
Araştırma Makalesi / Research Article

Bir Kesikli Sistemde *Posidonia oceanica* (L.) Deniz Çayırları Kullanılarak Hg²⁺'nin Sulu Çözeltiden Biyosorpsiyonu: Denge ve Kinetik Modelleme

Dilek YILDIZ^{1*}, Ahmet DEMİRRAK²

¹Muğla Sıtkı Kocman Üniversitesi, Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Muğla

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Muğla
(ORCID: 0000-0003-3341-8107) (ORCID: 000-0002-6815-8037)

Öz

Bu çalışmada, bir Akdeniz lignoselülozik biyokütlesi olan ham deniz çayırları *Posidonia oceanica* lifleri kullanılarak sulu çözeltiden Hg²⁺ uzaklaştırılması için kesikli sistem çalışmaları yapıldı. 25°C'de bir seri deneysel çalışma ile biyosorpsiyon üzerine pH ve temas süresi etkisi araştırıldı. Hg²⁺'nin uzaklaştırılmasının ilk aşamada (40 dk) çok hızlı olduğu ve optimum biyosorpsiyon kapasitesinin çözeltinin pH'sı 6 iken gerçekleştiği görüldü. Biyosorbanın fonksiyonel gruplarını ve yüzey özelliklerini karakterize etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi ve Enerji Dağılımı Spektroskopi teknikleri ile Taramalı Elektron Mikroskopu kullanıldı. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri tarafından tanımlandı. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin tüm veriler için uygun olduğu bulundu. Ayrıca bu çalışma; Hg²⁺'nin *Posidonia oceanica* üzerine biyosorpsiyonun, deniz ekosistemindeki civa (II) aktarımını anlamada önemli olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Hg²⁺, biyosorpsiyon, biyosorban, *Posidonia oceanica*, kinetik.

Biosorption of Hg²⁺ From Aqueous Solutions by *Posidonia oceanica* (L.) Seagrass in a Batch System: Equilibrium and Kinetic Modeling

Abstract

In this study, batch experiments were carried out for the removal of Hg²⁺ from aqueous solution while raw seagrass *Posidonia oceanica* fibers, a Mediterranean marine lignocellulosic biomass, was used as a biosorbent. Solution pH and contact time were investigated on biosorption in a series of batch experimental studies at 25 °C. It was found that the removal of Hg²⁺ was very fast, during the first (40 minutes) and optimal biosorption capacity was at pH 6 of the solution. Fourier transformer infrared and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy techniques were used to characterize the functional groups and surface properties of biosorbent. The equilibrium data were described by Langmuir and Freundlich models. It was found that the pseudo-second-order kinetic model was suitable for all the data. Also this study shows that biosorption of Hg²⁺ on *Posidonia oceanica* is significance for understanding mercury (II) transference in the marine ecosystem.

Keywords: Hg²⁺, biosorption, biosorbent, *Posidonia oceanica*, kinetics.

1. Giriş

Toksik metallardan civa özellikle kimyasal ve diğer pek çok sanayi ve teknolojik gelişmeler sırasında çıkan atıkların bir tipidir [1-4]. Civa ve organik civa bileşiklerinin sulu ortamlara kontaminasyonu ve bu bileşiklerin eser miktarlarının bitkiler tarafından alınması ve sulu ortamlar da dahil olmak üzere gıda zincirine girmeleri insan sağlığı için ciddi bir problemdir [2,5,6]. Bu nedenle, bu bileşikler öncelikli kirlenmeler olarak kabul edilir. Avrupa Birliği ülkelerinde içme suyu ve atık sudaki Hg için izin verilen azami konsantrasyon, sırasıyla 0.001 ve 0.005 mg/L'dir [1]. Türkiye'de bu değerler sırasıyla >2 µg ve 0.05 mg/L'dir [7]. Bu nedenle, sulu ortamdaki civanın uzaklaştırılması gerekir. Yüksek

*Sorumlu yazar: dyildiz@mu.edu.tr

Geliş tarihi: 23.03.2019, Kabul Tarihi: 26.07.2019

konsantrasyonlardaki civanın sulu ortamdan uzaklaştırılması için geleneksel işlem yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, iyon değiştirici reçineler, ters ozmoz, kompleksleşme ve elektrokimyasal işlemler bulunur [1,8-10]. Ek olarak bu işlem metotları yüksek enerji gereksinimi ve toksik çamur bertarafı, metal geri kazanımı için kimyasal reaktifler ve adsorbent rejenerasyonu nedeniyle pahalı olabilir. Bu nedenle civa uzaklaştırılmasında daha etkili ve düşük maliyetli teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Biyosorpsiyon, biyosorbanlar kullanılarak civanın sulu ortamdan uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve tehlikeli olmayan bir teknoloji olarak kabul edilir [4,11,12]. Son yıllarda birçok çalışmada kurutulmuş bitki yaprakları, kökleri, buğday kabuğu, çay yaprakları, uçucu kül, kahve çekirdekleri, algler, *ulva lactuca* biyokütlesi ve deniz yosunu (*Cystoseira baccata*) gibi canlı ve canlı olmayan biyosorbanların kullanımı önerilmiştir [5,9,13-16]. Bu biyosorbanlar çevre dostudur ve düşük konsantrasyonlu ağır metallerin uzaklaştırılmasında ucuz bir alternatiftir. Biyosorpsiyon ağır metallerin bağlanmasını gerektirir [17]. Ancak birçok biyosorpsiyon mekanizması hala bilinmemektedir [18]. Akdeniz'in endemik bir deniz otu olan ve yüzeyden 40 m derinliğe kadar geniş çayırlar halinde bulunan *Posidonia oceanica*, Akdeniz havzasını araştırmak için biyo-indikatör ve etkili bir araç olarak kabul edilmiştir [19,20]. Önceki çalışmalar civa gibi bazı eser metallerin yeraltındaki dokular (ölü kabuklar) ile anlaşılabileceğini öne sürmüştür [21,22]. Kirli alanlarda; bu deniz çayırdaki civa konsantrasyonu, deniz suyundaki civa konsantrasyonundan yaklaşık 8000 kadar daha fazladır [23]. Bu çalışmanın temel amacı *Posidonia oceanica* deniz çayırları kullanılarak sulu çözeltilerden civa (II) iyonlarının biyosorpsiyon kabiliyetini incelemek ve *Posidonia oceanica* deniz çayırlarının civa (II) biyosorpsiyonunun çevre ve deniz ekolojik sistemine önemini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Tüm kimyasal maddeler Merck'den sağlandı.

2.2. Cihazlar ve Metot

Bu çalışmada pH ölçümleri pH metre (WTW) kullanılarak yapıldı. Civa çözeltileri 1000 mg/L'lik civa (II) standart (Merck) çözeltisinden hazırlandı. Çalışmada civa (II) çözeltilerinin başlangıç pH'sını ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Denge öncesi ve sonrasında civa (II) tayini bir Hg oyuk katot lambası (HCL) ve NaBH₄ kullanan bir soğuk buhar sistemi olan Agilent marka atomik adsorpsiyon spektrometresi ile yapıldı (Agilent VGA-77). Absorbans dalga boyu 253,7 nm'ye ve spektral bant genişliği 0,5 nm'ye ayarlandı. Spektrometreye bağlı bir kuvars tüp (2 cm iç çapında, 10 cm uzunluğunda) kullanıldı. Yöntemin doğruluğu standart referans malzemenin (SRM 1641e) analizi ile kontrol edildi. Ölçülen Hg²⁺ konsantrasyonunun standart referans materyal ile iyi uyum içinde olduğu görüldü (Tablo 1).

Tablo 1. Standart referans madde analiz (SRM 1641e)

Ölçülen değer (µg/g)	Setifika değeri (SRM 1641e) (µg/g)	RSD(%)
0,1041±0,0021	0,1016±0,0017	6,4

2.3. Biyosorban

Deniz çayırları, *Posidonia oceanica* Akdeniz'de bulunan endemik bir deniz magnoliofitidir. Bu çalışmada kullanılan biyosorban, *Posidonia oceanica* yapraklarının lifli bazal kısmı yani yaprak kılıflarıdır. *Posidonia oceanica* Türkiye'nin güneybatı kıyılarındaki Gökova Körfezi'nden toplandı. Lifler kum ve yapraklardan arındırılmak için yıkandı, yıkanmış lifler daha sonra 48 saat boyunca 60 °C'de kurutuldu. Kullanmadan önce 48-mesh boyutunda bir elekten geçirildi. Bu çalışmada kurutulmuş *Posidonia oceanica* biyosorban olarak adlandırılmıştır.

2.4. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri için kesikli sistem tekniği kullanıldı. Bilinen konsantrasyonda Hg^{2+} çözeltisinden 100 ml içeren kapalı polietilen şişeler bir çalkalayıcıya yerleştirildi. Kuru biyokütle (0,1g) yaklaşık 120 dakika boyunca oda sıcaklığında ($20 \pm 0,5$ °C) bir çalkalayıcıda 50 ml ve 50 mg/L konsantrasyonda Hg^{2+} çözeltisi ile çalkalandı. *Posidonia oceanica*'nın parçacıklarının süzülerek ayrılması için, 0,45 µm membran filtre kullanıldı. Biyosorbe edilen Hg^{2+} miktarları, çözeltilerdeki Hg^{2+} nin ilk ve son konsantrasyonları arasındaki fark hesaplanarak ölçüldü. Çözeltilerin Hg^{2+} konsantrasyonları, soğuk buhar sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlendi. Denge süresinde biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi (qe), aşağıdaki denkleme göre belirlenir:

$$q_e = V(C_o - C_e) / M \quad (1)$$

burada V, numune hacmi (L); C_o , Hg^{2+} nin (mg/L) başlangıç konsantrasyonudur; C_e , Hg^{2+} nin (mg/L) 'nin denge veya nihai konsantrasyonudur; M, biyokütle (bu çalışma için 0,1 g) ve q_e , biyokütlenin denge zamanında biyosorpsiyon kapasitesidir.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin (biyosorpsiyon malzemelerinin) yapıları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Araştırma Merkezi Laboratuvarı'ndaki Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi ile tanımlandı (SEM-EDS) (JEOL SEM 7700F).

2.6. FTIR Analizi

Numunelerin FTIR spektrumları alındı (Perkin Elmer). Her spektrum potasyum bromür (KBr) diski kullanılarak 400-4000 cm^{-1} frekans aralığında kaydedildi.

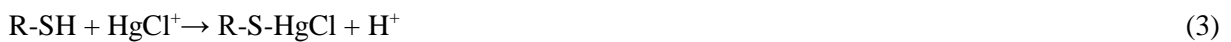
3. Bulgular ve Tartışma

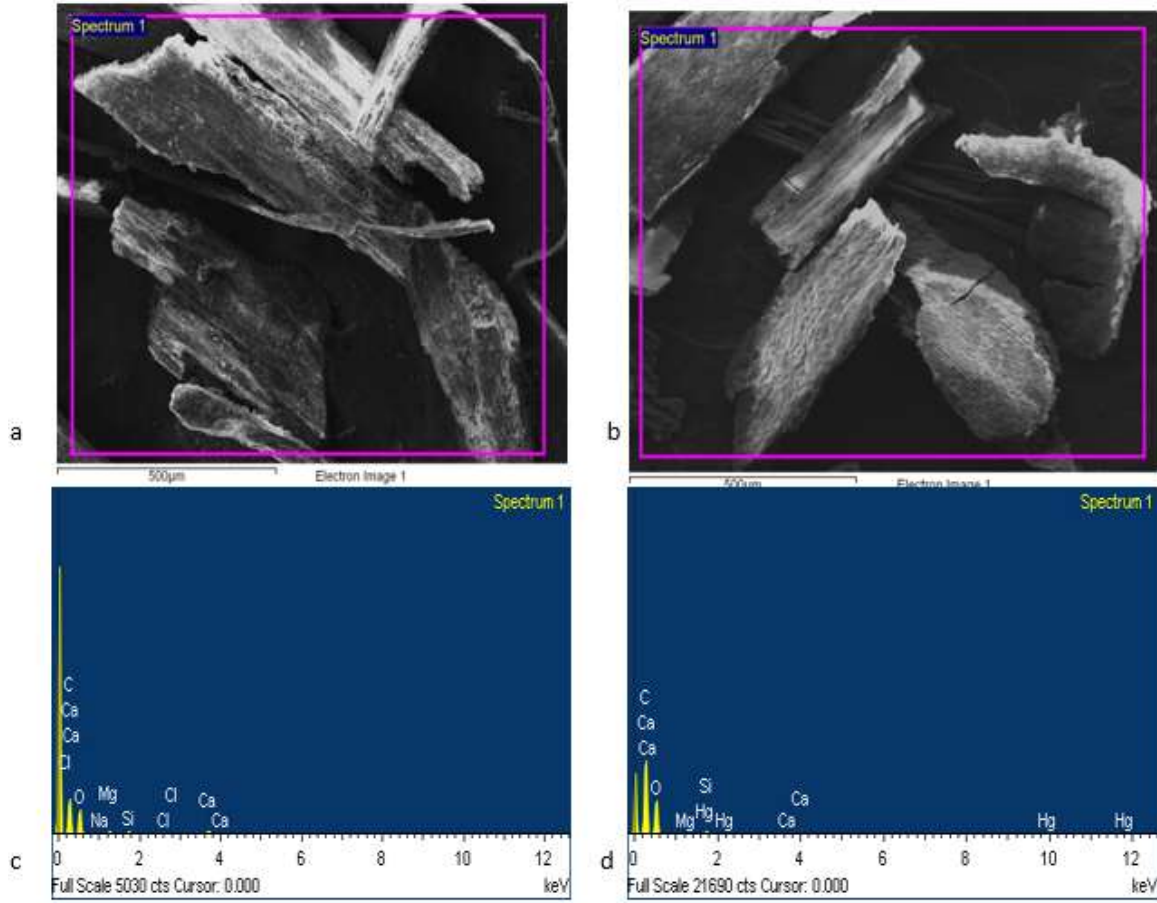
3.1. Yüzey Karakterizasyonu

3.1.1. SEM analizi

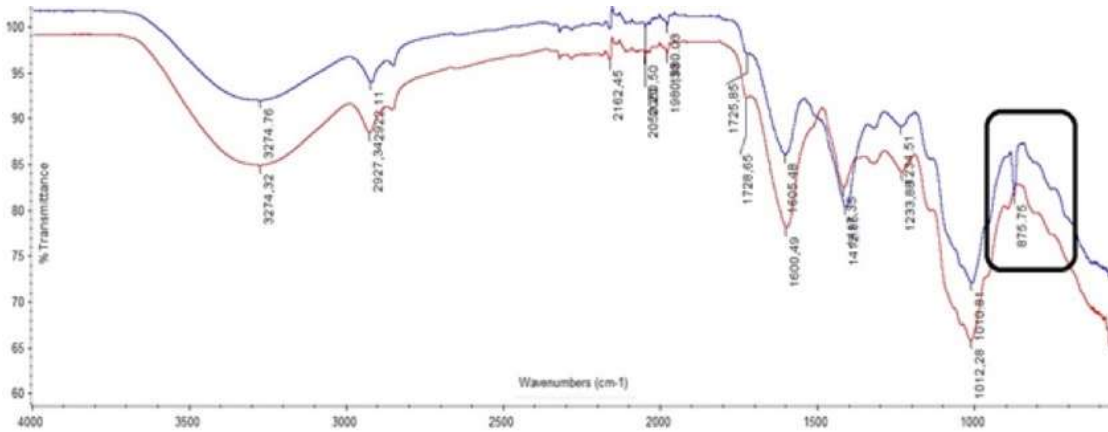
Kurutulmuş *Posidonia oceanica*'nın yüzey morfolojisi için SEM ve elementel yüzey kompozisyonunu gözlemek için EDS kullanıldı (Şekil 1). Şekil 1 kurutulmuş ham *Posidonia oceanica* ve Hg^{2+} biyosorbe edilmiş kurutulmuş *Posidonia oceanica* arasındaki farkı gösteren SEM görüntülerini gösterir. Hg^{2+} ile biyosorbe edilmiş kurutulmuş *Posidonia oceanica* SEM-EDS görüntülerinde bir Hg^{2+} piki görülmektedir (Şekil 1).

Şekil 2 ham kurutulmuş *Posidonia oceanica* için Hg^{2+} ile biyosorpsiyondan önceki ve sonrasındaki FTIR piklerini göstermektedir. Ham kurutulmuş *Posidonia oceanica*'da 875 cm^{-1} de bir pik gözlemlendi [24]. Bu pik Hg^{2+} ile biyosorpsiyondan sonra kayboldu. Bu pik; tiyol (R-SH), disülfür (R-SS-R) ve disülfan (R-SSH) gibi tiyol ve sülfid fonksiyonel gruplarını gösterir. SH fonksiyonel grubu biyosorbandaki (kurutulmuş *Posidonia oceanica*) civa (II) ile bağlanabilir [25]. Böylece 875 cm^{-1} 'deki pik kaybolur. SH fonksiyonel grubunun civa (II) iyonu türleriyle reaksiyon mekanizmaları denklem (2) ve (3) ile açıklanabilir [26].





Şekil 1. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* numunelerinin SEM-EDS görüntüleri (a, c) Hg²⁺ biyosorpsiyonu öncesi. (b, d) Hg²⁺ biyosorpsiyonu sonrası

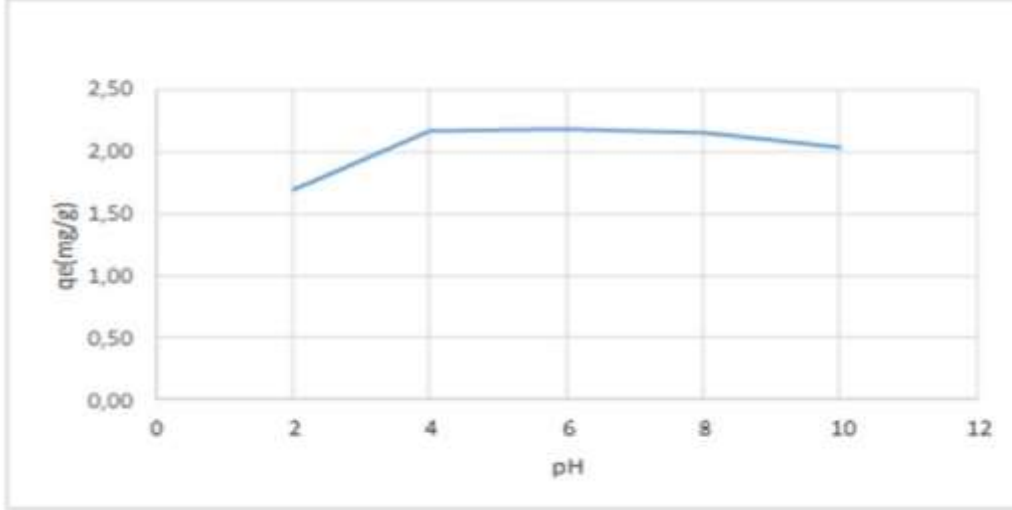


Şekil 2. Biyosorbanın FTIR spektrumu (mavi spektrum Hg²⁺ biyosorpsiyonu öncesi ve kırmızı spektrum Hg²⁺ biyosorpsiyonu sonrası)

3.2. pH Etkisi

Biyosorpsiyon üzerine başlangıç çözeltisinin farklı pH etkisi, pH 2 ile 10 aralığında incelendi. pH'nın *Posidonia oceanica* deniz çayındaki Hg²⁺'nin biyosorpsiyonu üzerine etkisinin belirlenmesi, diğer parametreler sabit iken, farklı pH değerlerinde deneylerle yapıldı. Şekil 3'te gösterildiği gibi biyosorpsiyon kapasitesi pH, 2 ile 4 arasında arttı. pH, 4 ve 8 arasında fazla değişmedi ve ardından pH

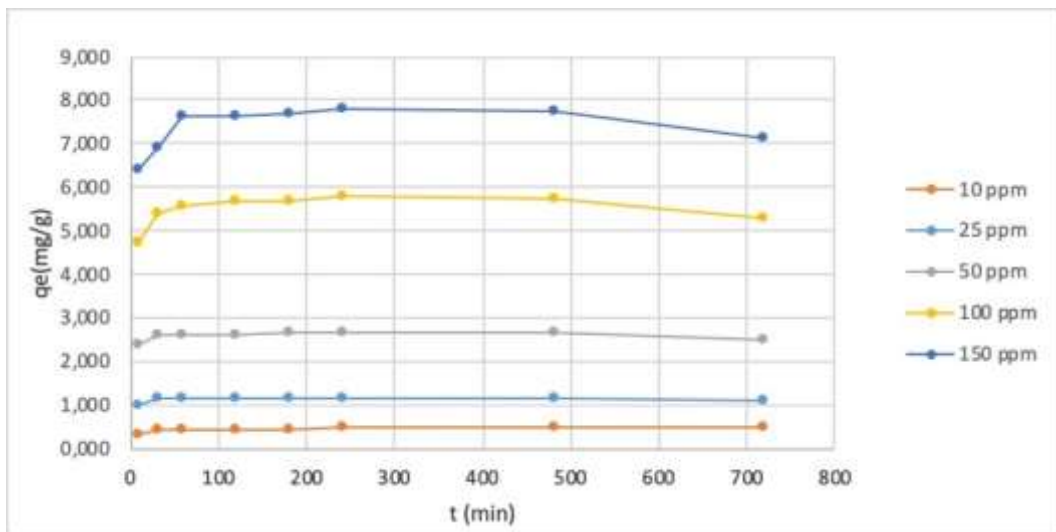
8'den sonra hafifçe düştü. Biyosorban (*Posidonia oceanica* deniz çayırları) yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar Hg^{2+} nin emiliminde önemli bir rol oynayabilir. Bazı araştırmacılar, karboksilat SH fonksiyonel gruplarının, benzer çalışmalarda Hg^{2+} nin bağlanmasında ana rolü oynadığını bildirmiştir. Protonlanmış aktif bölgeler ve düşük pH değerlerinde aktif alanlar için H^+ ve Hg^{2+} arasında yarışmalı reaksiyon gerçekleştiği ile açıklanmıştır. Civa, pH 6'nın altındaki değerlerde klorürle ($HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, $Hg(OH)Cl$) daha yüksek pH değerlerinde $Hg(OH)_3^-$, $Hg(OH)_2$ ve $Hg(OH)^+$ bileşik formları baskındır ve bunlar biyosorban tarafından daha az çekiciliğe eğilimlidir [5,15,27,28]. Bu çalışmada biyosorpsiyon deneyleri için optimum pH, 6 olarak belirlendi.



Şekil 3. Hg^{2+} uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (biyosorban: 0,1 g, sıcaklık $20\pm 0,5$ °C, karıştırma hızı: 125 rpm)

3.3. Temas Süresi Etkisi

Kurutulmuş *Posidonia oceanica* lifleri (0,5g) üzerine Hg^{2+} adsorpsiyonunun, farklı başlangıç Hg^{2+} konsantrasyonlarında (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L) ve temas süresi arasındaki ilişki Şekil 4'te sunuldu. Şekil 4, Hg^{2+} nin bisorpsiyon veriminin ilk 40 dk boyunca hızlı olduğunu ve sistemin 60 dk içinde nihai denge platosuna ulaştığını gösterdi. Biyosorpsiyon sistemi, biyosorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu 480 dk sonra dengeye ulaştı. Bu durum, Hg^{2+} nin biyosorpsiyonu için biyokütle üzerinde yüzey bağlama bölgelerinin ve fiziko-kimyasal biyosorpsiyon, kompleksleşme, iyon değişimi ve mikro-çökeltme gibi bir dizi biyosorpsiyon mekanizmasının bulunduğu göstermektedir [1].



Şekil 4. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg^{2+} nin adsorpsiyon denge süresinin etkisi (biyosorban: 0,1 g, $Hg(II)$:10, 25, 50, 100, 150 mg/L, pH:6, sıcaklık: $20\pm 0,5$ °C)

3.4. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, pH 6'da farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100 ve 150 mg/L) Hg²⁺ çözeltilerinde 0,1 g kurutulmuş *Posidonia oceanica* kullanılarak gerçekleştirildi. Hg²⁺ çözeltisinin konsantrasyonu 10-150 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Bu konsantrasyon aralığının seçilmesinin nedeni biyosorpsiyon deneylerinden sonra atomik absorpsiyon sisteminde Hg²⁺ konsantrasyonunun belirlenmesinde bir zorlukla karşılaşmamaktır. Bu çalışmada, Hg²⁺ nin biyosorpsiyon kinetiğini kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine değerlendirmek için, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model deney parametrelerine uygulandı. Yalancı birinci dereceden kinetik model, Lagergren tarafından sunulmuştur [6].

$$\log (q_e - q_t) = \log q_{ehsp} - (K_1/2,303)t \quad (4)$$

q_e ve q_t, dengede ve t zamanında biyokütle birimi (mg/g) başına biyosorbe edilen Hg²⁺ miktarı t, temas süresi (dk) ve K₁, bu denklemin hız sabitidir (1/dk.). K₁ ve q_{ehsp} değerleri, log (q_e – q_t) karşı t'ye göre çizilen doğrusal grafikten hesaplandı. Yalancı ikinci dereceden eşitlik aşağıda verildi [6].

$$t/q_t = 1/K_2 q_{ehsp_2} + t/ q_{ehsp} \quad (5)$$

buradaki K₂, yalancı ikinci dereceden kinetik modeldeki hız sabitidir (g/mg.dk). q_{ehsp₂}, K₂ ve h değerleri, t/q_t'nin t'ye göre doğrusal bir grafiği ile elde edildi.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model için doğrusal regresyon korelasyon katsayısı (R²) değerleri 0,9970 ile 0,9993 arasında, Lagergren birinci dereceden kinetik model için R² değerleri ise 0,5954 ile 0,8589 arasında bulundu (Tablo 2). Mevcut biyosorpsiyon sistemi Lagergren birinci dereceden kinetik modelinde olmayabilir. Lagergren birinci dereceden kinetiği, tüm kinetik veri aralığının tamamını yeterince tanımlamıyor. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik model için q_{ecal} değerleri, Lagergren-birinci dereceden kinetik model için hesaplanan q_{ecal} değerlerine göre deneysel q_e değerlerine daha yakındı (Tablo 2). Yalancı ikinci dereceden kinetik model; Vander Waals, hidrojen bağı, iyon değişimi vb. biyosorpsiyonu kontrol eden kemisorpsiyonu göstermektedir [29]. Önceki çalışmalara göre, eğer deneysel q_e aynı zamanda teorik q_e'ye eşit değilse, eğri yüksek bir korelasyon katsayısına sahip olsa bile, düşünülen kinetik denklem deneysel verilere karşılık gelmeyecektir [6,30]. Bu nedenle, bu değerler kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerindeki Hg²⁺ nin biyosorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetiği ve kemisorpsiyona uygun olduğunu gösterdi.

Tablo 2. Lagergren-birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri (pH: 6; biyosorban: 0,1 g, sıcaklık 20±0.5 °C, karıştırma hızı: 125 rpm)

mg/L Hg ²⁺	Lagergren-birinci dereceden kinetik model				Yalancı ikinci dereceden kinetik model			
	q _e mg/g	K ₁ dk ⁻¹	q _{ehsp} mg/g	R ²	q _e mg/g	q _{ehsp1} mg/g	K ₂ gm ⁻¹ dk ⁻¹	R ²
10	0,4982	0,0055	0,1057	0,5954	0,4982	0,4819	0,5313	0,9984
25	1,1720	0,0115	0,0855	0,6699	1,1720	1,1342	0,3707	0,9993
50	2,6750	0,0090	0,1673	0,6314	2,6750	2,5432	0,0908	0,9987
100	5,7723	0,0152	0,7079	0,8589	5,7723	5,3763	0,0283	0,9970
150	7,7791	0,0166	1,0676	0,8130	7,7791	7,2674	0,0229	0,9973

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

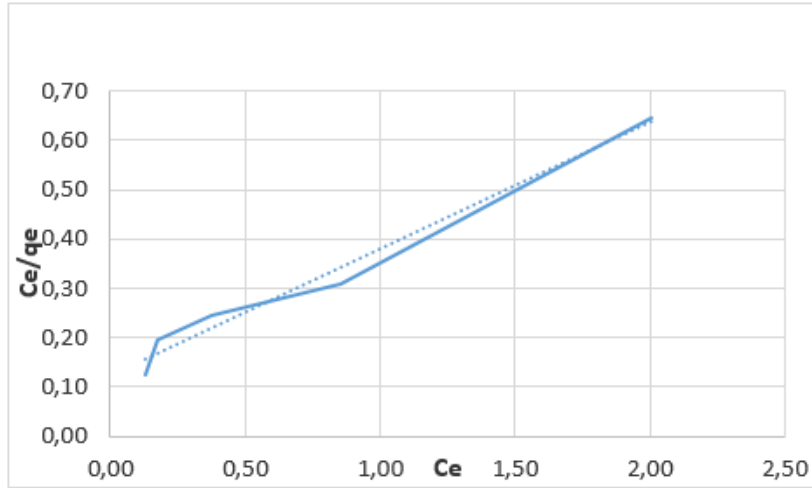
Adsorpsiyon izoterm modellerinden özellikle Langmuir ve Freundlich modelleri; adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek, adsorbentin yüzey özelliklerini ve afinitesini tanımlamak, adsorpsiyon kapasitesinin miktarını tahmin etmek gibi adsorpsiyon işlemini tanımlamak için önemlidir [6,11]. Langmuir modeli, değişmeyen adsorpsiyon enerjisine sahip ve adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşim olmadan homojen bir yüzeyde tek katmanlı adsorpsiyon için uygundur. Genel Langmuir denklemi aşağıda verilmiştir:

$$C_e/q_e = 1/Q_m.b + 1/Q_m.C_e \quad (6)$$

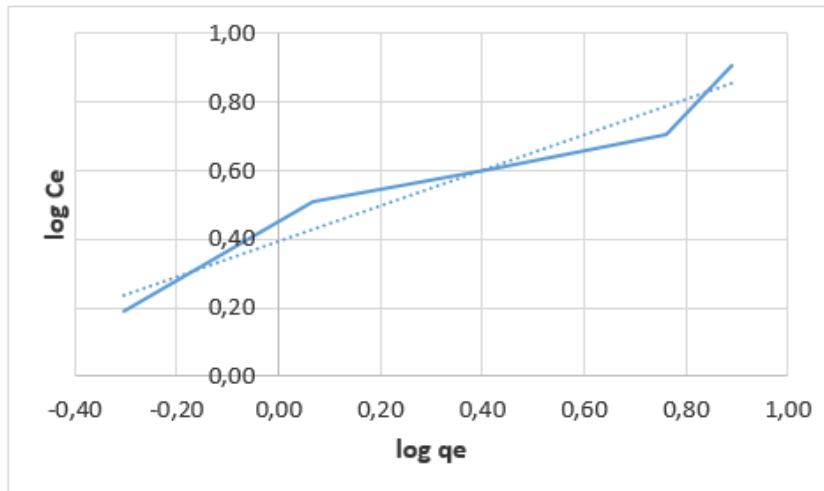
Ce, adsorblanan maddenin (mg/L) denge konsantrasyonudur; qe, adsorbantın (mg/g) birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarıdır, b, Langmuir adsorpsiyon sabitidir (L/mg) ve Qm, maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g). Qm ve b, Ce/qe ve Ce'nin lineer grafiğinden belirlenebilir [4,11]. Freundlich izotermi, heterojen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonu tanımlayan deneysel bir modeldir. Logaritmik formu aşağıda verilmiştir:

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (7)$$

Ce, adsorblanan maddenin (mg/L) denge konsantrasyonudur, qe, adsorbantın (mg/g) birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarıdır, Kf ve n, Freundlich sabitleridir; sırasıyla adsorbantın adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğudur [4,11]. Hg²⁺ nın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, Şekil 5 ve 6'da verilmektedir ve Tablo 3, bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon sabitlerini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, her iki model de Hg²⁺ nın kurutulmuş *Posidonia oceanica* ile biyosorpsiyon dengesini belirlemeye uygundur. Her iki modelin regresyon korelasyon katsayıları (R²) yüksek bulundu (> 0,90) [20]. Freundlich modelinde n'nin değeri, iyi bir adsorbent için 1 ile 10 arasında olmalıdır. n değerlerinin yüksek olması biyosorban ve ağır metal arasında güçlü bir bağ olduğunu gösterir [6,31]. Bu çalışmada n değeri 1,9286 olarak bulunmuştur. Bu değer, farklı biyosorbanlar için Hg²⁺ biyosorpsiyonu, 0,55 [2] 1,04 [32], 1,10 [3] ve 1,51 [33] olarak literatürden daha yüksek olduğu görüldü. Bu çalışmanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Hg²⁺ giderimi için bildirilen diğer biyosorban maddelerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4).



Şekil 5. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisi



Şekil 6. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi

Tablo 3. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonun izoterm sabitleri

	Langmuir modeli		Freundlich modeli			
	Q _m	B	R ₂	K _f	N	R ₂
Hg ²⁺	8,1037	0,4826	0,9772	2,4706	1,9286	0,9360

Tablo 4. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* ve literatürde bildirilen diğer çeşitli biyosorbanlar tarafından gerçekleştirilen maksimum Hg²⁺ biyosorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorban	Q _m (mol/g)	Reference
<i>Bacillus sp.</i>	3,94.10 ⁻⁵	Green-Ruiz (2006)
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> PG02	9,63.10 ⁻⁴	Jafari and Cheraghi (2014)
<i>Bacillus subtilis</i>	3,56.10 ⁻⁴	Wang et al. (2010)
Sugarcane Bagasse (for Hg(I))	1,78.10 ⁻⁴	Khoramzadeh et al. (2013)
Walnut shell activated carbons	7,55.10 ⁻⁴	Zabihi et al. (2010)
Garlic (<i>Allium sativum L.</i>)	3,24.10 ⁻⁶	Eom et al. (2011)
Chemically activated <i>Butea monosperma</i>	4,76.10 ⁻⁴	Devani et al.(2015)
<i>S. glaucescens</i>	7,33.10 ⁻⁴	Esmaili et al. (2015)
<i>Gracilaria corticata</i>	-	Esmaili et al. (2015)
Kurutulmuş <i>Posidonia oceanica</i>	4,04.10 ⁻⁵	Bu çalışma

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma Hg²⁺ yi sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için güçlü bir biyosorban olarak *Posidonia oceanica* lifleri kullanmak suretiyle yapıldı. Civa (II), *Posidonia oceanica* 'daki fonksiyonel grupları bağladı. Civa (II) *Posidonia oceanica* 'da kolayca toplandı ve böylece *Posidonia oceanica* Akdeniz deniz ekosisteminin civa (II) kontaminasyonunu değerlendirmek için yararlı bir araç olabilir. Hg²⁺ ile *Posidonia oceanica* arasındaki biyosorpsiyon işleminin reaksiyon mekanizması açıklanabilir. *Posidonia oceanica* 'nın SH fonksiyonel gruplarının Hg²⁺ ile bağlandığı düşünüldü. *Posidonia oceanica* üzerinde Hg²⁺ 'nın biyosorpsiyonu, bir kemisorpsiyon prosesi öngören yalancı ikinci dereceden bir model ile belirlendi. *Posidonia oceanica* 'nın Hg²⁺ 'nın maksimum biyosorpsiyonu pH: 6'da gözlemlendi. İlk 40 dakika boyunca biyosorpsiyon oranı çok hızlı gerçekleşti. Denge verileri, Freundlich izoterm modeli ile karşılaştırıldığında tek tabakalı Langmuir izoterm modeli ile daha iyi tanımlandı. Freundlich izoterm modelinin, ölçülen biyosorpsiyon verilerini iyi temsil ettiği bulundu.

Kaynaklar

- [1] Rae I.B., Gibb S.W., Lu S. 2009. Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3): 1601-1604.
- [2] Khoramzadeh E., Nasernejad B., Halladj R. 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 266-269.
- [3] Esmaili A., Saremnia B., Kalantari M. 2015. Removal of mercury(II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (4): 506–511.
- [4] Devani M.A., Munshi B., Oubagaranadin J.U.K. 2015. Characterization and use of chemically activated *Butea monosperma* leaf dust for mercury(II) removal from solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (3): 2212-2218.
- [5] Al Rmalli S. W., Dahmani A. A., Abuein M.M., Gleza A.A. 2008. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis L.*). *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3): 955-959.
- [6] Jafari S.A., Cheraghi S. 2014. Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous *Vibrio parahaemolyticus* PG02: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 92: 12-19.
- [7] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004 Sayılı Resmi gazete.

- [8] Babel S., Kurniawan T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1–3): 219-243.
- [9] Ahluwalia S.S., Goyal D. 2007. Microbial and plant derived biomass for the removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98 (12): 2243–2257.
- [10] Khairi N.A.S., Yusof N.A., Abdullah A.H. Mohammad F. 2015. Removal of Toxic Mercury from Petroleum Oil by Newly Synthesized Molecularly-Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 16 (5): 10562-10577.
- [11] Wang X.S., Li F., He Y.W., Miao H.H. 2010. Hg(II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass. *Clean Soil Air Water*, 38 (1): 44-48.
- [12] Eom Y., Won J.H., Ryu J.Y., Lee T.G. 2011. Biosorption of mercury (II) ions from aqueous solution by garlic (*Allium sativum* L.) powder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28 (6): 1439-1443.
- [13] Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z., Talbi M., Chung P.U., Lee K., Blaghen M. 2003. Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology*, 90 (3): 349–351.
- [14] Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat Shell. *Desalination*, 164 (2): 135-140.
- [15] Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarino T., Sastre de Vicente M.E. 2005. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Resource*, 39 (14): 3199–3210.
- [16] Al Rmalli S.W., Harrington C.F., Ayub M., Haris P.I. 2005. A biomaterial based approach for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 279-282.
- [17] Rezaee A., Ramavandi B., Ganati F., Ansari M., Solimanian A. 2006. Biosorption of mercury by biomass of filamentous algae *Spirogyra* species. *Journal of Biological Sciences*, 6 (4): 695- 700.
- [18] Mo B.B., Lian B. 2011. Hg(II) adsorption by *Bacillus mucilaginosus*: mechanism and equilibrium parameters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27 (5): 1063-1070.
- [19] Pergent G., Pergent-Martini C. 1999. Mercury levels and fluxes in *Posidonia oceanica* meadows. *Environmental Pollution*, 106: 33-37.
- [20] Demirak A., Dalman Ö., Tilkan E., Yıldız D., Yavuz E., Gökçe C. 2011. Biosorption of 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP) onto *Posidonia oceanica* (L.) seagrass in a batchsystem: Equilibrium and kinetic modeling. *Microchemical Journal*, 99: 97-102.
- [21] Lafabrie C., Pergent G., Pergent-Martini C., Capiomont A. 2007. *Posidonia oceanica*: A tracer of past mercury contamination. *Environmental Pollution*, 148 (2): 688-692.
- [22] Lafabrie C., Pergent G., Pergent-Martini C. 2009. Utilization of the seagrass *Posidonia oceanica* to evaluate the spatial dispersion of metal contamination. *Science of The Total Environment*, 407 (7): 2440-2446.
- [23] Ferrat L., Gnassia-Barelli M., Pergent-Martini C., Romeo M. 2003. Mercury and non-protein thiol compounds in the seagrass *Posidonia oceanica*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 134 (1): 147-155.
- [24] Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M. 2009. *Structure Determination of Organic Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 433s.
- [25] Rubino F.M. 2015. Toxicity of Glutathione-Binding Metals: A Review of Targets and Mechanisms. *Toxics*, 3 (1): 20-62.
- [26] Dujardin M.C., Caze C., Vroman I. 2000. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. Part I: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported resin. *Reactive and Functional Polymers*, 43 (1-2): 123–132.
- [27] Zhang C., Sui J., Li J., Tang Y., Cai W. 2012. Efficient removal of heavy metal ions by thiol functionalized superparamagnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 210: 45-52.
- [28] Pillay K., Cukrowska E.M., Coville N.J. 2013. Improved uptake of mercury by Sulphur containing carbon nanotubes. *Microchemical Journal*; 108: 124-130.
- [29] Chen Z., Deng H., Chen Y., Yang Y. Xu H. 2014. Biosorption of malachite green from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* using Taguchi method. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12: 1-10.
- [30] Sinha A., Khare S.K. 2012. Mercury bioremediation by mercury accumulating *Enterobacter* sp. cells and its alginate immobilized application. *Biodegradation*, 23 (1): 25-34.

- [31] Li H., Lin Y., Guan W., Chang J., Xu L., Guo J., Wei G. 2010. Biosorption of Zn (II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 151-159.
- [32] Zhang F.S., Nriagu J.O., Itoh H. 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39 (2-3): 389-395.
- [33] Green-Ruiz C. 2006. Mercury (II) removal from aqueous solutions by nonviable *Bacillus* sp. from a tropical estuary. *Bioresource Technology*, 97 (15): 1907-1911.