

İkili Metal Karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) İyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e Yarışmalı Biyosorbsiyonu

Yeşim SAĞ, Ünsal AÇIKEL, Zümriye AKSU, Tülin KUTSAL
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 20.02.1997

Özet: Bu çalışmada, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e ikili metal karışımlarından Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II)'in simultane adsorbsiyon prosesi araştırılmakta ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırılmaktadır. Fungal ve algal biyokütlelerin çözültiden iki metali simultane bağlama yetenekleri, pH, metal kombinasyonları ve metal derişim düzeylerinin fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının biyosorbsiyonu üzerine, sulu çözültelerde, Cr(VI)-Fe(III) ve Cr(VI)-Cu(II) iyonlarının birlikte varlığının etkileri, biyosorbsiyon başlangıç hızları ve denge metal giderimi terimlerinde araştırıldı. Cr(VI) ve Fe(III) biyosorbsiyonu için optimum pH 2.0 olarak saptandı, buna karşın Cu(II)'in daha yüksek biyosorbtiif giderimi pH 4.0'de elde edildi. Başlangıç biyosorbsiyon hızları ve denge metal giderimi, diğer metal iyonunun artan derişimi ile azaldığından, her iki mikroorganizma üzerinde Cr(VI)-Fe(III) ve Cr(VI)-Cu(II)'in karşılıklı etkileşimlerinin antogonistik olduğu bulundu.

Anahtar Sözcükler: Atıksu, Ağır metal iyonları, Yarışmalı biyosorbsiyon

Competitive Biosorption of Chromium(VI), Iron(III) and Copper(II) Ions From Binary Metal Mixtures By *R.arrhizus* and *C. vulgaris*

Abstract: In this study, the simultaneous adsorption process of Cr(VI), Fe(III) by *R. arrhizus* and *C. vulgaris* and Cu(II) in pairs of metal mixtures were investigated and compared to single component systems. The capabilities of the fungal and the algal biomass to bind two metals simultaneously in solution are shown as a function of pH, metal combinations and levels of metal concentration. The effects of the co-presence of Cr(VI)-Fe(III) and Cr(VI)-Cu(II) ions together in aquatic solutions on the biosorption of Cr(VI), Fe(III) and Cu(II) ions were investigated in terms of initial rates of biosorption and equilibrium metal removal. Optimum pH for the biosorption of Cr(VI) and Fe(III) was determined as 2.0 whereas higher biosorptive uptake of Cu(II) was obtained at pH 4.0 Since the initial biosorption rates and equilibrium metal removal decreased with increasing concentration of the accompanying metal ion, the interactive effects of Cr(VI)-Fe(III) and Cr(VI)-Cu(II) on both microorganisms were found to be antagonistic.

Key Words: Waste water, Heavy metal ions, Competitive biosorption.

Giriş

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atıksular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Biyosorbsiyonla ağır metal iyonlarının giderimi üzerine ülkemizde ve dünyada günümüze değin yapılan çalışmalar genellikle tek bileşenli sentetik sulu metal çözültilerinin arıtımına yöneliktir (Tsezos and Volesky, 1981; Norberg and Persson, 1984; Wehrheim and Wettern, 1994; Sağ and Kutsal, 1995; Bhide et al., 1996). Oysa, atıksularda genellikle birden fazla metal iyonu bulunur.

Bu çalışmada, alg ve mantar kültürleri üzerine biyosorbsiyonu incelenen Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonları

özellikle ülkemizde yeralan endüstri atıksularında sıklıkla birarada bulduklarından seçilmişlerdir. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonları maden, organik, inorganik kimya, petrokimya, demir-çelik, metal temizleme, kaplama, elektrokaplama, metal işleme, otomobil parçaları üretimi, boya, tekstil ve gübre endüstrilerinde gelen atıksularda birarada bulunurlar (Patterson, 1977).

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak, hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir. Sınır değerlerin üzerindeki ağır metal derişimleri aktif çamur proseslerini deaktive et-

mektedir. Bu nedenle, atıksularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalar üzerine biyosorbsiyonu incelendiğinde, kullanılan mikroorganizmanın hücre yapısına bağlı olarak değişik mekanizmaların etkili olduğu görülmektedir (Wilde and Benemann, 1993; Leborans and Novillo, 1996; El-Nady and Atta, 1996). Açıklanan en genel mekanizma, metal gideriminin iki basamaktan oluştuğu şeklindedir. Genellikle pasif giderim olarak adlandırılan, birinci basamak başlangıçta hızlı, fakat tersinir giderim basamağıdır. Genellikle aktif giderim olarak adlandırılan, ikinci basamak ise daha yavaş bir iç hücrel biyogiderim basamağı olup, metabolik aktivite ile ilişkilidir (Ting et al., 1989; Aksu et al., 1992). Ölü organizmalarla yapılan, adsorbsiyon işlemi genellikle biyosorbsiyon olarak tanımlanmaktadır (Tsezos and Volesky, 1981). Aslında biyosorbsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon, iyon değişimi, kompleksleşme ve mikroçökeltme gibi pasif giderim prosesleri için kullanılan genel bir terim olarak düşünülebilir (Brady et al., 1994).

Mikroorganizmalara ağır metal iyonlarının tek türlerini biyosorbsiyonunu etkileyen faktörler arasında organizmanın özgül yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi, biyokütle derişimi sayılabilir. Birden daha çok metal iyonunun mikroorganizmalara simultane bağlanmasını ise, metal kombinasyonu, metal derişim düzeyleri, metal eklenme sırası gibi daha birçok faktör etkiler. Belirli bir mikroorganizma türünün, belirli bir metal iyonunu adsorblama kapasitesi, ortamda başka bir metal varken, tek bileşenli duruma göre artabilir (synergism), azalabilir (antagonism) veya hiçbir derişim göstermez (noninteraction) (Ting et al., 1991; Avery and Tobin, 1993; Hu et al., 1996). Birden çok ağır metal iyonunun, mikroorganizmalara yarışmalı ve/veya kısmi yarışmalı (seçimli) biyosorbsiyonu üzerine pek az sayıda çalışma yapılmıştır (Ting et al., 1991; Pascucci and Sneddon, 1993; Hascucci, 1993).

Bu makalede, ülkemiz endüstriyel atıksularında sıklıkla birarada bulunan, demir(III), krom(VI) ve bakır(II) iyonlarının, yeşil alglerden *C. vulgaris* ve küf mantarı *R. arrhizus* üzerine yarışmalı adsorbsiyonu incelenmiştir.

Deney Sistemi ve Yöntemleri

Mikroorganizmalar ve üretim yöntemleri

Bu çalışmada Sammlung von Algenkulturen Pflanzen Physiologisches Institut, Universität Göttingen, FRG'den 211-11b koduyla getirilen *Chlorella vulgaris*, USDA

Culture Collection'dan getirilen, NRRL 2286 kodlu *Rhizopus arrhizus* mikroorganizmaları kullanılmıştır. *C. vulgaris* ve *R. arrhizus*'un üretiminde kullanılan uygun besin ortamlarının bileşimleri ve optimum üretim parametreleri, önceki çalışmalarımızda verilmiştir. (Aksu et al., 1992; Sağ et al., 1995).

Mikroorganizmanın biyosorbsiyon için hazırlanması

C. vulgaris, 25 °C'da karıştırmalı tepkime kaplarında istenilen miktarda üretilerek, santrifüjlenmiş, 60 °C'da 24 saat süreyle sterilizasyon etüvünde kurutulmuş ısısal yöntemle öldürülmüştür. Üreme periyodunun sonunda, *R. arrhizus* iki kez damıtık suyla yıkandıktan sonra, %1'lik formaldehitte bekletilerek, kimyasal yöntemle öldürülmüştür. Daha sonra *R. arrhizus* hücreleri, 24 saat süreyle 70 °C'da sterilizasyon etüvünde bekletilerek kurutulmuştur. Biyosorbsiyon çalışmaları için, kurutulmuş mikroorganizmaların, belirli miktarları, çift kez damıtılmış suyun 100 cm³'ü içinde suspans hale getirilerek, bir homojenizatörde, 8000 devir dak⁻¹ hızında, 20 dak süreyle homojen hale getirilmiştir.

Biyosorbsiyon ortamlarının hazırlanması

Stok Cu(II) iyonu çözeltisi susuz CUSO₄'dan, Cr(VI) iyonu çözeltisi, K₂Cr₂O₇'den hazırlanmıştır. Stok Fe(III) iyonu çözeltisi ferrous ammonium sulphate'dan, aşağıdaki gibi hazırlanmıştır. 7.022 g kristalize ferrous ammonium sulphate 500 ml suda çözülerek, üzerine 50 ml 1:1'lik sülfirik asit eklenmiştir. Çözelti ısıtılmış ve demir çözeltisi hafif pembe kalıncaya kadar %0.1'lik potasyum permanganat çözeltisi ile yükseltgenmiştir. Çözelti soğutulmuş ve 1 l'ye seyreltilmiştir (Snell and Snell, 1959). Çeşitli derişimlerde metal iyonlarını içeren metal karışımları, 1 g l⁻¹'lik stok metal çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Biyosorbsiyon ortamlarına mikroorganizma süspansiyonu, ortamdaki derişimi, X₀ ve 1.0 g l⁻¹ olacak şekilde eklenmiştir.

Biyosorbsiyon çalışmaları

Fungal veya algal süspansiyon (10 ml) erlenlerde istenen derişimlerdeki metal karışımlarının 90 ml'si ile karıştırılmıştır. *R. arrhizus*'a ikili metal karışımlarından biyosorbsiyonu incelenecek olan metal iyonunun derişimi 25-150 mg l⁻¹ aralığında altı düzeyde değiştirilirken, diğer metal iyonunun derişimi her biyosorbsiyon ortamında 0-50 mg l⁻¹ aralığında dört değerde sabit tutulmuştur. *C. vulgaris*'e ikili metal karışımlarından biyosorbsiyonu incelenecek olan metal iyonlarının derişimleri ise 25-250 mg l⁻¹ aralığında en az dört derişim değerinde simultane olarak değiştirilmiştir. Erlenler 25 °C sabit sıcaklığa ayarlı çalkalamalı su banyolarına yerleştirilerek, 100 devir dak⁻¹ hızıyla 24 saat çalkalanmıştır.

Fungal veya algal süspansiyonlarla, metal karışımları karıştırılmadan önce, biyosorbsiyon ortamlarından 3 ml örnek alınmıştır. Biyosorbsiyon işlemi boyunca, sistemde adsorbsiyon dengesi kuruluncaya dek her 5 dakikada bir, adsorbsiyon dengesi kurulduktan sonra ise her 30 dakikada bir ortamlardan örnekler alınmıştır. Örnekler, 3 dakika 7000 devir dak^{-1} 'da santrifüjlenmiş, santrifüj tüplerindeki berrak sıvı alınarak metal analizleri yapılmıştır.

Analiz yöntemleri

Adsorblanmadan kalan Cr(VI) iyon derişimi, kromun difenilkarbazitle yaptığı viyole renkli kompleks aracılığıyla spektrofotometrik olarak 540 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Ortamda Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının bulunmasının, Cr(VI) analiz yöntemini etkilemediği saptanmıştır (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).

Biyosorbsiyon ortamlarındaki serbest Fe(III) iyon derişimi, üç değerlikli demirin, sodyum salisilatla yaptığı pembemsi kırmızı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 530 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Ortamda Cr(VI) iyonlarının bulunmasının, Fe(III) analiz yöntemini etkilemediği saptanmıştır (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).

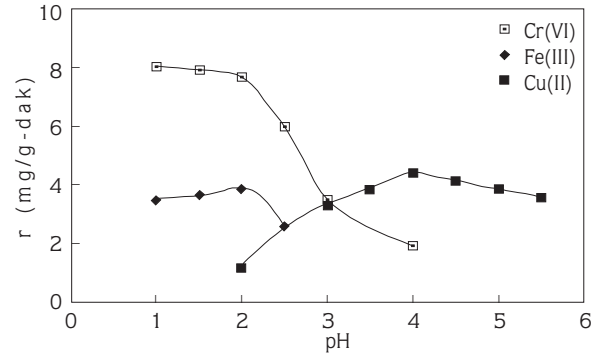
Adsorblanmadan kalan Cu(II) iyon derişimi, bakırın dietil-ditiyokarbamatla yaptığı sarı-kahverengi renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 460 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Ortamda Cr(VI) iyonlarının bulunmasının, Cu(II) analiz yöntemini etkilemediği saptanmıştır.

DeneySEL Bulguların Tartışılması

Bu çalışmada, Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının ikili karışımlarında, metal iyonlarının küf mantarı *R. arrhizus* ve yeşil alg *C. vulgaris*'e yarışmalı biyosorbsiyonu incelenerek, tek bileşenli sistemlerle karşılaştırılmıştır. DeneySEL sonuçlar, başlangıç adsorbsiyon hızı, r ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$), birim mikroorganizma ağırlığı başına dengede adsorblanan metal iyonu miktarı, q_d (mg g^{-1}), dengede adsorblanmadan çözeltide kalan metal iyonu derişimi, C_d (mg l^{-1}), denge adsorbsiyon verimliliği, Y_d , terimlerinde verilmektedir. Başlangıç adsorbsiyon hızı, birim mikroorganizma ağırlığı başına adsorbe edilen metal iyonu miktarının, q (mg g^{-1}), zamanla (t , dak) değişimini gösteren grafiğe $t=0$ anında çizilen teğetin eğiminin hesaplanması ile elde edilmiştir. Denge adsorbsiyon verimliliği dengede adsorblanan metal iyonu derişiminin, C_d (mg l^{-1}), başlangıç metal iyonu derişimine, C_0 (mg l^{-1}) oranlanması ile hesaplanmıştır.

R. arrhizus ve *C. vulgaris*'e Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının tek bileşenli adsorbsiyonu

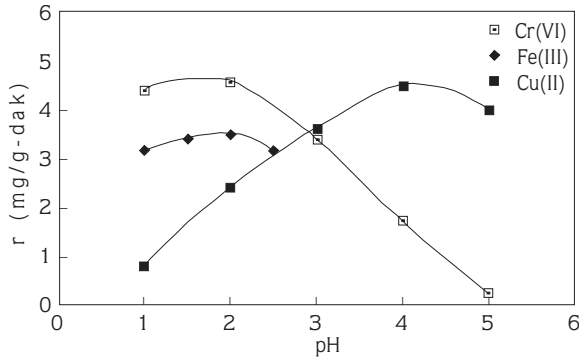
Ağır metal iyonlarının biyosorbsiyonunu etkileyen önemli parametrelerden biri de ortamın başlangıç pH'dır. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının her iki mikroorganizmaya en yüksek adsorbsiyon hız ve verimlilik değerleri ile adsorblandığı pH değerini bulmak amacıyla öncelikle tek bileşenli metal sistemlerinde adsorbsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ortamın başlangıç pH'ı düştükçe, Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e adsorbsiyon hızlarının arttığı gözlenmiştir. Hem *R. arrhizus* hem de *C. vulgaris*'e Cr(VI) iyonlarının en yüksek adsorbsiyon hızları, pH 1.0-2.0 aralığında elde edilmiş olup, pH 2.0 ve 100 mg l^{-1} sabit Cr(VI) iyon derişiminde sırasıyla $7.7 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ve $4.6 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Fe(III) iyonları için 100 mg l^{-1} Fe(III) içeren biyosorbsiyon ortamlarında, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e en yüksek başlangıç biyosorbsiyon hızları yine pH 2.0'de elde edilmiş olup sırasıyla $3.8 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ve $3.5 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 2.5'dan daha yüksek pH değerlerinde, biyosorbsiyon ortamındaki OH⁻ derişimi nedeniyle, Fe(III) iyonları çöktüğünden, bu pH değerlerinde biyosorbsiyon çalışmaları yapılamamıştır. Öte yandan Cu(II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e adsorbsiyon hızları artan ortam pH'ı ile artmış ve maksimum adsorbsiyon hızları pH 4.0'de elde edilmiş olup, 100 mg l^{-1} Cu(II) içeren biyosorbsiyon ortamlarında sırasıyla $4.4 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ve $4.5 \text{ mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 1 ve 2).



Şekil 1. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının, tek bileşenli sistemlerinden, *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının, biyosorbsiyon ortamının pH'ı ile değişimi ($T=25^\circ\text{C}$, $C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, $K.H.=150 \text{ devir dak}^{-1}$).

Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarını birlikte içeren atıksularda, ortam pH'ının değiştirilmesi istenen saflaştırma için seçicilik sağlamayacaktır. Bununla beraber, bu özellik atıksulardan Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının simultane biyo-

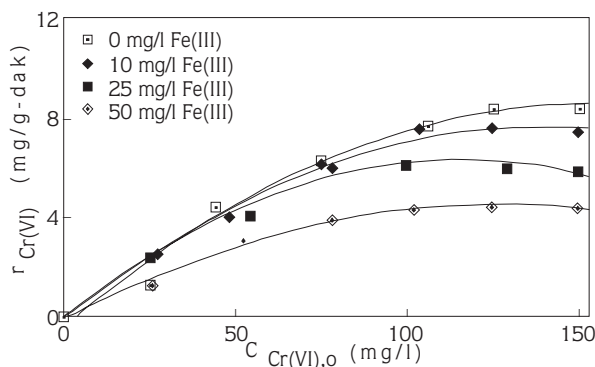
sorbsiyonunda kullanılabilir. Öte yandan Cu(II) iyonları için optimum adsorbsiyon pH'ının 4.0 olması, Cu(II) iyonlarının bu pH değerinde ayırımı için kısmi bir seçicilik sağlayacaktır.



Şekil 2. Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının, tek bileşenli sistemlerinden, *C.vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, biyosorbsiyon ortamının pH'ı ile değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_o=100\text{ mg l}^{-1}$, $X_o=1.0\text{ g l}^{-1}$, $K.H.=150\text{ devir dak}^{-1}$).

Cr(VI) ve Fe(III) içeren ikili metal karışımlarından, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Cr(VI) iyonlarının adsorbsiyonu

Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarını içeren metal karışımlarından, Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının yarışmalı biyosorbsiyonunun incelendiği tüm çalışmalarda ortam pH'ı her iki metal iyonunun optimum adsorblandığı pH 2.0'ye ayarlanmıştır. Değişik derişimlerde Fe(III) iyonu içeren adsorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus*'a



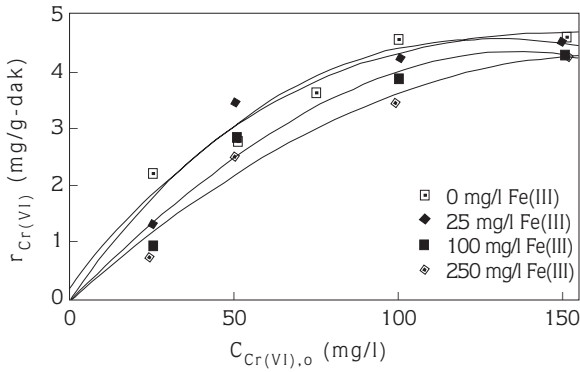
Şekil 3. Artan derişimlerde Fe(III) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Cr(VI) derişimleri ile değişimi ($\text{pH}=2.0$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_o=1.0\text{ g l}^{-1}$, $K.H.=150\text{ devir dak}^{-1}$).

başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Cr(VI) derişimi ile değişimi Şekil 3'de sunulmaktadır. Tek bileşenli sistemde olduğu gibi çok bileşenli sistemde de, adsorbsiyon hızlarının başlangıç metal iyon derişimi ile değişimi doygunluk kinetiğine uygun sağlamaktadır. Ortamdaki Fe(III) iyon derişiminin artışı adsorbsiyon hızlarını yavaşlatıcı etki yapmaktadır.

Tablo 1'de artan derişimlerde Cr(VI) ve sabit derişimlerde Fe(III) içeren biyosorbsiyon ortamlarında, birim *R. arrhizus* ağırlığı başına dengede adsorbe edilen Cr(VI) ve Fe(III) iyon miktarları, $q_{Cr,d}$, $q_{Fe,d}$, Cr(VI) ve Fe(III) iyonları için denge adsorbsiyon verimleri, $Y_{Cr,d}$, $Y_{Fe,d}$, birim *R. arrhizus* ağırlığı başına dengede adsorbe edilen toplam metal iyonu miktarları $q_{Me,td}$ ve toplam adsorbsiyon verimleri, $Y_{Me,td}$, tek bileşenli Cr(VI) sistemi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ortamda artan derişimlerde Fe(III) iyonlarının bulunmasının Cr(VI)'nın *R.arrhizus*'a adsorbsiyonu üzerindeki etkisi antagonistiktir. Bununla beraber toplam iyon derişimindeki artış toplam olarak daha fazla adsorbsiyona yol açmaktadır.

Tablo 1. Fe(III) iyonlarının, Cr(VI)'un *R. arrhizus* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri ($\text{pH}=2.0$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $X_o=1.0\text{ g l}^{-1}$, $K.H.=150\text{ devir dak}^{-1}$)

$C_{Cr,o}$ (mg l^{-1})	$C_{Fe,o}$ (mg l^{-1})	$q_{Cr,d}$ (mg g^{-1})	$q_{Fe,d}$ (mg g^{-1})	$Y_{Cr,d}$ %	$Y_{Fe,d}$ %	$q_{Me,td}$ (mg g^{-1})	$Y_{Me,td}$ %
24.8	0	16.6	0	66.9	0	16.6	66.9
44.1	0	25.0	0	56.7	0	25.0	56.7
75.0	0	36.3	0	48.4	0	36.3	48.7
105.9	0	44.2	0	41.7	0	44.2	41.7
125.0	0	48.1	0	38.5	0	48.1	38.5
150.0	0	53.4	0	35.6	0	53.4	35.6
26.8	10.0	17.2	5.6	64.2	56.0	22.8	62.0
48.2	10.1	27.0	5.1	56.0	50.5	32.1	55.1
78.1	10.0	36.5	5.0	46.7	50.0	41.5	47.1
103.5	10.0	41.0	4.5	39.6	45.0	45.5	40.1
124.8	10.0	44.1	3.3	35.3	33.0	47.4	35.2
149.7	10.1	45.2	2.9	30.2	28.7	48.1	30.1
24.8	23.5	14.1	12.1	56.8	51.5	26.2	54.2
54.4	25.0	24.2	10.3	44.5	41.2	34.5	43.4
74.9	24.8	29.0	9.5	38.7	38.3	38.5	38.6
99.9	24.8	32.9	9.5	32.9	38.3	42.4	34.0
129.1	25.4	40.6	8.4	31.4	33.1	49.0	31.7
149.8	25.4	43.0	8.4	28.7	33.1	51.4	29.3
25.4	45.2	12.4	18.5	48.8	27.4	30.9	43.8
52.2	49.0	18.6	17.0	35.6	34.7	35.6	35.2
78.1	49.7	24.5	14.6	31.4	29.4	39.1	30.6
102.1	51.9	28.0	13.1	27.4	25.2	41.1	26.7
124.8	49.8	32.0	11.1	25.6	22.3	43.1	24.7
149.8	49.7	35.3	9.7	23.6	19.5	45.0	22.6



Şekil 4. Artan derişimlerde Fe(III) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Cr(VI) derişimleri ile değişimi (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak⁻¹).

Şekil 4'de artan derişimlerde Fe(III) iyonları içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç derişimi ile değişimi, tek bileşenli sistemle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. *R. arrhizus* ile Cr(VI) adsorbsiyonunda olduğu gibi, adsorbsiyon hızlarının başlangıç Cr(VI) iyon derişimi ile değişimi doğunluk kinetiğine uyum sağlamaktadır. Tablo 2'den de görüldüğü gibi, ortamda Fe(III) iyonlarının bulunmasının Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e adsorbsiyonu üzerindeki genel etkisi antagonistiktir. İkili metal karışımlarındaki Cr(VI) iyon derişimi arttırıldıkça, *C. vulgaris*'in Cr(VI) iyonlarını adsorblama seçimliliği artar. Birim *C. vulgaris* ağırlığı başına adsorblanan toplam metal iyonu miktarı da artar. Bu pH değerinde, Fe(III) iyonları da, Cr(VI) iyonlarıyla kuvvetle yarışarak, mikroorganizmanın adsorbsiyonda etkin yüzey alanına tutunduklarından, etkin yüzey alanı daha verimli bir şekilde kullanılır.

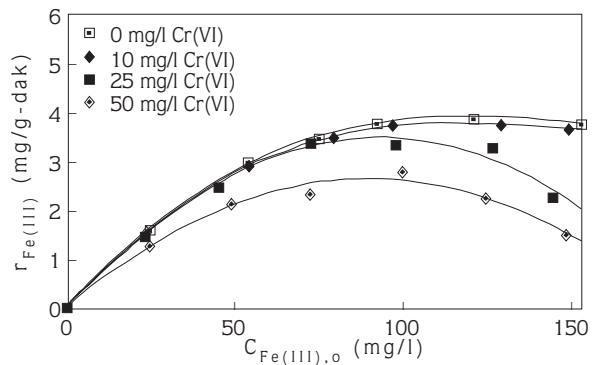
Cr(VI) ve Fe(III) içeren ikili metal karışımlarından, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Fe(III) iyonlarının adsorbsiyonu

Şekil 5'de artan derişimlerde Cr(VI) iyonu içeren adsorbsiyon ortamlarında, Fe(III) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Fe(III) derişimleri ile değişimi verilmektedir. Ortamda artan derişimlerde Cr(VI) iyonlarının bulunması Fe(III) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının yanısıra, denge gideriminde de tek bileşenli sisteme göre azalmaya yol açmaktadır (Tablo 3). Buna karşın toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları ve 50 mg l⁻¹ Cr(VI) içeren biyosorbsiyon ortamlarına dek toplam adsorbsiyon verimleri, tek bileşenli Fe(III) sistemlerine göre

daha yüksektir. Simultane adsorbsiyonda, ortamdaki toplam metal iyon derişimindeki artış, ile toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarlarındaki artış, Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının mikroorganizma yüzeyi üzerindeki kendileri için kısmen spesifik merkezlere bağlanmaları ile de açıklanabilir. Tablo 1 ile 3 karşılaştırılırsa, Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarını içeren ikili metal karışımlarında, Cr(VI) iyonlarının baskın çıktığı ve *R. arrhizus* tarafından seçimli olarak adsorblandığı görülür.

Tablo 2. Fe(III) iyonlarının, Cr(VI)'un *C. vulgaris* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak⁻¹)

$C_{Cr,o}$ (mg l ⁻¹)	$C_{Fe,o}$ (mg l ⁻¹)	$q_{Cr,d}$ (mg g ⁻¹)	$q_{Fe,d}$ (mg g ⁻¹)	$Y_{Cr,d}$ %	$Y_{Fe,d}$ %	$q_{Me,td}$ (mg g ⁻¹)	$Y_{Me,td}$ %
25.2	0	12.5	0	49.7	0	12.5	49.7
51.0	0	15.8	0	31.0	0	15.8	31.0
74.9	0	20.7	0	27.7	0	20.7	27.7
99.8	0	25.6	0	25.6	0	25.6	25.6
150.9	0	26.3	0	17.5	0	26.3	17.5
249.2	0	27.1	0	10.8	0	27.1	10.8
25.2	25.0	7.5	8.0	29.8	32.0	15.5	30.9
49.9	27.5	19.1	6.2	38.3	22.5	25.3	32.7
100.3	22.5	24.0	5.1	23.9	22.6	29.1	23.7
149.6	27.5	26.3	4.2	17.6	15.3	30.5	17.2
24.7	47.5	7.5	9.0	30.3	18.9	16.5	22.8
49.5	50.0	18.5	8.3	37.4	16.6	26.8	26.9
99.8	47.5	23.5	7.3	23.5	15.4	30.8	20.9
150.2	52.5	26.2	6.0	17.4	11.4	32.2	15.9
24.3	252.5	4.5	18.0	18.5	7.1	22.5	8.1
50.1	250.0	14.1	15.0	28.1	6.0	29.1	9.7
99.2	247.5	18.4	13.5	18.5	5.4	31.9	9.2
151.3	252.5	24.4	8.4	16.1	3.2	32.8	8.1



Şekil 5. Artan derişimlerde Cr(VI) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Fe(III) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Fe(III) derişimleri ile değişimi (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak⁻¹).

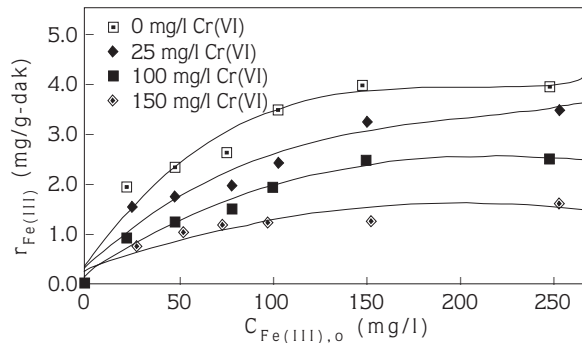
Tablo 3. Cr(VI) iyonlarının, Fe(III)'ün *R. arrhizus* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹)

C _{Fe,o} (mg l ⁻¹)	C _{Cr,o} (mg l ⁻¹)	q _{Fe,d} (mg g ⁻¹)	q _{Cr,d} (mg g ⁻¹)	Y _{Fe,d} %	Y _{Cr,d} %	q _{Me,td} (mg g ⁻¹)	Y _{Me,td} %
25.0	0	14.5	0	58.0	0	14.5	58.0
53.6	0	23.0	0	42.9	0	23.0	42.9
74.9	0	26.0	0	34.7	0	26.0	34.7
91.9	0	28.0	0	30.5	0	28.0	30.5
121.0	0	30.0	0	24.8	0	30.0	24.8
152.9	0	32.3	0	21.1	0	32.3	21.1
23.5	10.2	13.7	8.0	58.3	78.4	21.7	64.4
54.2	9.7	23.9	8.0	44.1	82.5	31.9	49.9
79.1	9.9	26.5	8.2	33.5	82.8	34.7	39.0
97.1	9.8	29.1	8.4	30.0	85.7	37.5	35.1
128.8	10.2	30.0	8.4	23.3	82.3	38.4	27.6
149.1	10.0	31.1	7.8	20.9	78.0	38.9	24.4
23.5	24.8	12.1	14.1	51.5	56.8	26.2	54.2
45.2	25.4	18.5	12.4	40.9	48.8	30.9	43.8
72.4	25.6	23.1	13.4	31.9	52.3	36.5	37.2
97.7	25.7	25.9	14.5	26.5	56.4	40.4	32.7
126.7	26.3	27.2	13.7	21.5	52.1	40.9	26.7
144.8	24.5	28.7	14.3	19.8	58.4	43.0	25.4
25.0	54.4	10.3	24.2	41.2	44.5	34.5	43.4
49.0	52.2	17.0	18.6	34.7	35.6	35.6	35.2
72.3	49.1	19.6	15.4	27.1	31.4	35.0	28.8
99.8	49.5	22.5	14.0	22.5	28.3	36.5	24.4
124.6	52.0	24.4	12.3	19.6	23.6	36.7	20.8
148.9	51.1	25.9	10.3	17.4	20.2	36.2	18.1

Tablo 4. Cr(VI) iyonlarının, Fe(III)'ün *C. vulgaris* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹)

C _{Fe,o} (mg l ⁻¹)	C _{Cr,o} (mg l ⁻¹)	q _{Fe,d} (mg g ⁻¹)	q _{Cr,d} (mg g ⁻¹)	Y _{Fe,d} %	Y _{Cr,d} %	q _{Me,td} (mg g ⁻¹)	Y _{Me,td} %
22.5	0	10.0	0	44.4	0	10.0	44.4
47.5	0	12.4	0	26.1	0	12.4	26.1
75.0	0	14.7	0	19.6	0	14.7	19.6
102.5	0	18.2	0	17.7	0	18.2	17.7
147.5	0	21.1	0	14.3	0	21.1	14.3
247.5	0	21.2	0	8.5	0	21.2	8.5
25.0	25.2	8.0	7.5	32.0	29.8	15.5	30.9
47.5	24.7	9.0	7.5	18.9	30.3	16.5	22.8
77.5	24.9	10.3	6.5	13.3	26.0	16.8	16.4
102.5	25.4	13.0	5.5	12.7	21.6	18.5	14.5
150.0	24.5	17.0	5.0	11.3	20.4	22.0	12.6
252.5	24.3	18.0	4.5	7.1	18.5	22.5	8.1
27.5	49.9	6.2	19.1	22.5	38.3	25.3	32.7
50.0	49.5	8.3	18.5	16.6	37.4	26.8	26.9
75.0	50.6	10.4	16.5	13.9	32.6	26.9	21.4
97.5	50.3	11.4	15.6	11.7	30.9	27.0	18.3
147.5	49.7	14.1	15.0	9.6	30.2	29.1	14.7
250.0	50.1	15.0	14.1	6.0	28.1	29.1	9.7
27.5	149.6	4.2	26.3	15.3	17.6	30.5	17.2
52.5	150.2	6.0	26.2	11.4	17.4	32.2	15.9
72.5	149.1	6.5	26.1	8.9	17.5	32.6	14.7
97.5	150.7	7.2	25.5	7.4	16.9	32.7	13.2
152.5	148.5	7.5	25.3	4.9	17.0	32.8	10.9
252.5	151.3	8.4	24.4	3.2	16.1	32.8	8.1

Şekil 6'da artan derişimlerde Cr(VI) iyonları içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Fe(III) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, Fe(III) iyonlarının başlangıç derişimi ile değişimi, tek bileşenli sistemle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Ortamda Cr(VI) iyonlarının bulunması Fe(III) iyonlarının *C. vulgaris*'e adsorbsiyon hızlarında ve denge gideriminde belirgin bir düşmeye yol açmaktadır (Tablo 4). Ortamdaki Cr(VI) iyonlarının bulunması Fe(III) iyonlarının *C. vulgaris*'e adsorbsiyon hızlarında ve denge gideriminde belirgin bir düşmeye yol açmaktadır (Tablo 4). Ortamdaki Cr(VI) iyon derişimindeki artış ile toplam adsorbe edilen metali iyonu miktarları ve denge adsorbsiyon verimliliklerindeki artış, Cr(VI) iyonlarının yarışmalı biyosorbsiyon ortamında, Fe(III) iyonlarına göre *C. vulgaris*'e seçimli olarak adsorblendiğini göstermektedir. Şekil 4 ve 6, Tablo 2 ve 4 karşılaştırıldığında, Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e adsorbsiyonunun, hem başlangıç adsorbsiyon hızları hem de denge giderimleri açısından, ortamda artan derişimlerde Fe(III) iyonlarının bulunmasından daha az etkilendiği görülmektedir. Bu davranış, çok bileşenli sistemlerde, mikroorganizmaların yükü daha büyük olan metal iyonuna karşı, adsorbsiyon seçiciliği göstermesi ile de açıklanabilir.



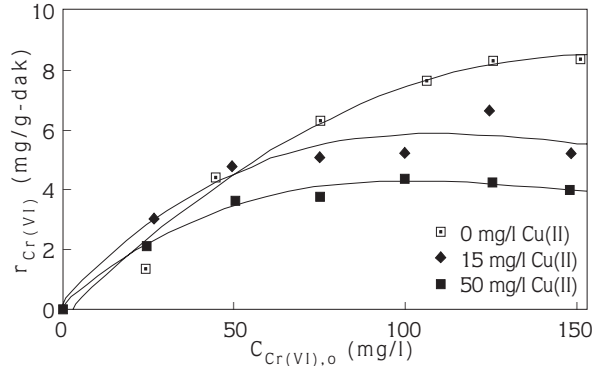
Şekil 6. Artan derişimlerde Cr(VI) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Fe(III) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Fe(III) derişimleri ile değişimi (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹).

Cr(VI) ve Cu(II) içeren ikili metal karışımlarından, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Cr(VI) iyonlarının adsorbsiyonu

Cr(VI) ve Cu(II) ikili karışımlarının derişimce değişik kombinasyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e adsorbsiyonu iki farklı pH'da incelenmiştir. Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarını içeren ikili metal iyonu karışımlarında, her iki metal iyonu için optimum adsorbsiyon pH'larının farklı olması, pH 4.0'de Cu(II) ve pH 2.0'de Cr(VI) iyonlarının adsorbsiyonu için kısmi seçimlilik sağlar. Bu paralelde Cr(VI) iyonlarının adsorbsiyonu için seçimlilik sağlamak üzere adsorbsiyon ortamlarının başlangıç pH'ı 2.0 de sabit tutuldu. Ortamda artan derişimlerde Cu(II) iyonlarının bulunması Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarında düşmeye neden olmaktadır (Şekil 7). Tablo 5'de ise pH 2.0'de adsorbsiyonu düşük olmakla beraber *R. arrhizus*'un denge adsorbsiyon kapasitesinin bir kısmının Cu(II) iyonları tarafından kullanıldığı ve Cu(II) iyonlarının Cr(VI) adsorbsiyonu üzerindeki etkisinin antogonistik olduğu görülmektedir. Bununla beraber toplam metal iyonu derişimindeki artış, özellikle her iki metal iyonunun daha düşük derişimlerde kombinasyonlarını içeren ikili metal karışımlarında, birim *R. arrhizus* ağırlığı başına adsorbe edilen Cr(VI) miktarları ve toplam metal iyonu miktarlarının tek bileşenli Cr(VI) sistemlerine göre biraz daha büyük olmasına yol açmaktadır.

Tablo 5. Cu(II) iyonlarının, Cr(VI)'un *R. arrhizus* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak^{-1})

$C_{Cr,o}$ (mg l^{-1})	$C_{Cu,o}$ (mg l^{-1})	$q_{Cr,d}$ (mg g^{-1})	$q_{Cu,d}$ (mg g^{-1})	$Y_{Cr,d}$ %	$Y_{Cu,d}$ %	$q_{Me,td}$ (mg g^{-1})	$Y_{Me,td}$ %
24.8	0	16.6	0	66.9	0	16.6	66.9
44.1	0	25.0	0	56.7	0	25.0	56.7
75.0	0	36.3	0	48.4	0	36.3	48.7
105.9	0	44.2	0	41.7	0	44.2	41.7
125.0	0	48.1	0	38.5	0	48.1	38.5
150.0	0	53.4	0	35.6	0	53.4	35.6
26.5	14.8	19.0	4.2	71.7	28.4	23.2	56.2
49.1	14.9	23.9	3.5	48.7	23.5	27.4	42.8
74.8	14.9	32.1	3.3	42.9	22.1	35.4	39.5
99.6	15.0	34.5	3.2	34.6	21.3	37.7	32.9
123.7	15.1	36.7	2.5	29.7	16.6	39.2	28.2
147.6	15.0	49.1	2.0	33.3	13.3	51.1	31.4
24.8	48.6	18.0	6.0	72.6	12.3	24.0	32.7
49.8	49.6	23.0	5.9	46.2	11.9	28.9	29.1
74.7	49.8	31.5	5.7	42.2	11.4	37.2	29.9
99.5	50.3	35.0	5.5	35.2	10.9	40.5	27.0
124.8	50.4	36.9	4.1	29.6	8.1	41.0	23.4
149.8	50.2	42.5	3.4	28.4	6.8	45.9	22.9

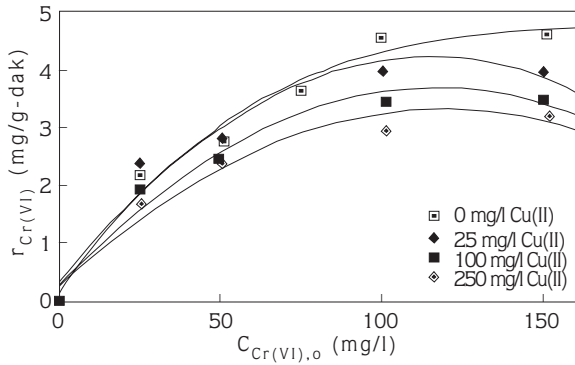


Şekil 7. Artan derişimlerde Cu(II) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Cr(VI) derişimleri ile değişimi (pH=2.0, T=25°C, 154, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak^{-1}).

Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, ortamda artan derişimlerde Cu(II) iyonlarının bulunması ile tek bileşenli sisteme göre azaldığı Şekil 8'de görülmektedir. Her iki metal iyonunu düşük derişimlerde içeren ikili metal karışımlarında, birim mikro-organizma ağırlığı başına dengede adsorbe edilen toplam metal iyonu miktarları daha yüksek olsa da, ortamda Cu(II) iyonlarının bulunmasının Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e adsorbsiyonu üzerindeki etkisi antogonistiktir (Tablo 6).

Tablo 6. Cu(II) iyonlarının, Cr(VI)'un *C. vulgaris* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=2.0, T=25°C, $X_0=1.0 \text{ g l}^{-1}$, K.H.=150 devir dak^{-1})

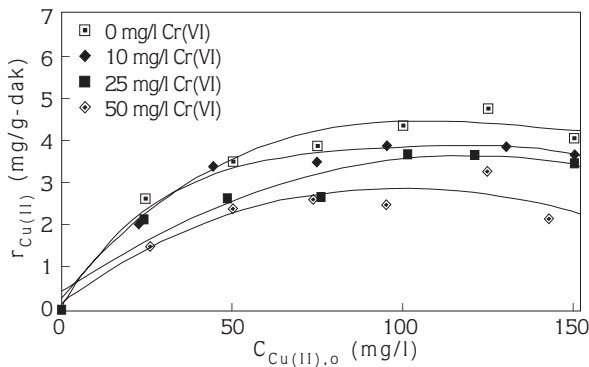
$C_{Cr,o}$ (mg l^{-1})	$C_{Cu,o}$ (mg l^{-1})	$q_{Cr,d}$ (mg g^{-1})	$q_{Cu,d}$ (mg g^{-1})	$Y_{Cr,d}$ %	$Y_{Cu,d}$ %	$q_{Me,td}$ (mg g^{-1})	$Y_{Me,td}$ %
25.2	0	12.5	0	49.7	0	12.5	49.7
51.0	0	15.8	0	31.0	0	15.8	31.0
74.9	0	20.7	0	27.7	0	20.7	27.7
99.8	0	25.6	0	25.6	0	25.6	25.6
150.9	0	26.3	0	17.5	0	26.3	17.5
249.2	0	27.1	0	10.8	0	27.1	10.8
25.1	25.0	12.2	2.9	48.6	11.6	15.1	30.1
50.3	25.0	15.0	1.8	29.8	7.2	16.8	22.3
100.3	24.9	22.5	1.7	22.4	6.8	24.2	19.3
150.2	25.0	22.5	1.5	14.9	6.0	24.0	13.7
24.8	49.8	11.4	3.0	45.8	6.2	14.4	19.3
49.9	48.9	14.5	2.5	29.1	5.1	17.0	17.2
99.9	49.8	20.5	2.2	20.5	4.4	22.7	15.2
149.9	50.1	20.6	2.0	13.7	4.0	22.6	11.3
25.3	249.9	9.5	8.1	37.5	3.2	17.6	6.4
50.3	251.1	12.9	6.2	25.6	2.5	19.1	6.3
101.5	250.1	16.5	4.5	16.2	1.8	21.0	5.9
151.8	249.1	17.7	4.3	11.5	1.7	22.0	5.4



Şekil 8. Artan derişimlerde Cu(II) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cr(VI) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorpsiyon hızlarının, başlangıç Cr(VI) derişimleri ile değişimi (pH=2.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹).

Cr(VI) ve Cu(II) içeren ikili metal karışımlarından, *R. arrhizus* ve *C. vulgaris* ile Cu(II) iyonlarının adsorbsiyonu

Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarını içeren ikili metal karışımlarından, Cu(II) iyonlarının seçimli olarak adsorblanması için pH, Cu(II) iyonlarının maksimum adsorblandığı 4.0'de sabit tutulmuştur. Ortamdaki Cr(VI) iyon derişiminin artışının yanısıra, doyunluk Cu(II) derişiminin üzerindeki Cu(II) derişimleri de, Cu(II) iyonlarının *R. arrhizus*'a adsorpsiyon hızlarını yavaşlatıcı etki yapmaktadır (Şekil 9). Çok bileşenli sistemde birim *R. arrhizus* ağırlığı başına dengede adsorbe edilen toplam metal iyonu miktarı artmaktadır. Bunun yanısıra 10 mg l⁻¹ sabit derişimde Cr(VI) iyonları içeren ikili metal karışımlarında, toplam denge adsorpsiyon verimlilikleride tek bileşenli sisteme göre daha yüksektir (Tablo 7). Bu pH değerinde adsorbsiyonu pH 2.0'ye göre daha düşük



Şekil 9. Artan derişimlerde Cr(VI) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cu(II) iyonlarının *R. arrhizus*'a başlangıç adsorpsiyon hızlarının, başlangıç Cu(II) derişimleri ile değişimi (pH=4.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹).

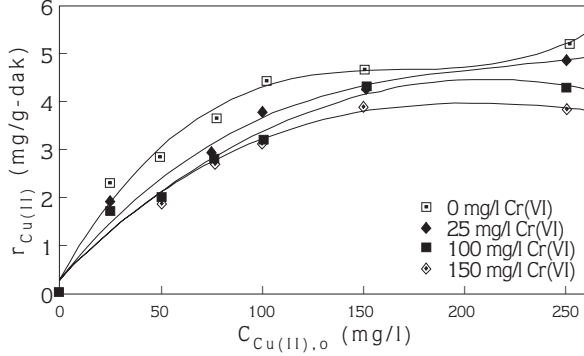
olmakla beraber Cr(VI) iyonları, Cu(II) iyonları ile yarışmakta ve *R. arrhizus*'un Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin bir kısmını kullanmaktadır. Bunun yanısıra toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları ve toplam adsorpsiyon verimliliklerindeki, tek bileşenli sisteme göre artış, metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyi üzerinde kendileri için kısmen spesifik olan bağlanma merkezlerine tutunmaları ile de açıklanabilir.

Tablo 7. Cr(VI) iyonlarının, Cu(II)'in *R. arrhizus* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=4.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹)

C _{Cu,o} (mg l ⁻¹)	C _{Cr,o} (mg l ⁻¹)	q _{Cu,d} (mg g ⁻¹)	q _{Cr,d} (mg g ⁻¹)	Y _{Cu,d} %	Y _{Cr,d} %	q _{Me,td} (mg g ⁻¹)	Y _{Me,td} %
24.9	0	14.9	0	59.8	0	14.9	59.8
50.0	0	19.1	0	38.2	0	19.1	38.2
74.9	0	20.9	0	27.9	0	20.9	27.9
99.0	0	22.9	0	23.1	0	22.9	23.1
124.8	0	25.9	0	20.7	0	25.9	20.7
150.0	0	27.9	0	18.6	0	27.9	18.6
22.7	9.9	13.1	7.9	57.7	79.8	21.0	64.4
44.3	10.1	17.5	7.9	39.5	78.2	25.4	46.7
75.0	10.0	19.6	7.6	26.1	76.0	27.2	32.0
95.4	10.1	20.9	7.6	21.9	75.2	28.5	27.0
130.2	10.1	25.3	7.4	19.4	73.3	32.7	23.3
150.0	10.1	26.7	6.9	17.8	68.3	33.6	21.0
24.3	24.5	11.1	9.8	45.7	40.0	20.9	42.8
48.6	25.0	15.4	9.1	31.7	36.4	24.5	33.3
76.3	25.0	17.5	8.6	22.9	34.4	26.1	25.8
101.7	25.4	19.7	8.1	19.4	31.9	27.8	21.9
121.2	25.0	23.9	6.3	19.7	25.2	30.2	20.7
150.0	25.3	25.0	4.8	16.7	19.0	29.8	17.0
26.1	49.8	10.7	14.7	41.0	29.5	25.4	33.5
50.0	50.0	15.7	13.4	31.4	26.8	29.1	29.1
73.8	50.0	17.0	13.2	23.0	26.4	30.2	24.4
95.4	50.0	19.5	12.4	20.4	24.8	31.9	21.9
125.0	50.8	23.6	12.1	18.9	23.8	35.7	20.3
143.1	50.1	22.1	10.6	15.4	21.2	32.7	16.9

Cu(II) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorpsiyon hızlarının başlangıç Cu(II) derişimi ile değişimi doyunluk kinetiğine uyum sağlamakta, başlangıç Cu(II) adsorpsiyon hızları artan Cr(VI) derişimleri ile azalmaktadır (Şekil 10). Tablo 8'de ise birim *C. vulgaris* ağırlığı başına dengede adsorbe edilen toplam metal iyonu miktarlarının, tek bileşenli Cu(II) sistemine göre arttığı görülmektedir. Asıl dikkat edilmesi gerekli nokta ise ortamdaki sabit Cr(VI) iyon derişimindeki artış ile de toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarının artması-

dır. Buna göre Cr(VI) iyonlarının, Cu(II) iyonlarının optimum adsorblandığı pH 4.0'de de, Cu(II) iyonlarıyla kuvvetle yarışması *C. vulgaris*'in toplam metal adsorbsiyon kapasitesini arttırmaktadır.



Şekil 10. Artan derişimlerde Cr(VI) iyonu içeren biyosorbsiyon ortamlarında, Cu(II) iyonlarının *C. vulgaris*'e başlangıç adsorbsiyon hızlarının, başlangıç Cu(II) derişimleri ile değişimi (pH=4.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹).

Tablo 8. Cr(VI) iyonlarının, Cu(II)'in *C. vulgaris* üzerine biyosorbsiyonuna etkileri (pH=4.0, T=25°C, X₀=1.0 g l⁻¹, K.H.=150 devir dak⁻¹)

C _{Cu,o} (mg l ⁻¹)	C _{Cr,o} (mg l ⁻¹)	q _{Cu,d} (mg g ⁻¹)	q _{Cr,d} (mg g ⁻¹)	Y _{Cu,d} %	Y _{Cr,d} %	q _{Me,td} (mg g ⁻¹)	Y _{Me,td} %
25.1	0	12.0	0	47.8	0	12.0	47.8
49.8	0	14.7	0	29.5	0	14.7	29.5
76.8	0	19.6	0	25.5	0	19.6	25.5
101.8	0	23.2	0	22.8	0	23.2	22.8
150.9	0	24.9	0	16.5	0	24.9	16.5
251.5	0	28.0	0	11.1	0	28.0	11.1
25.0	24.1	10.0	4.5	40.1	18.7	14.5	29.6
50.1	26.0	11.0	4.3	21.9	16.5	14.3	20.1
74.9	25.1	15.5	4.2	20.7	16.7	19.7	19.7
100.0	26.0	20.2	4.1	20.2	15.8	24.3	19.3
151.2	24.9	23.5	4.1	15.5	16.4	27.6	15.7
250.1	24.8	25.5	4.0	10.2	16.1	29.3	10.7
25.1	51.1	10.0	7.3	39.8	14.3	17.3	22.7
50.2	49.9	10.5	7.2	20.9	14.4	17.7	17.7
74.9	49.9	15.0	7.2	20.0	14.4	22.2	17.8
99.9	49.2	19.0	7.0	19.0	14.2	26.0	17.4
150.2	51.3	23.0	6.8	15.3	13.2	29.8	14.4
249.9	52.0	24.0	6.5	9.6	12.5	30.5	10.1
25.0	150.3	9.0	9.5	36.0	6.3	18.5	10.5
50.0	149.9	9.5	9.2	19.0	6.1	18.7	9.3
76.0	151.0	14.0	9.1	18.4	6.0	23.1	10.2
99.9	150.5	16.5	8.5	16.5	5.6	25.0	9.9
150.2	149.9	21.5	8.1	14.3	5.4	29.6	9.8
250.0	150.2	21.0	8.0	8.8	5.3	29.0	7.2

Sonuçlar

- Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e optimum adsorbsiyon pH'ları 2.0'dir. Mikroorganizmalarla ağır metal iyonlarının adsorbsiyonu prosesinde, optimum adsorbsiyon pH'ı mikroorganizma türünden ziyade metal iyonları için spesifiktir. Fe(III) ve Cr(VI) iyonlarının optimum adsorbsiyon pH'ı aynı olduğundan, ortam pH'ını değiştirmek suretiyle istenen metalin seçimli olarak ayrılması mümkün değildir.

-Ortamda artan derişimlerde, Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının birlikte varlığının, hem Fe(III) hem de Cr(VI) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*'e adsorbsiyonu üzerindeki etkisi antogonistiktir.

- Bununla birlikte, çok bileşenli sistemlerde, birim mikroorganizma ağırlığı başına toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları ve toplam adsorbsiyon verimlerinin, tek bileşenli metal sistemlerine göre daha büyük olduğu durumlarda, mikroorganizmaların adsorbsiyon yüzey alanlarının daha verimli bir biçimde kullanıldığı söylenebilir.

- Fe(III)-Cr(VI) ikili karışımlarından, yükü daha büyük olan, Cr(VI) iyonları hem *R. arrhizus* hem de *C. vulgaris* tarafından seçimli olarak adsorblanmaktadır. Karışımlar içinde Cr(VI) iyonlarının derişimi yükseltildikçe mikroorganizmaların Cr(VI) iyonları için gösterdiği seçimlilik artmaktadır.

- Fe (III) veya Cr(VI) iyonlarının biyosorbsiyon ortamında birarada bulunması *R. arrhizus*'un Fe(III) ve Cr (VI) iyonlarını biyosorbsiyonu üzerinde *C. vulgaris*'e göre daha büyük bir inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Buna rağmen iki bileşenli sistemde ortamdaki diğer metal iyonunun derişimi 50 mg l⁻¹'ye kadar arttırıldığında, Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının *R. arrhizus* ile denge giderimi *C. vulgaris*'den daha büyüktür.

- Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının optimum adsorbsiyon pH'larının farklı olması, ikili karışımlarından, Cr(VI) iyonlarının pH 2.0'de, Cu(II) iyonlarının ise pH 4.0'de ayrılması için kısmi bir seçimlilik sağlamaktadır. Ortamda Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının birlikte bulunmasının, diğer iyonun adsorbsiyonu üzerindeki etkisi antogonistiktir. Bununla beraber Cu(II) iyonlarının optimum adsorbsiyon pH'ı 4.0'de, Cr(VI) iyonları Cu(II) iyonları ile yarışarak, mikroorganizmaların adsorbif merkezlerine adsorblanmakta, tek bileşenli Cu(II) sistemine göre birim mikroorganizma ağırlığı başına toplam adsorbe edilen metal iyonu miktarları artmaktadır. *C. vulgaris* ile daha yüksek toplam metal derişimlerine çıkılabilmekle beraber, her ik mikroorganizma türü ile de taranan derişim aralıkları endüstriyel atıksuların ağır

metal iyonlarını içerdikleri, derişim aralıklarına uygun ve genellikle daha yüksektir. Bununla beraber çok

ekstrem kirlilik içeren atıksuların seyreltikten sonra her iki mikroorganizma türüyle de arıtımı mümkündür.

Kaynaklar

Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., "The Biosorption of Copper(II) by *C.vulgaris* and *Z. ramigera*", *Environ. Technol.*, 13, 579-86, 1992.

Avery, S.V. and Tobin, J.M., "Mechanism of Adsorption of Hard and Soft Metal Ions to *Saccharomyces cerevisiae* Influence of Hard and Soft Anions", *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 2851-6, 1993.

Bhide, J.V., Dhakephalkar, P.K. and Paknikar, K.M., "Microbiological Process for the Removal of Cr(VI) From Chromate-Bearing Cooling Tower Effluent", *Biotech. Lett.*, 18, 667-72, 1996.

Brady, D., Stoll, A. and Duncan, J.R., "Biosorption of Heavy Metal Cations by Non-viable Yeast Biomass", *Environ. Technol.*, 15, 429-38, 1994.

El-Nady, F.E. and Atta, M.M., "Toxicity and Bioaccumulation of Heavy Metals to Some Marine Biota from the Egyptian Coastal Waters", *J. Environ. Sci. Health*, A31, 1529-45, 1996.

Hu, M. Z.-C., Norman, J.M., Faison, B.D. and Reeves, M.E., "Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* Strain CSU: Characterization and Comparison Studies", *Biotech. and Bioeng.*, 51, 237-47, 1996.

Leborans, G.F. and Novillo, A., "Toxicity and Bioaccumulation of Cadmium *Olisthodiscus luteus*(Raphidophyceae)" *Wat. Res.* 30, 57-62, 1996.

Norberg, A.B. and Persson, H., "Accumulation of Heavy Metal Ions by *Zoogloea ramigera*", *Biotech. and Bioeng.*, 26, 239-46, 1984.

Pascucci, P.R., "Simultaneous Multielement Study of the Binding of Metals in Solution by an Algal Biomass, *Chlorella vulgaris*". *Anal. Lett.*, 26, 445-55, 1993.

Pascucci, P.R. and Sneddon J., "A Simultaneous Multielement Flame Atomic Absorption Study for the Removal of Lead, Zinc and Copper by an Algal Biomass", *J. Environ. Sci. Health*, 28, 1483-93, 1993.

Patterson, J.W., *Waste Water Treatment*, Science Publishers, USA, 1977.

Sağ, Y. and Kutsal, T., "Biosorption of Heavy Metals by *Zoogloea ramigera*: Use of Adsorption Isotherms and a Comparison of Biosorption Characteristics", *Chem. Eng. J. Bioch. Eng.*, 60, 181-8, 1995.

Sağ, Y., Özer, D. and Kutsal, T., "A Comparative Study of the Biosorption of Lead(II) Ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*", *Process Biochem.*, 30, 169-74, 1995.

Sandell, E.B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., Interscience Publisher, U.S.A., 1961.

Snell, F.D. and Snell, C.T., *Colorimetric Methods of Analysis*, 3rd ed., D. Van Nostrand Company, U.S.A., 1959.

Ting, Y.P., Lawson, F., and Prince, I.G., "Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*: Part 1. Individual Ion Species", *Biotech. and Bioeng.*, 34, 990-9, 1989.

Ting, Y.P., Lawson, F. and Prince, I.G., "Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*: II. multi-ion situation", *Biotech. and Bioeng.*, 37, 445-55, 1991.

Tsezos, M. and Volesky, B., "Biosorption of Uranium and Thorium", *Biotech. and Bioeng.*, 23, 583-604, 1981.

Wehrheim, B. and Wetttern, M., "Biosorption of Cadmium, Copper and Lead by Isolated Mother Cell Walls and Whole Cells of *Chlorella fusca*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 41, 425-28, 1994.

Wilde, E.W. and Benemann, J.R., "Bioremoval of Heavy Metals by the Use of *Hicroalgae*", *Biotech. Adv.*, 11, 781-812, 1993.