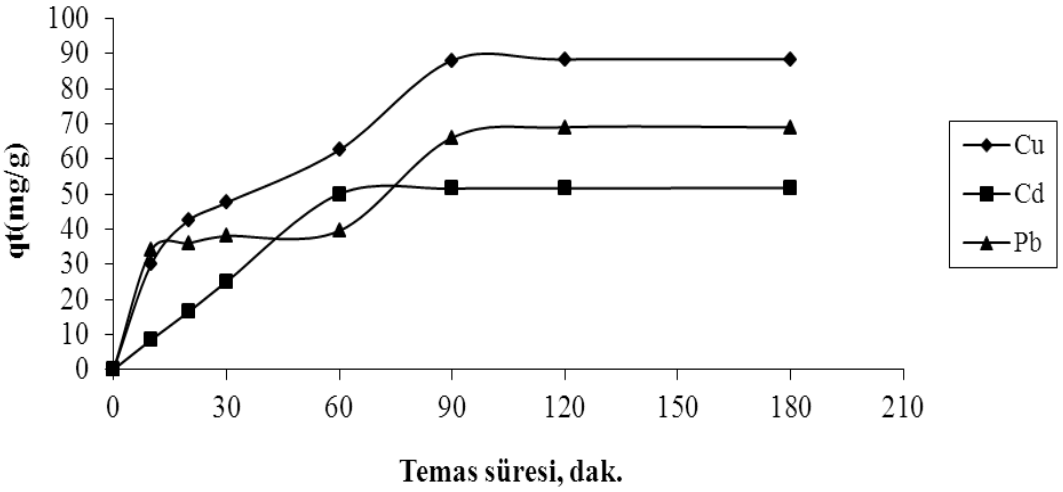
6.10 Eser Elementlerin Alglere Adsorpsiyonunda Çalkalama Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

6.10.1 Eser elementlerin Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda çalkalama süresinin adsorpsiyona etkisi

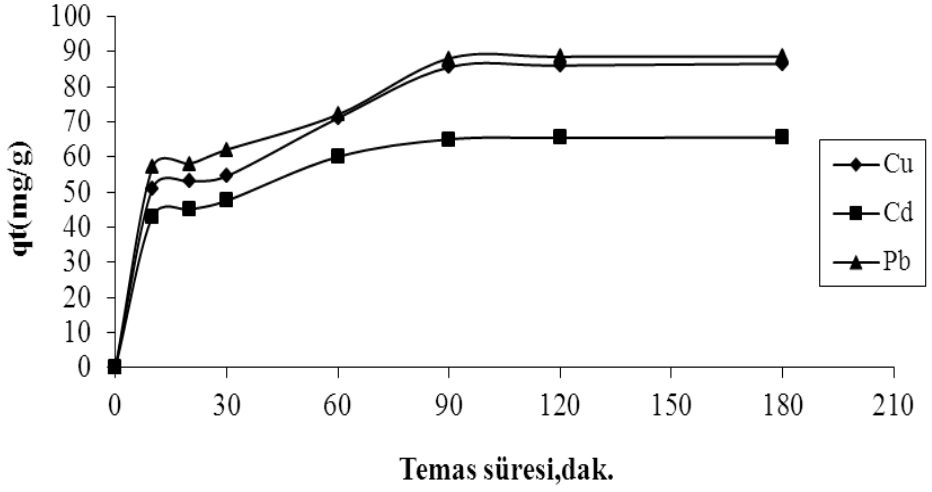
50 mL'de başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 15 mg ($300 mgL^{-1}$) Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin ve biyokütle konsantrasyonu olarak $2gL^{-1}$'nın kullanıldığı, optimum pH'larda ve $35^{o}C$'da, 200 rpm hızla 180 dak. boyunca çalkalanarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda örnek üzerinden 10, 20, 30, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda alınan çözeltilerde bulunan metal konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.10-6.13'te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, tüm biyokütle türlerinin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda sistemin dengeye 90 dakikada ulaştığı gözlenmektedir.



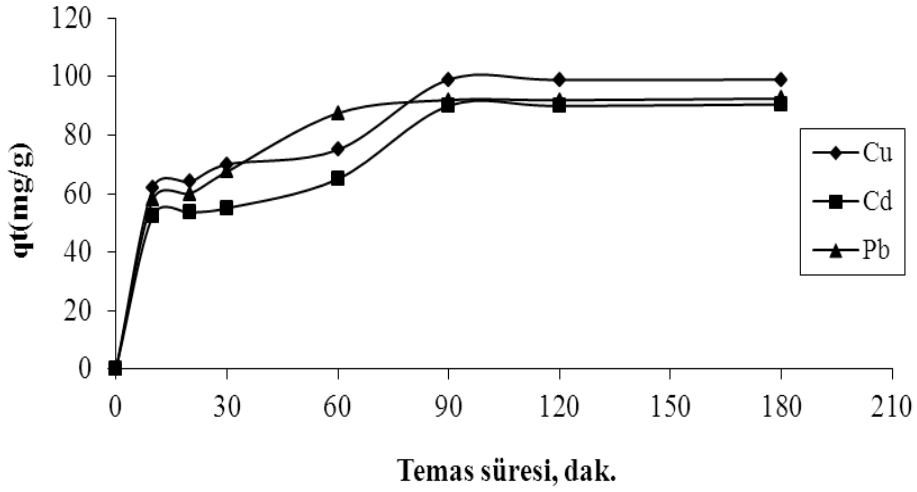
Şekil 6.10 : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II)ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 6.11 : Kurutulmuş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



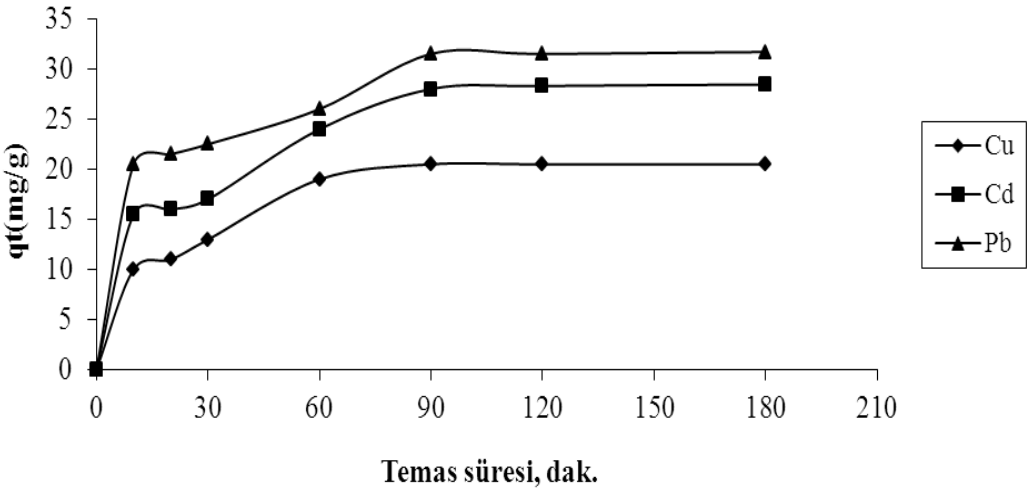
Şekil 6.12 : Formaldehitle muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



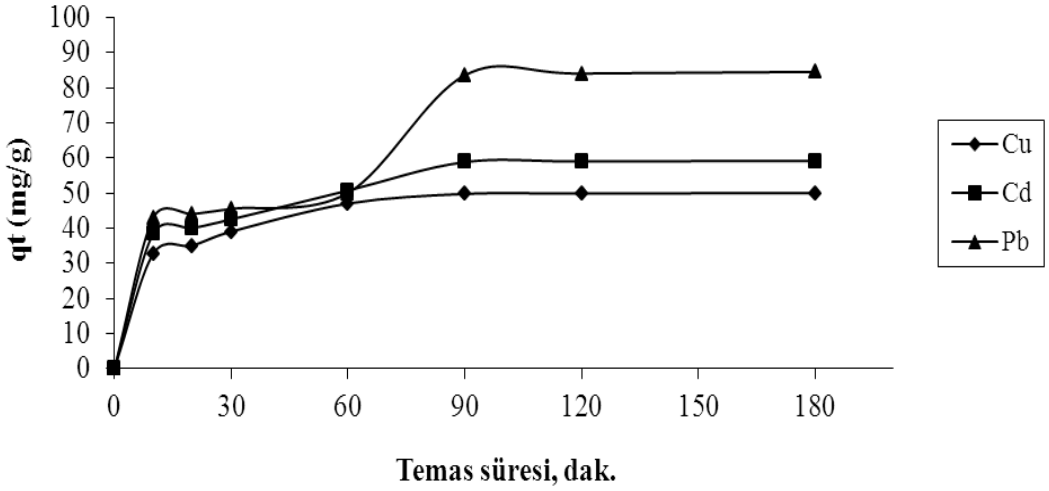
Şekil 6.13 : NaOH muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.

6.10.2 Eser elementlerin Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda çalkalama süresinin adsorpsiyona etkisi

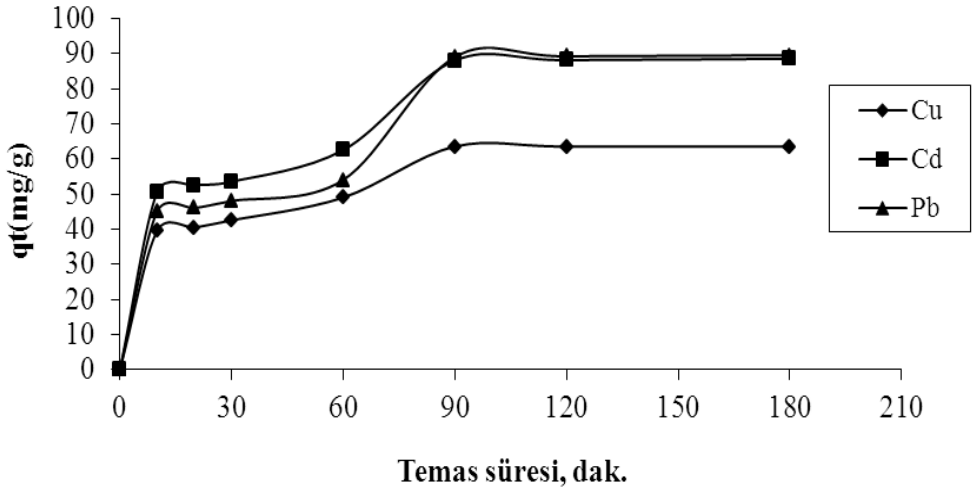
50 mL'de başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 15 mg ($300mgL^{-1}$) Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin ve biyokütle konsantrasyonu olarak $2gL^{-1}$'nın kullanıldığı, optimum pH'larda ve $35^{o}C$'da, 200 rpm hızla 180 dak. boyunca çalkalanarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda örnek üzerinden 10, 20, 30, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda alınan çözeltilerde bulunan metal konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.14-6.17'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, tüm biyokütle türlerinin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için optimum çalkalama süresinin 90 dakika olduğu gözlenmiştir.



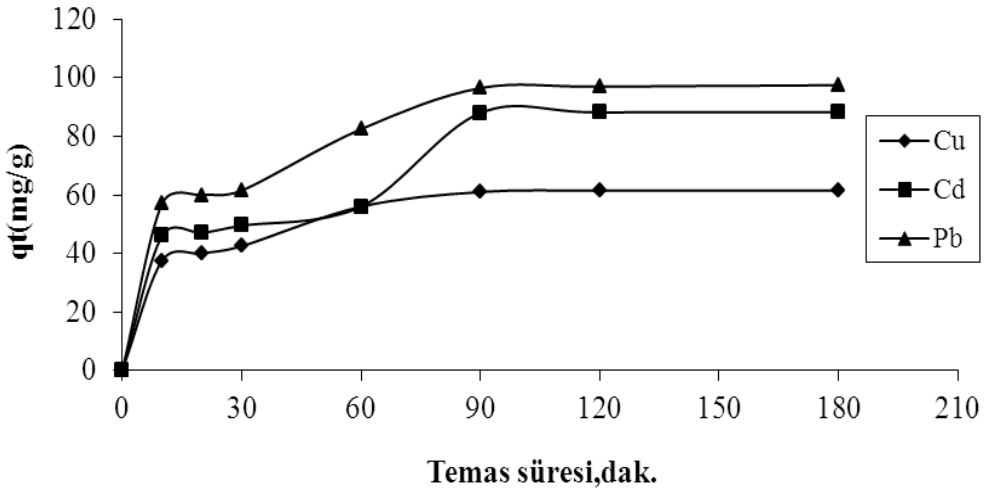
Şekil 6.14 : Doğadan alındığı şekliyle kullanılan Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 6.15 : Kurutulmuş Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 6.16 : Formaldehitle muamele edilmiş Ulva lactuca'ya Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 6.17 : NaOH ile muamele edilmiş Ceramium rubrum'a Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.

6.10.3 Eser elementlerin algler zerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermleri

Tüm alg örneklerinin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermleri Ek A'da ve bu izotermlerden her bir biyokütle için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.27 ve Çizelge 6.28'de verilmiştir. Çizelgeler incelenerek korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Çizelge 6.29'da C.rubrum ve U.lactuca'nın Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki çeşitli biyokütleler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.27 : Cu(II), Cd(II) ve Cd(II)'nin Ceramium rubrum tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması.

Model	**Biyokütle**	**Cu(II)**			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
		qm(mg/g)	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**
Langmuir	DCr	4,10	12,30	0,9904	0,94	273,20	0,9860	3,93	13,58	0,9938
	KCr	25,51	0,13	0,9926	9,75	1,60	0,9930	16,50	0,46	0,9920
	NCr	42,92	0,03	0,9906	32,68	0,07	0,9915	36,63	0,05	0,9937
	FCr	30,03	0,09	0,9909	19,27	0,32	0,9950	34,60	0,06	0,9919
		Cu(II)			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
Freundlich		**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**
	DCr	22,31	0,20	0,9898	173,62	0,11	0,9730	23,27	0,19	0,9914
	KCr	3,06	0,80	0,9471	5,62	0,39	0,9823	3,95	0,53	0,9839
	NCr	2,31	0,81	0,9885	2,63	0,93	0,9909	2,45	0,96	0,9858
	FCr	2,75	0,85	0,9893	3,76	0,57	0,9925	2,58	0,97	0,9899

Çizelge 6.28 : Cu(II), Cd(II) ve Cd(II)'nin Ulva lactuca tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması.

Model	**Biyokütle**	**Cu(II)**			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
		qm(mg/g)	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**
Langmuir	DUl	1,45	114,58	0,9887	2,96	24,61	0,9903	4,33	10,94	0,9929
	KUl	11,30	1,22	0,9924	15,62	0,55	0,9925	25,12	0,15	0,9936
	NUl	15,92	0,52	0,9929	29,58	0,09	0,9902	38,02	0,04	0,9916
	FUl	17,33	0,42	0,9917	21,64	0,23	0,9915	28,09	0,11	0,9913
		Cu(II)			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
Freundlich		**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**
	DUl	176,61	0,11	0,9860	37,38	0,17	0,9887	18,58	0,21	0,9915
	KUl	5,78	039	0,9909	4,39	0,49	0,9916	2,97	0,75	0,9896
	NUl	4,32	0,49	0,9904	2,76	0,85	0,9888	2,43	0,98	0,9904
	FUl	3,99	0,53	0,9905	3,68	0,58	0,9897	2,78	0,83	0,9895

Çizelge 6.29 : Literatürdeki bazı biyokütlelerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Adsorban	Maks. Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			
	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Referans
Pinus sylvesteris	-	22,2	19,1	[53]
Cladophora glomerata(yeşil alg)	15	22,5	-	[54]
Mucor rouxii	-	35,7	8,5	[55]
Caulerpa lentillifera (yeşil alg)	5,6	28,7	4,7	[56]
Chlorella minutissima (yeşil alg)	-	9,7	11,1	[57]
Ulva lactuca (yeşil alg)	-	34,7	29,2	[18]
Gracillaria sp.(kırmızı alg)	37,5	93,1	33,7	[58]
Gracilaria salicornia (kırmızı alg)	-	-	18,0	[59]
Scenedesmus subspicatus (yeşil alg)	-	-	7,3	[60]
P. Yezoensis Ueda (kahverengi alg)	5,0	-	-	[61]
Ulva lactuca (NUl) (yeşil alg)	17,3	38,0	29,6	Bu çalışmada
Ceramium rubrum (NCr)(kırmızı alg)	42,9	36,6	32,7	Bu çalışmada

6.11 Eser Elementlerin Alglerden Geri Kazanımı

6.11.1 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımı

6.11.1.1 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımı için uygun çözeltinin seçilmesi

Doğadan alındığı şekliyle kullanılan C. rubrum için 40 g/L, kurutulmuş ve modifiye edilmiş C.rubrum için 4 g/L biyokütle ve 25 mL'de DCr için 0,125 mg, KCr için 0,200 mg, NCr ve FCr için 0,250 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Örnek çözeltiler siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan biyokütleler üzerinden 10'ar mL 0,01 M EDTA, 1M HCl ve 1 M HNO_3 geçirilerek, çözeltiler 25 mL'ye tamamlandı ve metal konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü. 3 kez gerçekleştirilen bu deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde, her üç elementin

geri kazanımı için en uygun çözeltinin HCl çözeltisi olduğu gözlendi (Çizelge 6.30-6.33).

Çizelge 6.30 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	**% Geri Kazanım**		
	Cu	**Cd**	**Pb**
EDTA	46,5±2,3	85,3±4,6	63,2±3,5
HNO_3	73,7±2,7	92,1±2,9	83,6±1,8
HCl	77,2±3,1	100,6±2,2	87,4±2,4

Çizelge 6.31 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	**% Geri Kazanım**		
	Cu	**Cd**	**Pb**
EDTA	56,6±4,7	70,5±3,7	74,2±2,9
HNO_3	89,2±3,5	94,7±2,4	95,4±1,3
HCl	103,7±2,8	98,9±2,6	96,6±1,8

Çizelge 6.32 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	**% Geri Kazanım**		
	Cu	**Cd**	**Pb**
EDTA	63,7±4,2	58,9±3,5	55,4±4,7
HNO_3	90,2±3,4	89,8±3,8	93,8±2,6
HCl	91,6±3,2	94,3±2,8	96,4±2,5

Çizelge 6.33 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FCr'den geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	% Geri Kazanım		
	Cu	Cd	Pb
EDTA	53,5±4,4	68,3±4,1	59,7±3,7
HNO_3	91,9±3,2	92,4±2,4	88,9±2,6
HCl	93,6±3,4	98,6±2,8	99,8±3,3

6.11.1.2 Ceramium rubrum'dan eser elementlerin geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi

DCr için 40 g/L, kurutulmuş ve modifiye edilmiş C.rubrum için 4g/L biyokütle ve 25 mL'de DCr için 0,125 ve 0,200 mg, KCr için 0,200 ve 0,250 mg, NCr ve FCr için 0,250 ve 0,300 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülen biyokütlelar üzerinden 10'ar mL 0,5 M, 1,0 M ve 2,0 M HCl çözeltisi geçirilerek 25 mL'ye tamamlandı ve metal konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü. 3 kez gerçekleştirilen bu deneysel çalışmaların sonuçlarının verildiği Çizelge 6.34-6.37'dan görüldüğü gibi her üç element için de en yüksek geri kazanımın elde edildiği HCl konsantrasyonu 2,0 M'dır.

Çizelge 6.34 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HCl kons., mol/L	% Geri Kazanım					
	Cu		Cd		Pb	
	5 mgL^{-1}	8 mgL^{-1}	5 mgL^{-1}	8 mgL^{-1}	5 mgL^{-1}	8 mgL^{-1}
0,5	73,8±4,2	73,6±4,1	97,2±1,9	96,1±2,3	85,5±2,7	85,9±3,3
1,0	77,2±3,1	78,6±6,2	100,6±2,2	98,4±3,4	87,4±2,4	93,2±2,0
2,0	77,3±2,7	84,8±3,9	102,2±2,6	99,6±1,5	89,5±3,1	102,2±3,5

Çizelge 6.35 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HCl kons., mol/L	% Geri Kazanım					
	Cu		Cd		Pb	
	8 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	8 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	8 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}
0,5	95,4±1,4	94,6±3,2	94,7±2,4	92,5±1,7	91,9±2,9	88,3±2,0
1,0	103,7±2,8	99,1±2,8	98,9±2,6	93,8±2,2	96,6±1,8	92,7±1,3
2,0	105,2±2,5	102,4±2,1	99,6±1,2	95,4±2,4	98,3±1,4	93,6±2,2

Çizelge 6.36 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HCl kons., mol/L	% Geri Kazanım					
	Cu		Cd		Pb	
	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}
0,5	86,5±3,1	82,8±2,7	91,7±2,7	88,4±1,7	92,3±3,4	90,2±2,8
1,0	91,6±3,2	88,3±3,4	94,3±2,8	92,5±2,3	96,4±2,5	93,9±2,1
2,0	93,3±2,8	90,2±3,0	95,9±1,8	94,8±2,1	99,7±2,4	97,8±2,5

Çizelge 6.37 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FCr'den geri kazanımında HCl çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HCl kons., Mol/L	% Geri Kazanım					
	Cu		Cd		Pb	
	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}	10 mgL^{-1}	12 mgL^{-1}
0,5	90,4±4,0	86,7±3,6	95,5±3,4	92,3±3,3	96,6±4,4	93,8±4,1
1,0	93,6±3,4	92,2±2,6	98,6±2,8	94,5±3,5	99,8±3,3	95,7±3,6
2,0	96,0±2,8	94,9±3,1	100,4±3,8	97,2±3,2	101,3±3,9	98,0±3,8

6.11.2 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımı

6.11.2.1 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımı için uygun çözeltinin seçilmesi

Doğadan alındığı şekliyle kullanılan U.lactuca için 40 g/L, kurutulmuş ve modifiye edilmiş U.lactuca için 4g/L biyokütle ve 25 mL'de DUl ve Kul için 0,200 mg, NUl ve FUL için 0,150 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Örnek çözeltiler siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan biyokütleler üzerinden 10'ar mL 0,01 M EDTA, 1M HCl ve 1 M HNO_3 geçirilerek, çözeltiler 25 mL'ye tamamlandı ve metal konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü (N=3). Bu deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde her üç elementin geri kazanımı için en uygun çözeltinin HNO_3 çözeltisi olduğu gözlendi (Çizelge 6.38-6.41).

Çizelge 6.38 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	% Geri Kazanım		
	Cu	Cd	Pb
EDTA	63,3±2,4	77,4±4,3	75,1±5,6
HNO_3	102,0±3,5	101,9±3,3	95,3±4,1
HCl	111,0±5,4	91,8±4,6	88,3±3,6

Çizelge 6.39 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	% Geri Kazanım		
	Cu	Cd	Pb
EDTA	60,6±4,5	69,2±2,2	55,8±3,3
HNO_3	88,9±2,7	93,6±2,7	104,6±4,0
HCl	78,3±3,1	89,3±3,8	87,1±2,8

Çizelge 6.40 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	% Geri Kazanım		
	Cu	**Cd**	**Pb**
EDTA	67,8±3,6	84,2±2,9	98,3±3,8
HNO_3	91,5±2,8	98,0±2,9	101,8±2,7
HCl	72,6±4,1	89,7±4,5	113,8±5,5

Çizelge 6.41 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FUl'dan geri kazanımında çözelti türünün geri kazanıma etkisi.

Çözelti	% Geri Kazanım		
	Cu	**Cd**	**Pb**
EDTA	88,7±3,4	83,7±3,2	94,6±4,5
HNO_3	97,9±2,9	104,0±2,8	96,7±3,8
HCl	92,7±2,2	103,4±4,1	96,2±2,6

6.11.2.2 Ulva lactuca'dan eser elementlerin geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi

DUl için 40 g/L, kurutulmuş ve modifiye edilmiş U.lactuca için 4g/L biyokütle ve 25 mL'de tüm biyokütleler için 0,150 ve 0,200 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ları ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülen biyokütleler üzerinden 10'ar mL 0,5 M, 1,0 M ve 2,0 M HNO_3 çözeltisi geçirilerek 25 mL'ye tamamlandı ve metal konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü. 3 kez tekrarlanan bu deneysel çalışmaların sonuçlarının verildiği Çizelge 6.42-6.45'den görüldüğü gibi her üç elementin geri kazanımı için optimum HNO_3 konsantrasyonu 1,0 M'dır.

Çizelge 6.42 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin DUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HNO_3 kons., mol/L	**% Geri Kazanım**					
	Cu		**Cd**		**Pb**	
	6 mgL^{-1}	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**
0,5	98,9±4,2	97,6±5,3	95,4±3,3	94,2±4,5	93,8±3,2	94,0±3,8
1,0	101,8±3,6	102,0±3,5	102,6±3,5	101,9±3,3	97,4±4,7	95,3±4,1
2,0	100,8±3,1	103,6±3,9	103,1±2,6	102,4±4,1	97,9±3,8	96,5±3,7

Çizelge 6.43 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin KUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HNO_3 kons., mol/L	**% Geri Kazanım**					
	Cu		**Cd**		**Pb**	
	6 mgL^{-1}	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**
0,5	84,7±3,5	82,5±3,4	92,5±3,1	90,4±2,4	98,9±2,6	96,3±2,9
1,0	90,4±3,0	88,9±2,7	94,3±1,9	93,6±2,7	105,3±1,4	104,6±4,0
2,0	90,7±2,5	89,2±3,2	93,9±1,6	94,0±3,8	104,7±2,3	103,6±3,2

Çizelge 6.44 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin NUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HNO_3 kons., mol/L	**% Geri Kazanım**					
	Cu		**Cd**		**Pb**	
	6 mgL^{-1}	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**
0,5	87,3±3,7	83,7±2,9	97,2±2,5	94,2±3,3	98,6±4,1	97,2±1,8
1,0	91,5±2,8	89,5±4,3	98,0±2,9	95,5±3,7	101,8±2,7	99,1±2,4
2,0	88,9±4,3	90,6±3,4	98,4±2,3	96,1±3,2	102,3±3,5	98,9±3,3

Çizelge 6.45 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin FUl'dan geri kazanımında HNO_3 çözeltisinin konsantrasyonunun geri kazanım yüzdesine etkisi.

HNO_3 kons., mol/L	**% Geri Kazanım**					
	Cu		**Cd**		**Pb**	
	6 mgL^{-1}	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**	**6 mgL^{-1}**	**8 mgL^{-1}**
0,5	96,3±4,3	92,7±2,6	96,2±1,8	95,8±3,2	95,6±4,2	93,2±2,4
1,0	97,9±2,9	96,7±3,7	104,0±2,8	102,8±1,7	96,7±3,8	94,9±1,5
2,0	98,1±3,5	97,1±3,0	102,2±3,6	103,0±3,3	96,4±2,8	95,2±1,8

6.12 Eser Elementlerin Algler Tarafından Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi

U. lactuca ve C. rubrum tarafından eser elementlerin adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla, deniz suyunda major olarak bulunan klorür ve sülfat iyonları seçildi ve bu iyonların deniz suyundaki konsantrasyonları (19.000 mgL^{-1} Cl^- ve 900 mgL^{-1} SO_4^{2-}) göz önüne alınarak 20.000 mgL-1 Cl^- ve 1000 mgL^{-1} SO_4^{2-}'ın kullanıldığı 8 mgL^{-1} çoklu metal çözeltisi içeren örnekler 90 dak. optimum pH'da 350 rpm'de çalkalandı ve çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü. Çizelge 6.46'dan görüldüğü gibi yabancı iyonlar tüm örnekler için adsorpsiyon yüzdelerinde önemsiz bir miktar azalmaya neden olmakla birlikte bu durumdan en çok etkilenen kadmiyumdur.

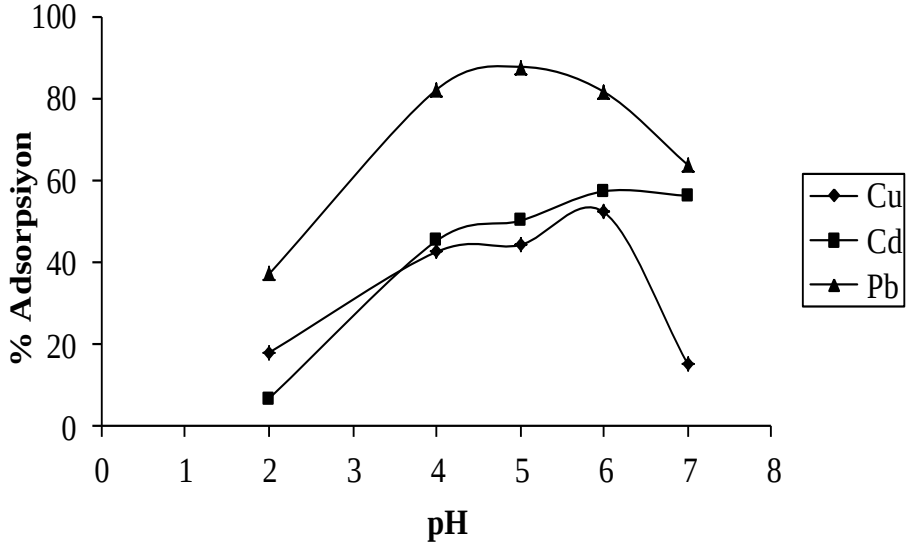
Çizelge 6.46 : Eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi.

Element	İyon	İyon Kaynağı	Kons. (mgL^{-1})	% Adsorpsiyon							
				DCr	KCr	NCr	FCr	DUl	KUl	NUl	FUl
Cu	Cl^-	NaCl	0	91,7±2,5	89,4±1,2	97,8±2,8	97,1±3,2	76,8±2,2	82,3±2,7	90,8±3,1	84,4±2,6
			20.000	86,6±2,7	87,8±2,3	88,7±3,4	89,6±2,5	72,0±2,0	76,7±1,8	84,7±2,7	77,4±2,3
	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0	91,7±2,5	89,4±1,2	97,8±2,8	97,1±3,2	76,8±2,2	82,3±2,7	90,8±3,1	84,4±2,6
			1000	87,2±2,1	86,9±2,8	94,7±3,5	90,8±2,9	66,8±1,9	65,9±1,7	85,2±2,3	78,6±2,4
Cd	Cl^-	NaCl	0	85,6±2,4	82,4±1,9	88,5±1,4	84,3±1,4	72,9±2,2	74,7±2,0	87,4±2,7	78,8±1,7
			20.000	64,8±1,9	60,2±1,6	65,3±1,7	61,4±1,6	57,5±2,3	54,3±1,5	66,2±1,6	62,3±2,0
	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0	85,6±2,4	82,4±1,9	88,5±1,4	84,3±1,4	72,9±1,4	74,7±2,0	87,4±2,7	78,8±1,7
			1000	62,2±1,7	56,1±1,3	69,5±2,1	62,7±1,8	53,6±2,1	52,2±1,3	58,7±1,8	54,1±1,8
Pb	Cl^-	NaCl	0	93,5±3,1	92,6±1,7	98,6±2,5	97,6±2,1	94,5±2,6	88,6±2,4	92,3±1,4	90,2±2,4
			20.000	85,0±2,3	86,7±3,2	82,5±2,6	89,9±2,3	88,6±2,8	78,0±2,1	90,5±2,9	83,1±2,8
	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0	93,5±3,1	92,6±1,7	98,6±2,5	97,6±2,1	94,5±2,6	88,6±2,4	92,3±1,4	90,2±2,4
			1000	89,4±2,6	86,1±2,9	90,4±3,0	87,4±2,6	82,1±2,5	82,9±2,4	94,5±2,4	86,8±2,1

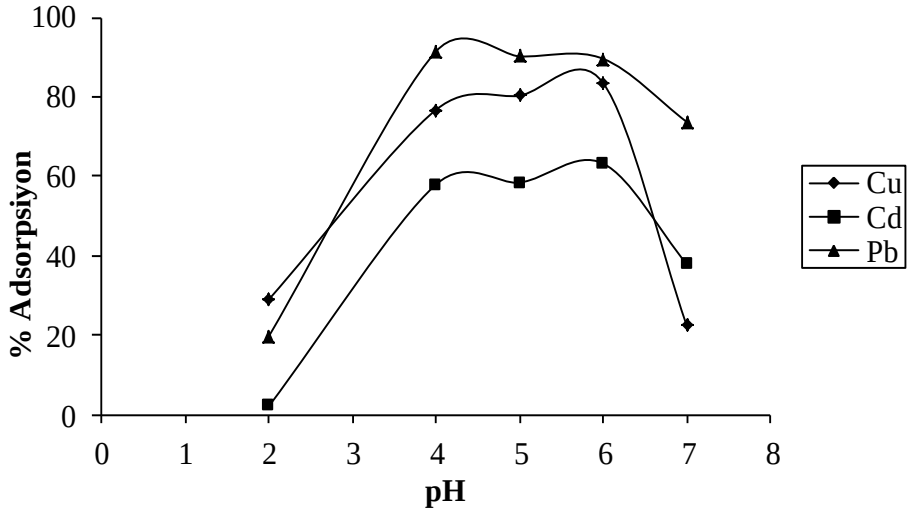
6.13 Eser Elementlerin İmmobilize Edilmiş Alglere Adsorpsiyonu

6.13.1 Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca ve Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi

4 g/L biyokütle ve 25 mL'de 0,125 mg Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) kullanılarak hazırlanan örneklerin pH'ı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltisi ile 3 ila 7 arasında ayarlandıktan sonra 350 rpm hızla 90 dakika boyunca çalkalandı. İmmobilize U.lactuca'ya ait deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde Cu(II) için optimum pH'ın 5, Cd(II) için 6 ve Pb(II) için 5 olduğu, immobilize C.rubrum'a ait deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde ise Cu(II) için optimum pH'ın 6, Cd(II) için 6 ve Pb(II) için 4 olduğu gözlendi (Şekil 6.18-19).



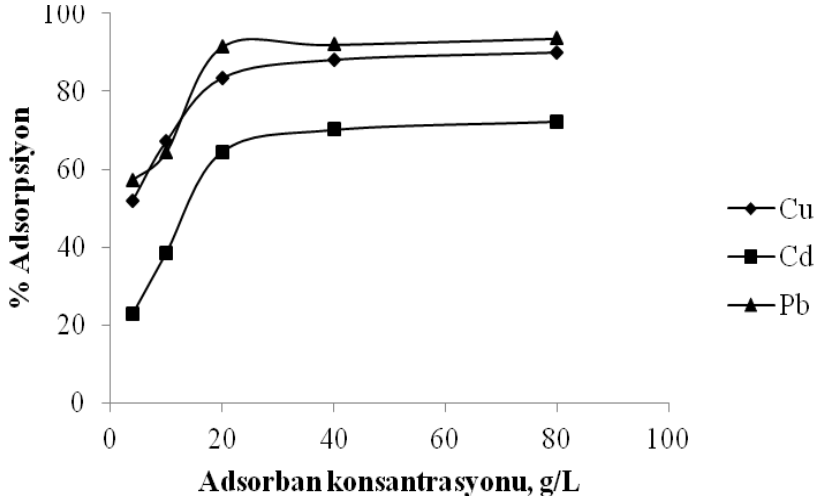
Şekil 6.18 : Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca'ya adsorpsiyonunda pH etkisi.



Şekil 6.19: Eser elementlerin immobilize edilmiş Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda pH etkisi.

6.13.2 Eser elementlerin immobilize edilmiş Ulva lactuca ve Ceramium rubrum'a adsorpsiyonunda biyokütle konsantrasyonunun etkisi

4, 10, 20, 40 ve 80 g/L biyokütlenin ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak 25 mL'de her iki biyokütle için 0,25 mg (10 mgL^{-1}) Cu(II), Pb(II) ve 0,15 mg (6 mgL^{-1}) Cd(II)'nin kullanıldığı ve optimum pH'larda gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 6.20-6.21'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi incelendiğinde, optimum biyokütle konsantrasyonunun 20 g/L olduğu görülmektedir.



Şekil 6.20 : İmmobilize edilmiş C.rubrum konsantrasyonunun eser element adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 6.21 : İmmobilize edilmiş U.lactuca konsantrasyonunun eser element adsorpsiyonuna etkisi.

6.13.3 İmmobilize edilmiş alglerin yeniden kullanılabilirliği

İmmobilize edilmiş alglerin tekrar tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, 20 g/L biyokütle konsantrasyonu ve ilk kullanımda 25 mL'de 0,250 mg (10 mgL^{-1}), diğer kullanımlarda 0,125 mg (5 mgL^{-1}**)** başlangıç metal iyonu konsantrasyonu kullanarak hazırlanan ve daha sonra optimum pH'larına ayarlanan çözeltiler 350 rpm hızla 90 dakika boyunca çalkalandı. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçların verildiği Çizelge 6.47-6.48 incelendiğinde, C.rubrum/Ca-alginat ve U.lactuca/Ca alginat küreciklerinin benzer verimle 4 kez kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.47 : C.rubrum/Ca-alginat küreciklerinin yeniden kullanılabilirliği.

Kullanım	**% Adsorpsiyon**		
Sayısı	**Cu**	**Cd**	**Pb**
1	83,5±3,2	62,3±1,6	91,4±3,2
2	84,7±3,5	65,1±1,9	94,0±3,8
3	83,1±2,9	65,0±2,1	88,5±3,1
4	72,7±2,1	47,4±1,3	84,0±3,0
5	68,3±1,6	2,2±0,1	45,2±1,7

Çizelge 6.48 : U.lactuca/Ca-alginat küreciklerinin yeniden kullanılabilirliği.

Kullanım	% Adsorpsiyon		
Sayısı	**Cu**	**Cd**	**Pb**
1	61,2±1,9	57,4±1,4	87,8±3,7
2	78,4±2,4	69,8±2,1	89,6±3,3
3	84,8±2,7	69,3±2,3	87,7±3,4
4	68,5±1,8	49,0±1,2	76,2±2,8
5	67,9±1,5	9, 6±0,4	47,5±2,5

6.13.4 İmmobilize edilmiş alglerle gerçekleştirielen kolon çalışmaları

C.rubrum/Ca-aljinat (Kolon 1) ve U.lactuca/Ca-aljinat (Kolon 2) küreciklerinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılmasıyla oluşturulan kolonların kolon şartları Çizelge 6.49'de verilmiştir. Bu kolonların yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, tekrar tekrar küçük konsantrasyonlu ve büyük hacimli ağır metal çözeltileri birçok kez geçirilmiş ve kolondan geçen çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir (Çizelge 6.50- 6.51). Çizelgeler incelendiğinde, 4. kullanımdan sonra adsorpsiyonlarda immobilize C.rubrum için %27-39 ve U. lactuca için % 20-42 azalma olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.49 : İmmobilize alglerle oluşturulan kolonların şartları.

Kolon şartları	**Kolon 1**	**Kolon2**
Biyokütle miktarı, g	10	10
Kolon boyu, cm	18	20
Kolon çapı, cm	1	1
Geçirilen çoklu metal çözeltisinin kons.u, mgL^{-1}	1	1
Geçirilen metal çözeltisinin hacmi, mL	250	250
Geçirilen metal çözeltisinin pH'ı	6	6
Akış hızı, mL/dak	5	5

Çizelge 6.50 : Ulva lactuca-alginat kolonunun eser element adsorpsiyon yüzdeleri (yeniden kullanabilirliği).

	% Adsorpsiyon		
Kullanım sayısı	**Cu**	**Cd**	**Pb**
1	86	87	94
2	78	70	82
3	62	58	71
4	50	47	63
5	29	31	50
6	14	11	26

Çizelge 6.51 : C. rubrum-alginat kolonunun eser element adsorpsiyon yüzdeleri (yeniden kullanabilirliği).

	% Adsorpsiyon		
Kullanım sayısı	**Cu**	**Cd**	**Pb**
1	89	83	92
2	82	65	87
3	78	50	62
4	62	33	49
5	38	24	36
6	21	12	27

6.13.5 Eser elementlerin immobilize edilmiş alglere adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermleri

Alg/Ca-alginat küreciklerinin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermleri Ek A'da ve bu izotermlerden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon sabitleri Çizelge 6.52'de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde eser elementlerin immobilize algler üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.52 : Eser elementlerin immobilize algler tarafından adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitlerinin karşılaştırılması.

Model	**Biyokütle**	**Cu(II)**			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
		qm(mg/g)	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**qm(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**
Langmuir	İCr	27,02	0,01	0,992	12,05	0,006	0,996	17,76	0,008	0,992
	İUl	16,33	0,007	0,994	21,05	0,009	0,996	26,80	0,011	0,994
		Cu(II)			**Cd(II)**			**Pb(II)**		
Freundlich		**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**	**K_F**	**1/n**	**R^2**
	İCr	4,52	0,81	0,990	7,30	0,41	0,989	5,93	0,54	0,990
	İUl	6,28	0,50	0,989	5,50	0,61	0,991	4,60	0,79	0,989

6.14 Eser Elementlerin Algler Üzerine Adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler

Bakır (II), kadmiyum (II) ve kurşun (II)'nin Ceramium rubrum ve Ulva lactuca tarafından adsorpsiyonu için 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir denge sabitleri kullanılarak entalpi değişimi (ΔH^o), serbest enerji değişimi (ΔG^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametreler hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.53-6.54'te verilmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde, entalpi değişimlerinin pozitif yani adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu sonucuna varılabilir. Bu da 25-35^{o}C arasında sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı sonucunu doğrulamaktadır. Negatif serbest enerji değişimleri adsorpsiyonun önemli oranda gerçekleştiğini gösterirken, pozitif entropi değişimleri ise adsorpsiyon prosesinin bu koşullar altında kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 6.53 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) nin C.rubrum üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Element	ΔG^o, kj/mol			ΔH, kj/mol	ΔS, kj/molK
	298K	303K	308K		
Cu	-496,0	-505,3	-514,6	58,2	1,9
Cd	-290,7	-296,2	-301,7	37,1	1,1
Pb	-176,6	-180,0	-183,4	23,0	0,7

Çizelge 6.54 : Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) nin U.lactuca üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Element	ΔG^o, kj/mol			ΔH, kj/mol	ΔS, kj/molK
	298K	303K	308K		
Cu	-146,1	-148,9	-151,7	20,8	0,6
Cd	-159,5	-162,6	-165,6	21,6	0,6
Pb	-335,7	-342,0	-348,3	39,8	1,3

6.15 Metot Validasyonu

Önerilen metodun validasyonu, Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin bilinen miktarlarının eklendiği deniz suyu (İstanbul Boğazı/Beşiktaş) ve atık su standart referans materyalinde (HPS-323715) optimum koşullarda, bu eser elementlerin alg örnekleri tarafından çalkalama yöntemi ile adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı çalışmalarıyla gerçekleştirildi ve deneyler 3 kez tekrarlandı. Atık su standardı ile gerçekleştirilen deneylerde eser elementlerin tek konsantrasyonu ile çalışılırken [6 mgL^{-1} Cu(II) ve Pb(II), 4 mgL^{-1} Cd(II)] (Çizelge 6.55), deniz suyuna iki farklı konsantrasyonda analat standardı eklendi [6 ve 12 mgL^{-1}Cu(II) ve Pb(II), 4 ve 8 mgL^{-1} Cd(II)] (Çizelge 6.56)

Çizelge 6.55 : Atık su standart referans materyaline eklenen eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı.

	Cu		Cd		Pb	
Biyokütle	**% Adsorpsiyon**	**% Geri kazanım**	**% Adsorpsiyon**	**% Geri kazanım**	**% Adsorpsiyon**	**% Geri kazanım**
DCr	89,3±2,2	91,2±2,3	83,7±2,4	94,1±2,7	90,3±2,7	94,7±2,3
KCr	86,8±1,9	90,3±1,4	85,6±1,9	99,3±2,5	95,2±2,5	97,3±2,8
NCr	98,5±2,0	97,5±2,5	91,3±2,2	96,2±1,9	98,7±3,2	98,2±2,9
FCr	94,6±2,4	90,8±1,7	87,3±2,4	102,3±2,1	92,9±3,0	98,6±3,0
DUl	78,3±2,4	93,5±2,1	75,3±1,7	91,4±2,0	91,5±2,5	93,2±2,7
KUl	80,4±2,3	92,4±2,6	85,2±2,0	90,7±1,8	89,3±2,6	103,7±3,5
NUl	88,9±1,8	101,5±3,2	89,3±1,6	104,3±2,7	95,7±2,9	102,5±2,9
FUl	81,9±2,0	103,3±2,8	87,5±2,1	105,4±3,1	90,2±2,1	97,4±2,2

ortalama±ts/√N (%95 güvenilirlik seviyesi) (N=3)

Çizelge 6.56 : Deniz suyuna eklenen eser elementlerin algler tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı.

Element		Kons. (mgL^{-1})	Biyokütle							
			DCr	**KCr**	**NCr**	**FCr**	**DUl**	**KUl**	**NUl**	**FUl**
Cu	% Ads.	6	85,3±2,4	83,9±2,9	95,9±3,2	95,5±2,8	73,4±2,7	75,3±3,1	90,9±3,0	77,5±2,5
		12	82,4±3,1	80,2±3,3	93,9±3,4	91,5±3,3	68,4±2,8	70,3±2,4	79,5±2,3	73,3±2,6
	% Geri Kazanım	6	92,2±2,1	94,1±3,0	92,3±3,3	91,4±3,4	94,6±3,2	98,4±3,1	95,6±2,6	92,7±2,3
		12	90,3±3,1	93,8±3,3	92,4±3,0	92,0±3,2	92,5±3,5	93,1±3,2	91,0±2,1	91,8±2,5
Cd	% Ads.	4	84,5±2,5	81,1±2,0	86,7±3,1	84,3±2,7	67,9±2,5	62,8±2,3	73,4±1,9	69,2±1,7
		8	80,3±2,8	78,7±2,8	83,5±2,5	80,8±3,4	63,1±2,4	60,2±1,9	69,7±2,3	64,4±1,8
	% Geri Kazanım	4	94,7±3,6	98,3±3,7	97,6±2,9	92,8±3,2	91,8±3,3	94,3±3,3	92,7±3,4	96,3±3,1
		8	93,9±2,9	97,5±2,5	97,7±2,5	90,9±2,9	90,9±2,5	92,3±3,4	91,2±3,2	93,8±2,3
Pb	% Ads.	6	93,4±3,1	92,3±3,5	96,3±3,2	94,7±2,4	88,7±3,1	84,5±2,1	90,1±2,9	89,1±2,5
		12	88,8±2,9	85,3±2,6	92,0±2,6	86,9±3,0	82,4±2,7	81,7±2,2	84,2±2,8	82,7±2,4
	% Geri Kazanım	6	95,6±3,0	96,7±2,7	95,3±2,9	96,3±2,8	92,7±2,7	99,5±3,3	97,1±3,4	98,9±2,9
		12	93,8±2,7	94,5±2,8	93,2±3,2	94,3±3,1	91,3±2,8	98,3±3,5	94,2±2,6	95,7±3,0

ortalama±ts/√N (%95 güvenilirlik seviyesi) (N=3)

6.16 Sonuçlar

Deneyler sonunda 3σ için hesaplanan belirleme sınırları, bakır için 1,0 ng mL^{-1}, kadmiyum için 1,4 ng mL^{-1} ve kurşun için 2,4 ng mL^{-1} olarak hesaplanırken, bağıl standart sapmalar %1-5 arasında bulundu.

Alglerin yapısını aydınlatmak amacıyla gerçekleştirilen, FT-IR spektroskopik analizi sonucunda, sodyum hidroksit ve formaldehitle modifiye edilen C.rubrum ve U.lactuca'nın metal tutulmasından sorumlu –OH ve –COO fonksiyonel gruplarının sayısında artış olduğu ve buna bağlı olarak adsorpsiyon denge çalışmaları sonucunda oluşturulan adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, modifiye edilen alglerin daha yüksek kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Makro alglerin bir destek malzeme üzerine immobilize edilerek kullanımı amacıyla oluşturulan alg/Ca-aljinat küreciklerinin, bu destek malzeme yardımı ile tekrar tekrar kullanılabilmesi için çalışmalar yapıldı ve adsorpsiyon yüzdelerinde önemli bir azalma olmadan aynı küreciklerin 4 kez kullanılabileceği sonucuna varıldı. Daha pratik bir uygulama alanı sağlaması amacıyla, sadece çalkalama metodu ile metal iyonlarının uzaklaştırılması yerine, alg/Ca-aljinat kürecikleri kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı ve metal iyonlarının kantitatif bir şekilde adsorplandığı görüldü. Bununla beraber maksimum adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, immobilizasyonun modifikasyon kadar olmasa da adsorpsiyon etkinliğinde artış sağladığı sonucuna varıldı.

Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin bilinen miktarlarının eklendiği deniz suyunda ve atık su standart referans materyalinde (HPS-323715) bu eser elementlerin, alg örnekleri tarafından adsorpsiyonu ve alglerden geri kazanımı çalışmalarıyla gerçekleştirilen metot validasyonu sonucunda, adsorplanan eser elementler girişim etkilerinden uzak olarak kantitatif bir şekilde (% 90-105) alglerden geri kazanıldı.

Elde edilen sonuçlar; sulu çözeltilerden, deniz suyundan ve atıksu standart referans materyalinden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin uzaklaştırılmasında Ceramium rubrum ve Ulva lactuca'nın;

- Ucuz ve kolay temin edilebilir olması,
- Yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olması,

- Çok özel sistemler ve dizaynlar gerektirmemesi,

gibi avantajları da göz önüne alınarak etkin biyokütleler olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] Kut D., Topcuoglu S., Esen N., Küçükcezzar R., Güven K.C. (2000). Trace metals in marine algae and sediment samples from the Bosphorus, *Water, Air and Soil Pollution,* **118**, 27-33.

[2] Gosavi K., Sammut K., Gifford S., Jankowski J. (2004). Macroalgal biomonitors of trace metal contamination in acid sulfate soil aquaculture ponds, *Science of the Total Environment,* **324,** 25-29.

[3] Aydın A., Tomruk A., Koç H. (2006). List of algal and sea grasses of Marmara Sea and Bosphorus between 1986-1994, *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment,* 12, 5-14.

[4] Senthilkumar R., Vijayaraghavan K., Thilakavathi M., Iyer P.V.R, Velan M. (2007), Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution, *Biochemical Engineering Journal,* **33,** 211-216.

[5] Awasthi M. ve Rai C.H. (2006). Interactions between zinc and cadmium uptake by free and immobilized cells of Scenedesmus quadricauda (Turp.) Breb., *Acta Hydrobiologica Sinica*, **34,** 20-26.

[6] Chojncka K., Chojnacki A., Górecka H. (2005). Biosorption of Cr^{3+}, Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae Spirulina sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, **59,** 75-84.

[7] Prassana Kumar Y., King P., Prasad V.S.R.K. (2007). Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae-Ulva fasciata sp., *Chemical Engineering Journal,* **129,** 161-166.

[8] Deng Y., Su Y., Su H., Su X., Wang W., Zhu X. (2007). Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae Cladophora fascicularis, *Journal of Hazardous Materials,* **143,** 220-225.

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

[10] Kaewsarn P. ve Yu Q. (2001). Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp., *Environmental Pollution,* **112,** 209-213.

[11] Hashim M.A., Tan H.N., Chu K.N. (2000). Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption, *Separation and Purification Technology,* **19,** 39-42.

[12] Turner A., Lewis M.S., Shams L., Brown M.T. (2007). Uptake of platinum group elements by the marine macroalga, Ulva lactuca, *Marine Chemistry*, **105,** 271-280.

[13] Bishnoi N.R., Kumar R., Kumar S., Rani S. (2007). Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *Spirogyra spp*., *Journal of Hazardous Materials,* **145,** 142-147.

[14] El-Sikaily A., El Nemr A., Khaled A., Abdelwehab O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga Ulva lactuca and its activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **148,** 216-228.

[15] Deng L., Zhu X., Wang, X., Su Y., Su H. (2007). Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by green alga Cladophora fascicularis, *Biodegradation,* **18,** 393-402.

[16] Mitrovic S.M., Allis O., Furey A., James K.J. (2005). Bioaccumulation and harmful effects of microcystin-LR in the aquatic plants Lemna minor and Wolffia arrhiza and the filamentous alga Chladophora fracta, *Ecotoxicology and Environmental Safety, 61*, 345-352.

[17] Chu K.H. ve **Hashim M.A.** (2007). Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics, *Journal of Environmental Sciences,* **19,** 928-932.

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

[19] Gupta V.K. ve **Rastogi A.** (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials,* **163,** 396-402.

[20] Rathinam A. ve **Zou L.** (2010). Biosorption of bovine serum albumin by Ulva lactuca biomass from industrial wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Material,* **184,** 597-602.

[21] Zakhama S., Dhaouadi H., Henni F.M. (2011). Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae, *Bioresource Technology,* **102,** 786-796.

[22] Lopez-Garcia M., Lodeiro P., Herrero R., Manuel E.S. (2012). Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* **18,** 1370-1376.

[23] Prichard, E., MacKay, M., Points, J. (1996). *Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results*, **2-3**, p 98-99, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[24] Welz, B. ve **Sperling, M.** (1999). *Atomic Absorption Spectrometry, 3rd* completely revised edition, Wiley-VCH, Weinheim.

[25] Lajunen, J. (1992). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emmision,* **1-30,** p 72-79, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[26] Braun, R.D. (1987). *Introduction to Instrumental Analysis,* p 175-217, McGraw-Hill International Editions, Singapour.

[27] Mudhoo A., Garg V.K. , Wang S. (2012). Removal of heavy metal by biosorption (review), *Environmental Chemical Letters,* **10,** 109-117.

[28] Romera E., Gonza´lez F., Ballester A., Bla´zquez M.L., Mun˜oz J.A. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, **98,** 3344-3353.

[29] Matheickal J.T., Yu Q., (1999). Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae, *Bioresource Technology*, **69,** 223-229.

[30] Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G., Akkaya, E. (2008). Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, *III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO 2008,* Fatih Üniversitesi, İstanbul.

[31] Gupta V.K, Rastogi A., (2008). Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **152,** 407-414.

[32] Godlewska-Zylkiewicz B. (2003). Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, *Spectrochimica Acta Part B,* **58,** 1531-1540.

[33] Menegário A.A., Smichowski P., Polla G. (2005). On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilized on controlled pore glass, *Analytica Chimica Acta,* **546,** 244-250.

[34] Göksungur Y., Üren S., Güvenç U. (2005). Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresource Technology*, **96,** 103-109.

[35] Benaissa H. (2006). Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials,* **B132,** 189-195.

[36] Iqbal M. ve **Edyvean R.G.J.** (2005). Loofa sponge immobilized fungal biosorbent: A robust system for cadmium and other dissolved metal removal from aqueous solution, *Chemosphere*, **61,** 510-518.

[37] Arıca M.Y. ve 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,** 203-211.

[38] Srivastava S. ve **Shekhar Thakur I.** (2006). Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus sp*. for removal of chromium from tannery effluent, *Bioresource Technology*, **97, 1167-1173.**

[39] Pal A., Ghosh S., Paul A.K. (2006). Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of Andaman, *Bioresource Technology, 97*, 1253-1258.

[40] Harel P., Mignot L., Sauvage J.P., Junter, G.A. (1998). Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin, *Industrial Crops and Products,* **7,** 239-247.

[41] Doner G. ve Akman S. (2003). The removal of copper, cadmium and lead by rice husk ash, *Fresenius Environmental Bulletin,* **12,** 736-739.

[42] Benaissa H. ve Elouchdi M.A. (2007). Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing,* **46,** 614-622.

[43] Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M. (2006). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology,* **97,** 1411-1419.

[44] Pamukoğlu M.Y. ve Kargı F. (2006). Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochemistry,* **41,** 1047-1054.

[45] Durmaz Y., Duyar H.A., Gökpınar Ş., Öğretmen Y.Ö, Bandarra N. (2008). *Ulva spp.* (Sinop, Karadeniz) türünün yağ asitleri, α-tokoferol ve toplam pigment miktarının araştırılması, *Journal of Fisheries Sciences.com,* **2(3),** 350-356.

[46] E. Romera E., Gonz´alez F., Ballester A., Bl´azquez M.L., Mun˜oz J.A. (2006). Biosorption with Algae: A Statistical Review, *Critical Reviews in Biotechnology,* **26,** 223-235.

[47] Jordonova A., Strezov A., Ayranov M. (1999) Heavy metal assessment in algae, sediments and water from the Bulgarian Black Sea coast, *Water Science and Technology,* **8,** 207-212.

[48] Zagal C.J. (2004). Antiviral activity of the red marine alga *Ceramium rubrum*, *Phytotherapy Research, **18,*** 480-483.

[49] Kesternich V., Martinez V., Gutierrez E., Ballesteros K., Mansilla H. (1997). Antibacterial activity of some compounds isolated from *Ceramium rubrum* againist Gram negative bacteria, *Boletin de la Socieded Chilena De Quimica,* **4,** 105-108.

[50] Topcuoğlu S., Güven K.C., Balkıs N., Kırbaşoğlu C. (2003). Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea, 1998–2000, *Chemosphere,* **52,** 1683–1688.

[51] Cirik Ş. ve Cirik S. (1999). *Su Bitkileri*, **26**, p 58, Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Yayınları.

[52] Núria Fiola N., Pochb J., Villaescusaa I. (2004). Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: equilibrium and kinetics studies, *Chemical Speciation and Bioavailability,* **16(1/2),** 25-33.

[53] Rakhshaee R., Khosravi M., Ganji M.T. (2006). Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II)from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides, *Journal of Hazardous Materials Part B,* **134,** 120-129.

[54] Yalçın E., Çavuşoğlu K., Maraş M., Bıyıkoğlu M. (2008). Biosorption of lead(II) and copper (II) metal ions on Cladophora glomerata (L.) Kütz. (Chlorophyta) algae: effect of algal surface modification**,** *Acta Chimica Slovenica, **55,*** 228–232.

[55] Yan G., Viraraghavan T. (2003). Heavy metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii, *Water Resources,* **37,** 4486-4496.

[56] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba S.T. (2006). Biosorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera, *Bioresource Technology,* **97,** 2321-2329.

[57] Roy D., Greenlaw P.N., Shane B.S. (1993). Adsorption of heavy metals by gren algae and ground rice hulls, *Journal of Environmental Science and Health, Part A,* **28,** 37-50.

[58] Xin Sheng P., Ting Y.P., Paul Chen J., Hong L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science,* **275,** 131-141.

[59] Hashima M.A., Chu K.H. (2004) Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds, *Chemical Engineering Journal*, **97,** 249-255.

[60] Schmitt D., Mué Ller A., Csoé Goé Z., Frimmel Z.H., Posten C. (2001). The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth, *Water Resources,* **35,** 779-785.

[61] Wang X.S., Li Z.Z., Sun C. (2009). A comparative study of removal of Cu(II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: marine macroalgae and agricultural by-products, *Desalination,* **235,** 146-159.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: ASLI EGE BİLEN

Doğum Yeri ve Tarihi: ÜSKÜDAR/ 19.01.1980

e-posta: egeasli@hotmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi, Kimya Bölümü (1997-2001)

Yüksek Lisans: İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü (2001-2004)

Yayın Listesi:

- Doner G., **Ege A.** (2004). Evaluation of digestion procedures for the determination of iron and zinc in biscuits by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta,* **520**, 217-222.

- Doner G., **Ege A**. (2005) Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Analytica Chimica Acta,* **547**, 14-17.

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- Doner G., **Ege A.** (2010). Biosorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solutions Using Marine Algae; Ulva lactuca and Ceramium rubrum, *European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS 2010), 2*5-28 September, Wroclaw, Poland.

- **Ege A.,** Doner G. (2012). A new biosorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solution; red marine alga, *Ceramium rubrum , International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET 2012),* 23-27 September, Rome, Italy.