

## Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu

T. NAKİBOĞLU, H. C. SEVİNDİR

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü ISPARTA

**Özet :** Bu makalede yapılan kinetik testlerin amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) metalinin *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile biyosorpsiyonu için optimum reaksiyon süresinin ve optimum karıştırma hızının belirlenmesidir. *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum karıştırma süreleri sırasıyla 24 saat ve 6 saat olarak belirlenmiştir. Optimum karıştırma hızı her iki alg biyokütlesi için orijinal atıksu ve sentetik atıksuda 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Makalede yapılan izoterm testlerinin amacı, deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) metalinin *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile biyosorpsiyonu için optimum pH, optimum sıcaklık ve optimum alg dozajını belirlemektir. *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum pH'lar sırasıyla 2 ve 1 olarak belirlenmiştir. Her iki alg türü için orijinal atıksu ve sentetik atıksuda optimum biyosorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda orijinal atıksu ve sentetik atıksuda en yüksek Cr(VI) giderimi yapan alg dozajları, her iki alg türü için 0.5 g/L olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında, deri endüstrisi atıksularında bulunan Cr(VI) ağır metal iyonlarının, *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmış ve maksimum biyosorpsiyon kapasiteyi sağlayacak reaktör işletme koşulları (optimum karıştırma süresi, optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum alg dozajı) belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Chlorella* sp., Cr(VI) biyosorpsiyonu, Deri endüstrisi atıksuyu, Freundlich ve Langmuir İzotermi, *Scenedesmus obliquus*.

### Biosorption of Chromium from Tannery Effluents by Various Algae

**Abstract:** The purpose of the kinetic tests was to determine the optimum reaction time and agitation speed for biosorption of Cr(VI) from tannery effluents on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. The results of Cr(VI) biosorption studies on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. with original wastewater and synthetic wastewater, optimum contact time were determined 24 and 6 hours, respectively. The optimum agitation speed for both algae species was determined at 150 rpm. The purpose of the isotherm tests was to determine the optimum pH, temperature and algae dosage for biosorption of Cr(VI) from tannery effluents on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. The results of Cr(VI) biosorption studies on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp. species with original wastewater and synthetic wastewater, optimum pH were determined 2 and 1, respectively. The optimum biosorption temperatures for both algae species in original wastewater and synthetic wastewater were found at 25°C. At optimum conditions, the algae dosages which made the highest removal of Cr(VI) was found 0.5 g/L for original wastewater and synthetic wastewaters with both algae species. In this study, the maximum biosorption capacity was investigated for Cr(VI) heavy metal ion present in tannery effluents with *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella* sp., and the reactor operating conditions (optimum contact time, agitation speed, pH, temperature and algae dosage) which supply maximum biosorption capacity was determined.

**Key Words:** *Chlorella* sp., Cr(VI) biosorption, Freundlich ve Langmuir isotherms, *Scenedesmus obliquus*, Tannery effluents.

### Giriş

Endüstriyel aktivitelerin artması, ekosistemlerde ağır metal kirliliğine sebep olmuştur. Ağır metallere birisi olan krom, Cr(III) krom ve Cr(VI) krom halinde bulunur. Cr(VI), Cr(III)'den daha toksiktir [1]. Atıklardaki krom bileşikler balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Cr(VI), mutajenik ve kanserojen özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir [2]. Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere [3], mide bulantısına, ishale, kanamalara neden olabilir [4; 5]. Bu yüzden krom(VI)'nın atıksu deşarjından önce arıtılması gereklidir. Cr(VI)'nın ana kaynakları; deri, boya, mürekkep, kumaş boyası, alüminyum vb. endüstrilerdir [5]. Kireç veya kostik soda ile kimyasal çöktim, Cr(VI) giderimi için uygulanan ana arıtma yöntemlerindedir. Fakat bu yöntemde metal ve suyun geri kazanılması

önem verilmez. Bununla birlikte, kimyasal çöktimle metalleri istenilen seviyelere indirebilmek için aşırı kimyasal kullanımı gereklidir ki bu da hacimce çok miktarda toksik çamur oluşumu demektir. Ayrıca bu çamurların arıtılması için de ek proseslere ihtiyaç vardır [6].

Uygulanabilen diğer arıtma yöntemlerinden, iyon değişimi, elektroliz ve ters osmoz, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti gerektirir [5].

Aktif karbonla adsorpsiyon, ağır metal iyonlarını gidermede geniş bir uygulama alanına sahiptir [7], ancak aktif karbon pahalı bir adsorbenttir. Son yıllarda, aktif karbondan daha ucuz alternatif adsorbentler araştırılmaktadır [5]. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için alg, bakteri, mantar ve mayaların biyosorbent (biyolojik kökenli adsorbent) olarak kullanılacakları kanıtlanmıştır [8]. Biyokütlelerin adsorbent olarak

kullanıldığı prosese biyosorpsiyon denir. Biyosorpsiyon, biyolojik maddeler kullanılarak sıvı çözeltilerden ağır metallerin biyokütleyle birikimi ve konsantrasyon hale getirilmeleridir [9]. Bu yöntemle, çok düşük konsantrasyonlarda bile ağır metal içeren endüstriyel atıksuların biyolojik maddelerle arıtılmaları, diğer yöntemlerden avantajlı olmasını sağlar. Biyosorpsiyon ile sadece çözüldü metal giderimi değil, aynı zamanda metal geri kazanımı da yapılabilmektedir [8]. Bu yolla da ekonomiklik sağlanmış olur.

Literatürde yer alan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmalarının büyük bir çoğunluğu sentetik atıksu ile yapılmıştır. Bu çalışmada doğal deri endüstrisi atıksuyu kullanılmış ve *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. algleri ile Cr(VI) ağır metal iyonunun giderimi araştırılmıştır.

Bu çalışma, 14.01.2005 tarihinde “Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu” adlı tez çalışmasında yapılmış olup, kapsamı; deri endüstrisi atıksularında bulunan Cr(VI) ağır metal iyonlarının, yeşil algler *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile maksimum biyosorpsiyon kapasitelerini değerlendirmek ve bu kapasiteyi sağlayacak reaktör işletme koşullarını (optimum karıştırma süresi, optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum sıcaklık, optimum alg dozajı) test etmektir.

## 2. Materyal Yöntem

### 2.1. Alg Üretimi

*Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alg numuneleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde Doktora öğrencisi Fatma GÜRBÜZ tarafından izole edilmiş ve Çevre Mühendisliği laboratuvarında uygun besi ortamında çoğaltılmıştır.

#### *Chlorella* sp. gelişme ortamı

Gelişme ortamına %5 oranında toprak ekstraktı, %90.25 oranında deniz suyu ve %4.75 oranında saf su koyularak içerisine; 0.2 g/L NaNO<sub>3</sub> (3004252, Merck), 0.02 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12 H<sub>2</sub>O (0058447, Merck) ilave edilerek, pH 7.1 olacak şekilde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.00731.2500, Merck) veya NaOH (480507, Carlo Erba) ile ayarlanmıştır. Gelişme ortamı 121°C’de 15 dakika otoklavlanmıştır (ALP CL-4 10 model).

#### *Scenedesmus obliquus* gelişme ortamı

Gelişme ortamına %5 oranında toprak ekstraktı, %95 oranında saf su koyularak içerisine; 0.1 g/L KNO<sub>3</sub> (7516745, Merck), 0.00136 g/L MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (1.05882.2500, Merck), 0.01 g/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (9625461, Merck) ve 0.001 g/L FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (8543469, Merck) ilave edilerek, pH 7.18 olacak şekilde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH ile ayarlanmıştır. Gelişme ortamı 121°C’de 15 dakika otoklavlanmıştır.

Alg türleri 2.5 litrelik erlenlerde, 8 saat karanlık-16 saat aydınlık olacak şekilde ayarlanmış florasan lambaları ile, oda sıcaklığında 2 hafta inkübe edilmiştir.

### **Mikroalglerin Biyosorpsiyona Hazırlanmaları**

Büyüme periyodundan sonra kültürler, steril saf su ile yıkanmış ve 24 saat süre ile 60°C’de (Elektro-mag)

kurutulmuştur. Mikroalg biyokütelleri, deneylerde kullanılacak çapa indirebilmek için elekten geçirilmiştir (0.5-1 mm).

### **Atıksu Numunesi**

Atıksu numuneleri, Isparta deri işletmeleri atıksularının dereye bırakıldığı yerden alınmıştır. Atıksu numuneleri deneyler süresince, 8 ± 1<sup>0</sup> C’de saklanmıştır. Atıksu ile yapılan deneyler hızlı bir şekilde yürütülmüş ve numuneler laboratuvarında 10 günden daha az sürede bekletilmiştir.

### **2.4. Sentetik Atıksu Numunesinin Hazırlanması**

Atıksu numunesi ile aynı konsantrasyonda Cr(VI) içeren (0.85 mg/L) sentetik atıksu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tuzu ile hazırlanmıştır.

### **Kinetik Çalışmalar**

Biyosorpsiyon çalışmaları 14 mL’lik deney tüplerinde, orijinal pH’da (3.65) yapılmıştır. Tüpler içerisine her iki alg türünden de 0.1g/L, 2g/L ve 7.5g/L ilave edilmiştir. Atıksu numuneleri, 20°C ve 150 devir/dakikada orbital inkübatörde (A080192, Gallenkamp) çalkalanmıştır. Orbital inkübatörden numuneler sırası ile 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440. dakikalarda alınmış ve 5000 devir/dakika’da 3 dakika santrifüjlendikten sonra üst su alınıp, her birinin Cr(VI) analizi, 1.5 difenilkarbazid (1.03091.0025, Merck) ile kompleks oluşumundan sonra spektrofotometrede ölçülmüştür. *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum karıştırma süreleri sırasıyla 24 saat ve 6 saat olarak belirlenmiştir.

Optimum karıştırma hızı bulunması için 2g/L alg dozajı ile çalışılmıştır. Atıksu numuneleri, atıksu pH’ında, 20°C ve bir önceki aşamada elde edilen biyosorpsiyon denge süresince 100, 150 ve 250 devir/dakika’da orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Her iki alg türü ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan Cr(VI) biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum karıştırma hızı 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

### **İzoterm Testleri**

**pH deneyleri:** pH 1-5 arasında çalışılmıştır. Her bir pH değeri için numunelere 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5 g/L alg dozajları ilave edilmiş ve biyosorpsiyon denge süresi ve 150 devir/dakikada, 20°C’de orbital inkübatörde çalkalanmıştır.

**Sıcaklık deneyleri:** Atıksuyun pH’ı bir önceki aşamada elde edilen optimum pH’a ayarlanmıştır. Atıksu numunelerine 0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 ve 7.5g/L alg dozajları ilave edilmiş ve kinetik testlerde elde edilen biyosorpsiyon denge süresi ve optimum karıştırma hızında, 20°C, 25°C ve 40°C’de orbital inkübatörde çalkalanmıştır.

## Bulgular

Deri endüstrisi atıksuyunun özelliklerini belirlemek için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

### İzoterm Deneyleri

Atıksu ve sentetik atıksuda, *C. sp.* ile yapılan çalışmalarda, pH=3, 4 ve 5’te biyosorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermi ile ifade edilemeyeceği görülmüştür. Bu sebepten, Şekil 1’de, bu pH’larda izoterm grafikleri çizilmemiş ve izoterm sabitleri verilmemiştir (Çizelge 2). Sentetik atıksu ve atıksuda *C. sp.* ve *S. ob.* ile yapılan izoterm deneylerinde (pH ve sıcaklık), grafikler çizilerek (Şekil 1-4) Freundlich ve Langmuir korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) karşılaştırılmış (Çizelge 2 ve Çizelge 3)

Çizelge 1. Deri atıksuyu karakteristik özellikleri

pH	3.65
Sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) (mg/L)	1000
Fosfat ( $PO_4^{2-}$ ) (mg/L)	468
KOİ (mg/L)	1400
Toplam Katı Madde (mg/L)	6750
Askıda Katı Madde (mg/L)	3300
Çözünmüş Katı Madde (mg/L)	3450
Toplam Uçucu Katı Madde (mg/L)	3400
Toplam Uçucu Olmayan Katı Madde (mg/L)	3350
Cr(VI) (mg/L)	0.85
Toplam Krom (mg/L)	10.4
Toplam Azot (mg/L)	145

Freundlich biyosorpsiyon izotermine ait korelasyon katsayıları daha büyük olduğu için, söz konusu biyosorpsiyon olayının Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği düşünülmüştür. Çizelge 2 ve Çizelge 3’den Freundlich adsorpsiyon sabitlerine bakılarak, adsorpsiyon derecesinin ( $n$ ), adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ( $n>1$ ) şartını sağladığı görülmüştür.

Çizelge 2. Çeşitli pH’larda sentetik atıksu ve orijinal atıksudan, Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

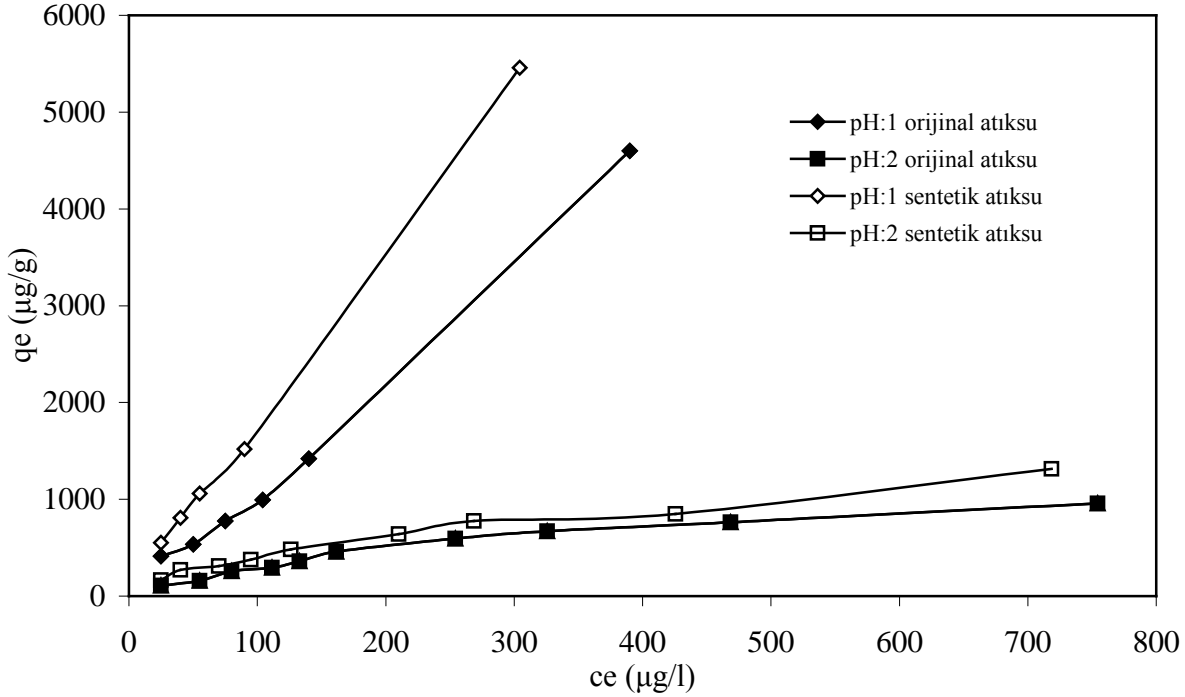
	pH	Freundlich			Langmuir		
		$K_F$ (L/g)	$n$	$R^2$	$Q$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
Orijinal Atıksu ( <i>C.sp.</i> )	1	17,91	1,114	0,9578	2500	0,00705	0,9023
	2	12,61	1,478	0,976	909,09	0,00509	0,9573
Sentetik Atıksu ( <i>C.sp.</i> )	1	27,43	1,092	0,9946	10000	0,00229	0,9915
	2	27,22	1,706	0,9855	1111,11	0,00704	0,9694
Orijinal Atıksu ( <i>S. ob.</i> )	1	47,91	1,5126	0,9887	2500	0,00725	0,9554
	2	107,608	1,784	0,9716	3333,3	0,00845	0,9452
	3	93,279	2,017	0,9872	2000	0,01106	0,9664
	4	15,31	1,977	0,9779	400	0,0085	0,9138
	5	12,26	1,905	0,9907	434,78	0,0049	0,9655
Sentetik Atıksu ( <i>S. ob.</i> )	1	51,26	1,429	0,9834	2500	0,0102	0,9219
	2	110,97	1,646	0,9963	3333,3	0,0117	0,9444
	3	63,11	1,563	0,9781	2500	0,0106	0,9236
	4	4,88	1,456	0,9566	555,5	0,0029	0,9481
	5	4,15	1,424	0,9705	625	0,00202	0,9700

Çizelge 3.  $T=20, 25$  ve  $40^\circ C$ ’lerde sentetik atıksu ve orijinal atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich ve Langmuir sabitleri

	T	Freundlich			Langmuir		
		$K_F$ (L/g)	$n$	$R^2$	$Q$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
Orijinal Atıksu ( <i>C. sp.</i> )	20	16,03	1,104	0,9916	5000	0,00270	0,9807
	25	17,91	1,114	0,9578	2500	0,00705	0,9023
	40	15,36	1,154	0,9837	2500	0,00474	0,9674
Sentetik Atıksu ( <i>C. sp.</i> )	20	18,77	1,029	0,9938	25000	0,00070	0,9877
	25	25,96	1,086	0,9858	5000	0,00466	0,9761
	40	16,32	1,014	0,9940	12500	0,00134	0,9941
Orijinal Atıksu ( <i>S. ob.</i> )	20	50,26	1,499	0,9868	3333,3	0,00533	0,9842
	25	107,60	1,784	0,9716	3333,3	0,00845	0,9452
	40	26,36	1,326	0,9732	2500	0,00559	0,9220
Sentetik Atıksu ( <i>S. ob.</i> )	20	48,81	1,388	0,9896	3333,3	0,00749	0,9370
	25	110,97	1,646	0,9963	3333,3	0,01170	0,9440
	40	26,43	0,771	0,9335	1666,6	0,01150	0,8100

Adsorpsiyon kapasitesi  $K_F$ , pH 1'de ve  $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de daha yüksek olduğu için *C. sp.* ile atıksu ve sentetik atıksuda yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum pH'nın 1, optimum sıcaklığın  $25^{\circ}\text{C}$  olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi  $K_F$ , pH 2'de ve  $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de daha yüksek olduğu için *S. ob.* ile atıksu ve sentetik atıksuda

yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum pH'nın 2, optimum sıcaklığın  $25^{\circ}\text{C}$  olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça her iki alg türü için atıksu ve sentetik atıksuda, biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı,  $40^{\circ}\text{C}$ 'de biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.



**Şekil 1.** pH=1 ve pH=2'de orijinal atıksu ve sentetik atıksu numunelerinden, birim *C. sp.* kütlesi tarafından adsorblanan Cr(VI) iyonu miktarı ile solüsyonda adsorblanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonu ilişkisi ( $X=0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 7.5$  g/L *C. sp.*,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $K.H.=150$  devir/dakika,  $t=6$  saat)

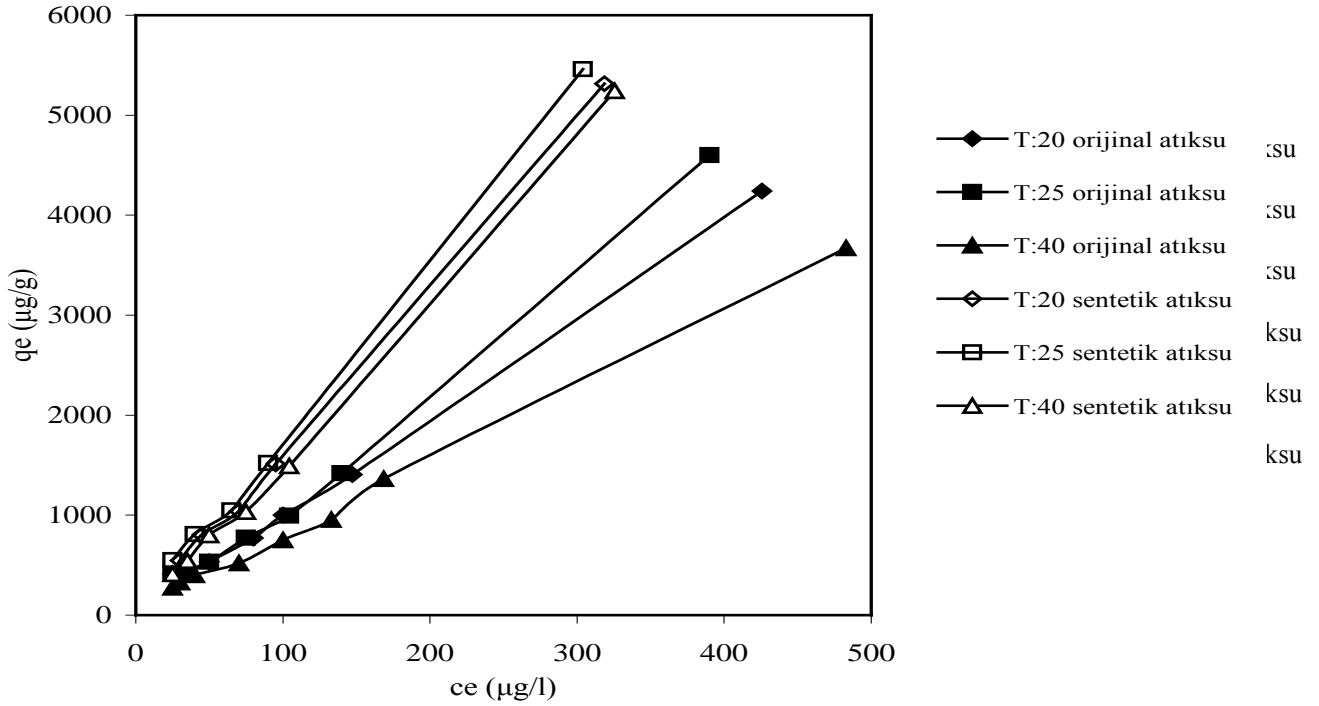
Atıksuda, 0.1 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=390$  µg/L, 0.5 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=140$  µg/L, 0.75 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=104.28$  µg/L, 1 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=75$  µg/L, 1.5 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=50$  µg/L, 2 g/L ve daha yüksek *C. sp.* dozajlarında  $C_e$  25 µg/L'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı seçilirken, deri endüstrisi için direk deşarj standartlarını (0.3 mg/L) sağlayan en düşük alg dozajlarına dikkat edilmiştir. Böylece ekonomi sağlanmış olur. Bu koşul 0.5 g/L *C. sp.* dozajında gerçekleşmiştir ( $C_e=140$  µg/L). Optimum koşullarda *C. sp.* ile atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda  $q_e=1420$  µg/g olarak bulunmuştur.

Sentetik atıksuda, 0.1 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=304$  µg/L, 0.5 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=90$  µg/L, 0.75 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=65$  µg/L, 1 g/L *C. sp.* dozajında  $C_e=40$  µg/L, 1.5 g/L ve daha yüksek *C. sp.* dozajlarında  $C_e$  25 µg/L'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı 0.5 g/L *C. sp.* olarak seçilmiştir ( $C_e=90$  µg/L). Optimum koşullarda

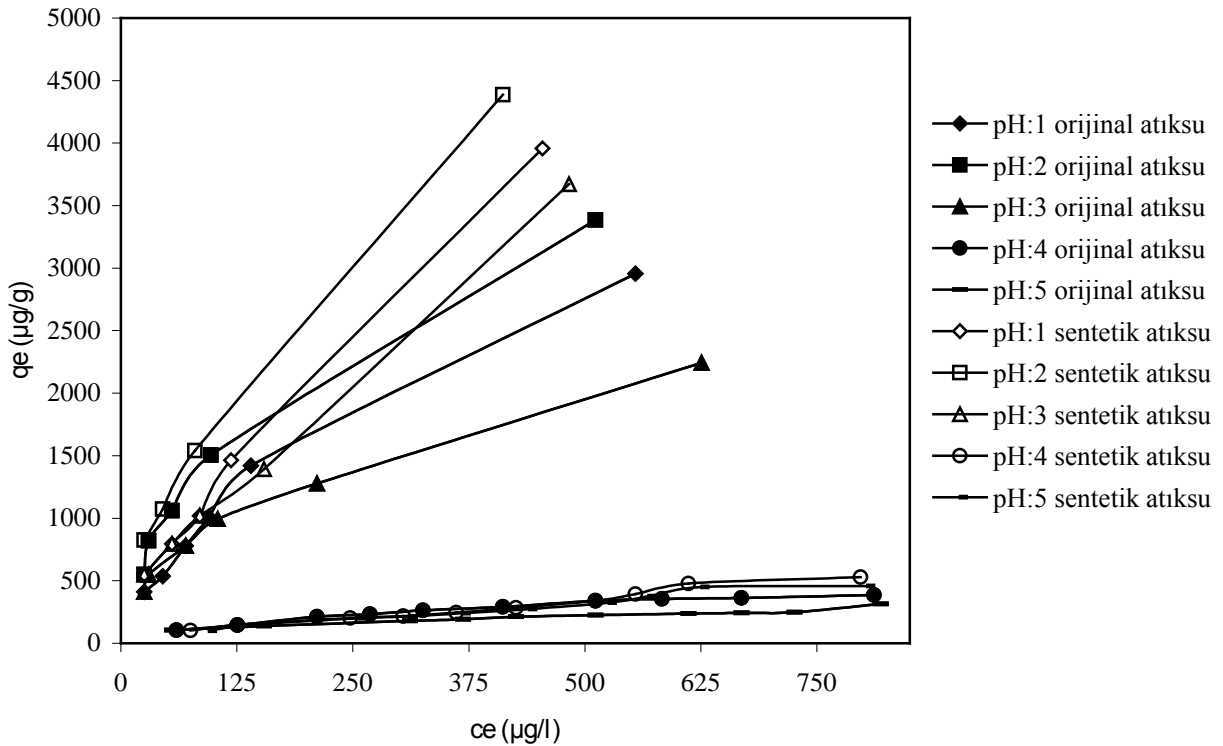
*C. sp.* ile sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda  $q_e=1520$  µg/g olarak bulunmuştur.

Atıksuda, 0.1 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=511.42$  µg/L, 0.5 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=97.14$  µg/L, 0.75 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=55$  µg/L, 1 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=30$  µg/L, 1.5 g/L ve daha yüksek *S. ob.* dozajlarında  $C_e$  25 µg/L'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı 0.5 g/L *S. ob.* olarak seçilmiştir ( $C_e=97.14$  µg/L). Optimum koşullarda *S. ob.* ile atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda  $q_e=1506$  µg/g olarak bulunmuştur.

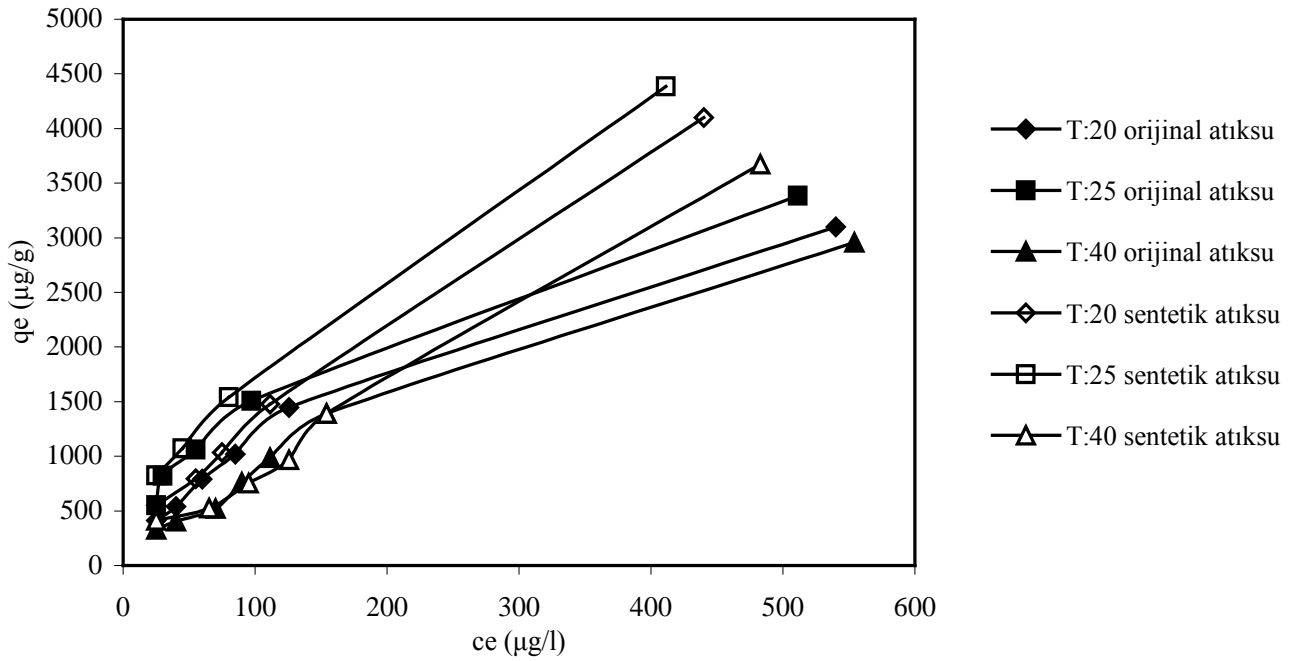
Sentetik atıksuda, 0.1 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=411.42$  µg/L, 0.5 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=80$  µg/L, 0.75 g/L *S. ob.* dozajında  $C_e=45$  µg/L, 1 g/L ve daha yüksek *S. ob.* dozajlarında  $C_e$  25 µg/L'nin altına düşmüştür. Optimum alg dozajı 0.5 g/L *S. ob.* olarak seçilmiştir ( $C_e=80$  µg/L). Optimum koşullarda *S. ob.* ile sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorpsiyonunda  $q_e=1540$  µg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 2. T=20, 25 ve 40°C'lerde sentetik atıksu ve orijinal atıksudan birim C.sp. kütlesi tarafından adsorblanan Cr(VI) iyonu miktarı ile solüsyonda adsorblanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonu ilişkisi (X=0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 7.5 g/L C. sp., pH=1, K.H.=150 devir/dakika, t=6 saat)



Şekil 3. pH=1, 2, 3, 4 ve 5'te sentetik atıksu ve orijinal atıksudan birim S. ob. kütlesi tarafından adsorblanan Cr(VI) iyonu miktarı ile solüsyonda adsorblanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonu ilişkisi (X=0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 7.5 g/L S. ob., T=20°C, K.H.=150 devir/dakika, t=24 saat)



**Şekil 4.**  $T=20, 25$  ve  $40^{\circ}\text{C}$ 'lerde sentetik atıksu ve orijinal atıksudan birim *S.ob.* kütlesi tarafından adsorplanan  $\text{Cr(VI)}$  iyonu miktarı ile solüsyonda adsorplanmadan kalan  $\text{Cr(VI)}$  konsantrasyonu ilişkisi ( $X=0.1, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 7.5$  g/L *S.ob.*,  $\text{pH}=2$ ,  $\text{K.H.}=150$  devir/dakika,  $t=24$  saat)

## Tartışma

Bu makalede yapılan kinetik testlerin amacı, deri endüstrisi atıksularından  $\text{Cr(VI)}$  metalinin *S.ob.* ve *C.sp.* ile biyosorpsiyonu için optimum reaksiyon süresinin ve optimum karıştırma hızının belirlenmesidir. Kinetik testler, deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonda  $\text{Cr(VI)}$  içeriği ile hazırlanan sentetik atıksularında tekrarlanmış ve sonuçlar, atıksu ile yapılan deneylerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Biyosorpsiyon dengeye ulaşma süresini belirlemek için numuneler 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 ve 1440 dakika boyunca çalkalanmış ve  $\text{Cr(VI)}$  giderim verimleri belirlenmiştir. *S.ob.* ve *C.sp.* ile orijinal atıksu ve sentetik atıksuda yapılan  $\text{Cr(VI)}$  biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum karıştırma süreleri sırasıyla 24 saat ve 6 saat olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızının  $\text{Cr(VI)}$  ağır metal iyonunun biyosorpsiyonuna etkisi, numunelerin düşük (100 devir/dakika), orta (150 devir/dakika) ve yüksek hızda (250 devir/dakika) çalkalanması ile belirlenmiştir.

Çalkalama, solüsyondaki metal iyonları ile biyokütledeki bağlanma bölgelerinin etkileşimini hızlandırmaktadır. Atıksu ve sentetik atıksuda her iki algile yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum karıştırma hızı 150 devir/dakika olarak belirlenmiştir.

Makalede yapılan izoterm testlerinin amacı, deri endüstrisi atıksularından  $\text{Cr(VI)}$  metalinin *S.ob.* ve *C.sp.* ile biyosorpsiyonu için optimum pH, optimum sıcaklık ve optimum alg dozajını belirlemektir. Deneyler deri endüstrisi atıksuları ile aynı konsantrasyonda  $\text{Cr(VI)}$  içeriği ile hazırlanan sentetik atıksularında tekrarlanmış ve sonuçlar, atıksu ile yapılan deneylerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tüm verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumluluğu araştırılmış ve adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Her iki algile  $\text{Cr(VI)}$

biyosorpsiyonunun atıksu ve sentetik atıksuda Freundlich izotermine daha fazla uyduğu gözlenmiştir.

Biyosorpsiyon, genelde,  $q$  kapasite (mg biriken metal/g biyosorbent) parametresiyle ölçülür. Çizelge 4'de literatürde elde edilen sonuçlar, bu çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çizelgede deneysel olarak bulunan en yüksek kapasite  $q_e$  değeri, kullanılan sorbent materyali ve işletme koşullarının fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Tüm değerler, serbest biyokütle ile çalışma sonucunda ulaşılan değerlerdir. Aynı metal için  $q_e$  değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum sadece mikroorganizmaların sorpsiyon yeteneğine bağlı değil, aynı zamanda işletim koşullarının farklı olmasına da bağlıdır. Bu yüzden, farklı çalışmalar direkt olarak karşılaştırılmaz, işletme koşulları genelde farklıdır.

Literatürde çeşitli biyosorbentlerle yapılan  $\text{Cr(VI)}$  metali biyosorpsiyon çalışmalarında, optimum pH'ın 1-2 olduğu görülmektedir (Çizelge 4). Bu çalışmada da *C.sp.* algile yapılan biyosorpsiyon testlerinde optimum pH=1, *S.ob.* algile yapılan testlerde ise optimum pH=2 olarak bulunmuş ve literatürle uyum sağlamıştır. Optimum pH'larda (pH 1 ve 2) krom iyonları  $\text{HCrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  ve  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  halinde bulunur. pH azaldıkça, hücre yüzeyi pozitif yüklü olurken, pH arttıkça hücre yüzeyi negatif yüklü olur. Düşük pH değerlerinde, fonksiyonel grupların (karboksil ve amino grupları) protonları biyokütleyle pozitif yük verir ve böylece negatif yüklü metal iyonları ile pozitif yüklü bağlanma bölgeleri arasında elektrostatik çekim gerçekleşir. Sonuç olarak da, algile  $\text{Cr(VI)}$  iyonunun biyosorpsiyonu düşük pH'larda gerçekleşir.

Bu çalışmada 20, 25 ve  $40^{\circ}\text{C}$ 'lerde biyosorpsiyon testleri yapılmış ve optimum sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$  olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmaların çoğunluğunda da optimum sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$ 'de olduğu için, bu çalışma literatürle uyum

sağlamaktadır. Sıcaklığın 20°C'den 25°C'ye çıkması ile biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu durum metal iyonları ile mikrobiyal hücre duvarı arasındaki etkileşimin endotermik tepkime olduğunu göstermektedir. 40°C'de biyosorpsiyonun azalması ise yüksek sıcaklığın biyokütlerdeki aktif bağlanma bölgelerine zarar vererek biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.

Literatürdeki çalışmalarda optimum biyosorbent dozajları 0.5-1 g/L arasındadır. Bu çalışmada 0.1-7.5 g/L arasında alg dozajlarında çalışılmıştır ve her iki alg için de optimum dozaj 0.5 g/L bulunmuştur. Belirlenen optimum dozaj literatürle uyum sağlamaktadır. Alg dozajı arttıkça Cr(VI) iyonunun giderim verimi artmıştır.

Bu çalışmada deri endüstrisi atıksuyu ve bu atıksuyla aynı konsantrasyonda (C<sub>0</sub>=0.85 mg/L) Cr(VI) içeren sentetik atıksu kullanılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda sadece sentetik atıksu ile testlerin yapıldığı ve C<sub>0</sub>'ın 15-400 mg/L arasında olduğu, dolayısıyla bu çalışmadan oldukça yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığı görülmektedir. Düşük metal konsantrasyonların biyosorpsiyon kapasitesi ile yüksek sorpsiyon testleri sonucunda q<sub>e</sub>=154 µg/g iken C. sp. ile yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda q<sub>e</sub>=1.52 µg/g olarak bulunmuştur. q<sub>e</sub> değerlerine göre, S. ob.'un sentetik atıksudan Cr(VI) biyosorplama kapasitesi C. sp.'yle benzerdir.

konsantrasyonlarındaki biyosorpsiyon kapasitesi farklı olacağından, literatürdeki q<sub>e</sub> değerleri ile bu çalışmadaki q<sub>e</sub> değerleri farklılık göstermektedir. Düşük konsantrasyonlarda Cr(VI) içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha düşük olurken, yüksek konsantrasyonlarda Cr(VI) içeren atıksuların biyosorpsiyon kapasiteleri daha yüksek olmaktadır.

Aynı alg ile sentetik atıksu ve atıksuda yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda q<sub>e</sub> değerleri karşılaştırıldığında; atıksu ile yapılan çalışmalardaki q<sub>e</sub> değerlerinin sentetik atıksu ile yapılan çalışmalardaki q<sub>e</sub> değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise, atıksuda bulunabilecek diğer iyonlarının algerin biyosorpsiyon kapasitesine etki etmesi ve Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.

Atıksuda S. ob.'la yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda q<sub>e</sub>=1.506 µg/g iken C. sp. ile yapılan biyosorpsiyon testleri sonucunda q<sub>e</sub>=1.42 µg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen sayısal verilere göre, S. ob.'un atıksudan Cr(VI) metalini biyosorplama kapasitesi C. sp.'den yüksektir. Sentetik atıksuda S. ob.'la yapılan sonuç olarak deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) ağır metal iyonunun yeşil algerden S. ob. ve C. sp. ile biyosorpsiyonunun, atıksuyun pH ve sıcaklığına bağlı olarak yüksek adsorpsiyon verimleri ile uygulanabileceği söylenebilir.

**Çizelge 4.** Cr(VI) biyosorpsiyonuna işletim koşulları ve biyosorbent materyalinin etkisi

Biyosorbent	q <sub>e</sub> max (mg/g)	İşletme koşulları				Referans
		pH	T (°C)	C (mg/L)	Biyokütle (g/L)	
Aktif çamur bakterisi (1)	24	1	25	15-200	0.5	[10].
Zoogloea ramigera (1)	3	2	25	25-400	m.d.	[11].
Rhizopus arrhizus (2)	4.5	1-2	25	25-400	m.d.	[11].
Saccharomyces cerevisiae (3)	3	1-2	25	25-400	m.d.	[11].
Chlorella vulgaris(4)	3.5	1-2	25	25-400	m.d.	[11].
Clodophara crispata(4)	3	1-2	25	25-400	m.d.	[11].
Chlorella vulgaris(4)	23.6	2	25	100	0.75	[12].
Clodophara crispata(4)	30.4	1	25	100	1	[13].
Chlorella vulgaris(4)	23.0	2	25	100	1	[9].
Scenedesmus obliquus(4)	15.6	2	25	100	1	[9].
Synechocystis sp. (4)	19.2	2	25	100	1	[9].
Aeromonas caviae	124.46	2.5	20	5-350	1	[14].
Chlorella sp. (4)	24	2	25	25-250	1	[8].
Zooglera ramigera	3	2	25	25-400	m.d.	[8].
Halimeda opuntia(4)	40	4.1	26	25-400	m.d.	[8].
Rhizopus arrhizus (2)	62	2	25	25-400	1	[15].
Rhizopus arrhizus (2)	8.8	2	25	m.d.	m.d.	[8].
Sargassum(4)	40	2	m.d.	m.d.	1	[16].
Spirogyra (4)	14.7	2	18	1-25	5	[17].
Pinus sylvestris (4)	201.81	1	25	50-300	1	[18].
Chlorella vulgaris (4) (atıksu)	1.42	1	25	0.85	0.5	B.ç.
Chlorella vulgaris (4) (sentetik atıksu)	1.52	1	25	0.85	0.5	B.ç.
Scenedesmus obliquus (4) (atıksu)	1.506	2	25	0.85	0.5	B.ç.
Scenedesmus obliquus (4) (sentetik atıksu)	1.54	2	25	0.85	0.5	B.ç.

1: Bakteri, 2: mantar, 3: maya, 4: alg biyokütlesi, m.d: mevcut değil, B.ç: Bu çalışma

## Yazar Notları

Bu çalışma, 14.01.2005 tarihinde SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde sunulan "Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu" adlı tez çalışmasının özetidir. Bu tez SDÜ Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri, 04-YL-823 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tez çalışmasında kullanılan *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* alglerinin, kültürlerini veren Fatma Gürbüz'e teşekkür ederim.

## Kaynaklar

- (1) Smith, G., Lec K., 1972. Chromium in Metallic Contaminants and Human Health. Academic Press, New York.
- (2) Sudha, B.R. ve Emilia, T.A. 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, Bioresource Technology 79, 73-81.
- (3) Kaufman, D.B. 1970. Acute potassium dichromate poisoning in man. Am. J. Diseases Children 119, 374-379.
- (4) Browning, E. 1969. Toxicity of Industrial Metals, Bölüm 2, İkinci Basım, Butterworths, London, UK.
- (5) Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. ve Jain, N. 2001. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, Water Research 35, No.17 4079-4085.
- (6) Spearot, M., Peck, R., 1984. Recovery Process for Complexed Copper-bearing Rinse Waters. Environ. Prog., Number 3, 124-129.
- (7) Fornwalt, H. J., Hutchins, R.A., 1966. Purifying liquids with activated carbon. Chemical Eng. 73, 179-184.
- (8) Veglio, F., Beolcini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy 44, 301-316.
- (9) Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T., 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry 34, 885-892.
- (10) Aksu, Z., vd., 1991. Investigation of biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions to activated sludge bacteria. Environ. Technol. 12, 915-921.
- (11) Nourbakhsh, M., vd., 1994. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters. Process Biochemistry 29, 1-5.
- (12) Aksu, Z., Kutsal, T., 1990. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. Environ. Technol. 11, 979-987.
- (13) Aksu, Z., Özer, D., Ekiz, H., Kutsal, T., Çağlar, A., 1996. Investigation of biosorption of chromium (VI) on *C. crispata* in two-staged batch reactor. Environ. Technol. 17, 215-220.
- (14) Loukidou, M., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D. ve Matis, K.A. 2004. Equilibrium and kinetic modelling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242, 93-104.
- (15) Prakasham, S., Merre, J.S., Sheela, R., Saswathi, N., Ramakrishna, S., 1999. Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. Environmental Pollution 104, 421.
- (16) Kratochvil, D., Pimentel, P., Volesky, B., 1998. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. Environ. Sci. Technol. 32, 2693.
- (17) Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. Trends in Biotechnology 16, 291.
- (18) Uzun, H., Bayhan, Y.K., Cakıcı, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Bioresource Technology 85, 155.