



Derleme Makalesi / Review Paper

REMOVAL OF Cu (II), Ni (II), Cd (II) AND Cr (VI) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BIOSORPTION PROCESSES

Seda ASLAN*, **Zehra BOZKURT**, **Ayça N. TEKELİ**

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmit-KOCAELİ

Geliş/Received: 15.03.2006 Kabul/Accepted: 01.06.2007

ABSTRACT

Due to the disadvantages of heavy metal removal from aqueous systems by conventional methods, alternative new methods have been investigated lately. Biosorption is one of these new methods. In this method, metal ions are transported into cell structure, and removal is ensured by several mechanisms that occurred between living or non-living microorganisms and metal ions. The metal removal, the use of non-living microorganism is preferred to living ones since they don't require continuous supply of nutrients and they can be easily implemented. Biosorption has been proved to be an effective and low-cost method of metal removal from even very dilute aqueous solutions.

In this review, removal capacities of microbial biomass such as algae, fungi, yeast and bacteria are investigated for several heavy metals including Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI). Environmental factors, which have effect on biosorption capacity such as pH, temperature and pretreatment of biosorbent are evaluated. Isotherms used in mathematical expressions of biosorption process are also summarized.

Keywords: Heavy metal, microorganism, biosorption process..

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN BİYOSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

Sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemlerin bazı dezavantajlarından dolayı; son yıllarda alternatif yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Bu yeni yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemde canlı veya ölü mikroorganizmalar ile metal iyonları arasında gerçekleşen çeşitli mekanizmalar sonucunda metal iyonu mikroorganizma bünyesine alınarak giderim sağlanmaktadır. Ölü mikroorganizmalar; sürekli bir nütrient ihtiyacı olmaması ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle daha çok kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon yöntemi ekonomik oluşu ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile verimli metal giderebilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir.

Bu çalışmada, toksik ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemiyle giderilmesinde kullanılan alg, mantar, maya, bakteri v.b. çeşitli mikrobiyal biyokütelerin giderim kapasiteleri; Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) ağır metalleri için incelendi. Ağır metallerin biyosorpsiyonu üzerine etkili olan çevresel faktörlerden; pH ve sıcaklık ile biyosorbentlere uygulanan ön işlemler gibi parametrelerin giderim kapasitesine etkisi, literatür taraması yapılarak değerlendirildi. Biyosorpsiyon prosesinin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan izotermeler özetlendi.

Anahtar Sözcükler: Ağır metal, mikroorganizma, biyosorpsiyon prosesi.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: sedaaslan@kou.edu.tr, tel: (262) 335 11 48 / 2104

1. GİRİŞ

Ağır metaller genellikle metal kaplama endüstrisi, otomobil endüstrisi, elektriksel ve elektronik materyallerin üretilmesi ve kullanılması, boru, silah ve lastik endüstrilerinde kullanılır. Diğer kirleticilerle karşılaştırıldığında metallerin daha önemli olması bu maddelerin sulu ortamda biyolojik olarak ayrışmamasından kaynaklanır [1,2]. Ağır metaller besin zincirine girerek canlı dokularda birikebilmektedir. Bu durum besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmalarına neden olmaktadır [3].

Hemen hemen bütün metaller; su içinde yaşayan organizmaların yanı sıra, maruziyet seviyesi yeterince yüksekse insanlar için de toksik etki gösterirler. Bu nedenle insan sağlığı ve su ekosistemleri üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı metal iyonları çeşitli yöntemlerle su ve atık sularından giderilmelidir [1].

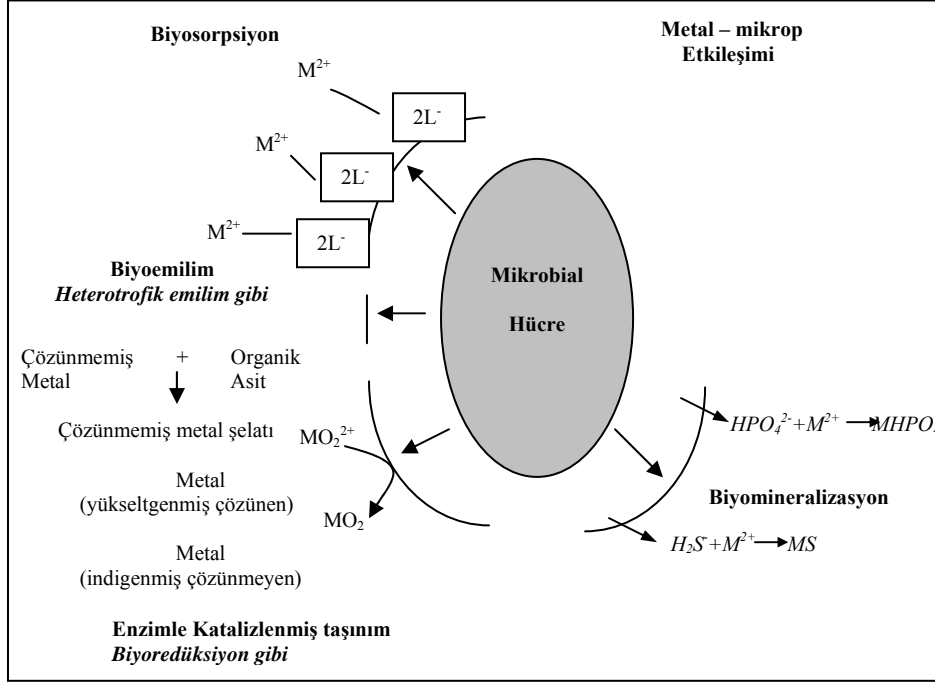
Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir [4,5]. Bu geleneksel metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Bunun dışında bu tekniklerin; pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturması gibi dezavantajları vardır [6,4].

Yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Su ve atıksulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütlelerin kullanılması var olan metotlara, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sularındaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler [7,8]. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik suların bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir [9].

Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak; bakteri, alg, mantar, maya türleri gibi çok çeşitli türler kullanılabilir [10,11]. Bu türler biyosorpsiyon işleminde ölü veya canlı olarak kullanılabilir. Canlı biyokütleye nazaran ölü biyokütle kullanılmasının bazı avantajları vardır. Ölü hücreler; uzun süre oda sıcaklığında saklanabilirler, metal toksisitesinden etkilenmezler ve nutriente ihtiyaç duymazlar. Bunların dışında biyokütlenin fiziksel veya kimyasal işlemlerle öldürülmesi ve bazı ön işlemlere tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini artırabilir [12].

Biyosorpsiyon veya biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. Hücre yüzeyinde gerçekleşen giderim olayının mekanizması hücre metabolizmasından bağımsızdır. Bu prosesin giderim mekanizmaları metal ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanır [13]. Biyosorpsiyon işlemi; metabolizmadan bağımsız pasif birleşme (topaklaşma) proseslerinin ve fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleştirme, şelat oluşumu ve mikroçökelme proseslerinin birleştirilmiş bir yöntemi olarak düşünülebilir [12,14]. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Ayrıca metal iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları bu gruplar ile fiziksel ve/veya kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler [12,15]. Şekil 1'de metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Sıcaklık, iyonik kuvvetler, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu, pH, tampon tipi, diğer kimyasallar, biyosorbentlere uygulanan ön işlemler, biyosorbent kültürünün yaşı ve diğer kimyasal ve fiziksel faktörler biyosorpsiyon işlemini etkiler [16,17,8].

Bu çalışmada; Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) ağır metallerinin biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiştir.



Şekil 1. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları [18]

2. BİYOSORPSİYON KİNETİĞİ

Biyosorpsiyon olayının kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak, organizma yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimini içerir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşir. Bu basamağa pasif giderim denir. Metal alımında ikinci basamağa ise aktif giderim denir. Bu basamak; metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır [19].

Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi biyosorpsiyon olayını ifade eden hız denklemleridir. Biyosorpsiyon sırasında hız denklemi, biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı (q_d) ve çözültide adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı (C_d) arasında kurulur.

Biyosorpsiyon dengesi, su ve atıksu arıtma uygulamaları verilerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılabilen Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilir.

Langmuir denklemi, biyokütle yüzeyinin tekli tabaka halinde kaplanması durumunda geçerlidir. Bu denklem aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$q_d = (Q^0 \cdot b \cdot C_d) / (1 + b \cdot C_d) \quad (1)$$

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

Burada;

- q_d : Biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı,
 C_d : Çözeltilde adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı,
 Q^0 : Adsorblayıcı yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması durumunda biyokütlenin birim miktarı için gerekli maksimum metal iyonu miktarı,
 b : Adsorbsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit.

Freundlich denklemi ise heterojen bir yüzey üzerindeki adsorpsiyonu temel alır. Bu denklem aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (2)$$

Burada ;

- K_F : Biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi,
 n : Adsorpsiyon şiddeti (kapasitesi) üzerine derişimin etkisi.

Freundlich izotermi çok yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, Langmuir modelinin aksine tekli tabaka adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermez.

Langmuir ve Freundlich denklemlerindeki K_F , n , Q^0 , b değerlerini tayin etmek için bu eşitlikler doğrusallaştırılır. Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılması ile eğimi $1/n$ ve kayması $\ln K_F$ olan bir doğru elde edilir. Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli, eğimi $1/Q^0b$ ve kayması $1/Q^0$ olan bir doğru denklemdir [20,21,22].

3. KROM [(Cr) (VI)]'UN BİYOSORPSİYONU

Cr (VI) iyonlarına genellikle elektrokaplama tesislerinin atıksularında rastlanmaktadır. Çevredeki en zehirli ağır metallerden biri olan Cr(VI) iyonlarının hayvan ve insanlar için kanserojen ve mutajenik etkilerinin olduğu bilinmektedir [23].

Cr (VI) iyonları için çeşitli mikroorganizmalarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları Çizelge 1'de verilerek, her birinin çalışma şartlarına bağlı olarak biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Çizelgede pH, sıcaklık ($T^{\circ}C$), giriş konsantrasyonu (C_o), optimum sorpsiyon süresi (t_d) gibi işletme şartlarıyla birlikte biyosorpsiyon kapasiteleri (q_d) verilmiştir.

3.1. Cr (VI)'nın Biyosorpsiyonunda pH'ın Etkisi

Spesifik ve basit tüm biyosorbentler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu çok önceden beri bilinmektedir [24]. *Rhizopusnigricans*, *Streptococcus equisimits*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* ve *Rhizopus arrhizus* gibi çeşitli mikrobiyal biyokütleler için maksimum Cr (VI) biyosorpsiyonu pH 2'de gözlenmiştir [7]. Bununla birlikte hücre yüzeyleriyle metal arasındaki farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda Cr (VI) iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir [25]. Asidik pH'larda hücre duvarındaki bileşenlerden amino gruplarının pozitif yük kazanması biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitesini artırır. pH'ın artmasıyla biyosorbentteki pozitif yük yoğunluğu azalır. Bu nedenle biyosorbentin metal bağlama kapasitesi düşer [24].

Cr (VI) iyonlarının biyosorpsiyonuna pH'ın etkisi birçok çalışmada incelenmiştir. Tunalı ve diğ.'nin (2004) *Neurospora crassa* ile yaptıkları çalışmada 100 mg/L Cr (VI) içeren bir sulu çözeltide maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 1'de görülmüş, pH'ın artışıyla biyokütlenin metal alım kapasitesi azalmış ve pH 3'de en düşük seviyeye ulaşmıştır. [26]. Yapılan birçok çalışmada bakteri, alg, mantar ve mayaların Cr (VI) gideriminin genellikle pH 2'de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak Kovacevic ve diğ. (2000) *Aspergillus niger* 405 mantarlarıyla pH 2 - 7 aralığında yaptıkları çalışmada çok düşük bir Cr (VI) alımı gözlemlenmişlerdir [10]. Ma ve diğ. (2003) ise turba (peat) farklı bir çalışma yapmışlar ve optimum Cr (VI) alımını pH 4'de gerçekleştirmişlerdir [27].

Çizelge 1. Çeşitli Mikroorganizmaların Cr (VI) Biyosorpsiyon Kapasiteleri

BİOSORBENT	Optimum İşletme Şartları				Max. Biyosorpsiyon Kapasitesi q _d (mg Cr(VI)/g hücre)	Kaynak
	pH	T (°C)	C ₀ (mg/L)	t _d (saat)		
<i>Ocimum basilicum</i>	1-1.5	25	190-2500	24	205	23
<i>Mucar hiemalis</i>	2	50	10-600	1.5	53.3	9
<i>Lentinus sajor-caju</i>	2	25	20-600	4	31.87	7
<i>Rhitopus nigrican</i>	2	30	50-400	-	16.01	7
<i>Spirogyra sp.</i>	2	18	1-28	-	14.66	7
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	2	27	193.66	3	22.165	1
<i>Bacillus megaterium</i>	2.7	28	50-200	-	31.98	7
<i>Chlorella vulgaris</i>	2	25	25-250	-	23.97	7
Metil alkollü maya biyokütlesi	6	30	-	-	28.6	28
Peat (turba)	5	22-25	5-200	12	22.36	27
<i>Aspergillus niger 405</i>	5	25	5-20	10	7.2	10
<i>Pseudomonas sp.</i>	-	-	520	-	111.11	4
<i>Bacillus laterosporus</i>	2.5	25	-	2	726	3
<i>Bacillus licheniformis</i>	2.5	25	-	2	62	3
<i>Neurospora crassa</i>	1	25	25-250	1.5	9-15	26
<i>Chlodophara crispata</i>	1-2	25	200	-	6.20	26
<i>Zoogloea ramigera</i>	1-2	25	75	-	3.40	26
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1-2	25	100	-	4.30	26
<i>Pilayella littoralis</i>	5.5	25	50	-	6.55	26
<i>Bacillus thuringiensis</i> (kristal sporları)	2	25	25-250	1	61.5	25

3.2. Cr (VI)'nin Biyosorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Bazı endotermik adsorpsiyonlardan bahsedilmiş olsa da çoğu adsorpsiyon işlemleri egzotermik proseslerdir [7].

Bayramoğlu ve diğ. (2004) 5-40°C arasındaki çalışma şartlarında *Lentinus sajor-caju* misellerinin Cr (VI) biyosorpsiyonunu değerlendirmişler ve sıcaklığın artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin 1.4-1.5 kat arasında arttığını gözlemlemişlerdir [7]. Tewari ve diğ. (2005) sıcaklığın artışıyla *Mucor hiemalis* türlerinin biyosorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 50°C'de görülmüştür [9].

Zouboulis ve diğ. (2003) metallerle kirlenmiş topraklardan elde ettikleri bakterilerle yaptıkları çalışmada sıcaklığın artışıyla metal alımının arttığını belirtmişlerdir. Metal alım kapasitesinin sıcaklıkla artışı; biyokütle üzerindeki metalle ilgili çekim gücünün artışıyla açıklanmıştır. Ancak sıcaklığın aşırı yükselmesiyle hücrenin yüzeyi zarar göreceğinden metal sorpsiyonu düşmektedir [3].

3.3. Cr (VI)'nin Biyosorpsiyonunda Biyosorbentlere Uygulanan Ön İşlemin Etkisi

Metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla, mikrobiyal biyosorbentlere NaOH, metil alkol, asetik asit, formaldehit, ticari deterjanlar vb. çözeltilerle muamele ettirme, ısıtma, otoklav, sıcak suyla kaynatma vb. ön işlemler uygulanabilmektedir.

Seki ve diğ. (2004) Cr (VI)'nin biyosorpsiyonu için metillenmiş maya biyokütlesi kullanmışlar ve normal koşullarda hazırlanmış maya biyokütlesi ile metillenmiş biyokütlenin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada doğal maya biyokütlesine nazaran metillenmiş maya kütlesinin daha fazla sorpsiyon kapasitesi olduğu görülmüştür. Ayrıca metilasyon oranı arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır [28].

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

Maya hücre duvarları anyonik grupları içeren çeşitli tabakalardan oluşur. Hücre duvarının %90'ından fazlası protein, lipid ve diğer bileşenlerin karışımı olan polisakkaritler içerir. Cr (VI) iyonlarının alınmasında hücre duvarındaki karboksilli gruplar büyük rol oynar. Metilasyonla nötralize edilerek negatif yüklenen karboksilli gruplar Cr (VI) iyonlarının hücre içine alınmasını kolaylaştırır [28].

Tunalı ve diğ. (2004) optimum koşullarda doğal *Neurospora crassa* mantar biyokütlesinin Cr (VI) biyosorpsiyon kapasitesini 0.43±0.22 mg Cr/g hücre olarak bulmuştur. Çalışmada ısıtma, NaOH ile muamele etme ve asetik asit ile muamele etme gibi farklı ön işlemler yapılmış ve biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9.15 mg Cr/g hücre, 15.85 mg Cr/g hücre olarak bulunmuştur. Buna göre asetik asitle ön işlem en etkili metottur. Ancak mikroorganizmaların çeşidine göre asitle ön işlemin biyosorpsiyon üzerine etkisi değişebilmektedir [26].

4. KADMİYUM [(Cd)(II)]'UN BİYOSORPSİYONU

Cd (II)'de, Cr (VI) gibi yüksek toksik özelliğe sahip bir ağır metaldir. Cd (II) endüstride genellikle kadmium tellurit olarak şarj edilebilir nikel-kadmium pillerinde, boya sanayinde (pigmentlerde, stabilizörlerde, astarlama), elektronik malzemeler için spesifik ve alaşım bileşenlerinde kullanılır. Sulu ortamlarda Cd (II) iyonunun biyosorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Literatürde incelenen bazı çalışmalarda elde edilen optimum işletme şartları ve biyosorpsiyon kapasiteleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Çeşitli Mikroorganizmaların Cd (II) Biyosorpsiyon Kapasiteleri

BİOSORBENT	Optimum İşletme Şartları				Max. Biyosorpsiyon Kapasitesi	Kaynak
	pH	T (°C)	C _o (mg/L)	t _d (saat)	Q _d (mg Cd(II)/g hücre)	
<i>Aerobik granüller (mikrobiyal agregatlar)</i>	4	26	5-200	5	172.7	39
<i>c. vulgaris</i>	-	-	-	-	85.3	39
<i>Sargassum vulgare</i>	4.5	-	-	-	87	40
<i>S. fuluitans</i>	4.5	-	-	-	80	40
<i>S. flipendula</i>	4.5	-	-	-	74	40
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	4.5	27	50	18	15.2	41
<i>Ekmek mayası</i>	6.5	27	100	24	86.3	42
<i>Cladophora sp.</i>	6	20±1	40	24	33.6	29
<i>Chara sp.</i>	6	20±1	40	24	33.2	29
<i>Chlorella sp.</i>	5	20±1	40	24	31.2	29
<i>Spirulina plantensis (alginate'ye sabitleştirilmiş)</i>	6	20	10	1	70-92	31
<i>Spirulina plantensis (silica jele sabitleştirilmiş)</i>	4-7	20	10	1	36.63	31
<i>Sargassum polycystum</i>	4	80	-	-	103.36	43
<i>Bacillus laterosporus</i>	-	25	-	2	159.5	3
<i>Ecklonia maxima</i>	6	20	100	2	83.5	44
<i>Fontinalis antipyretica</i>	5	20	10-100	24	28.4	33
<i>Sargassum sp</i>	5.5	25-55	20	-	120	30

4.1. Cd (II)'nin Biyosorpsiyonunda pH'in Etkisi

Yapılan çalışmalar pH'in, Cd (II)'nin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktör olduğunu göstermiştir.

Oocystis sp ve *Choloro coccum sp.* İle Cd, Cu, Pb ve Zn adsorpsiyonunun uygulandığı bir çalışmada; algler tarafından Cd (II) sorpsiyonunun geniş bir pH aralığında uygulanabildiği görülmüş ancak pH aralığının metal türlerine ve mevcut algere bağlı olduğu belirtilmiştir [29]. *Sargassum sp.* türleri ile yapılan bir çalışmada ise pH 2-3 aralığında Cd (II) alımının arttığı belirtilmiş ve pH 3-6 arasında alım sabitlenmiştir. pH'ın artışıyla birlikte biyokütle üzerindeki negatif yük artmakta ve bu nedenle hücre yüzeyinde metal bağlanma kısımları artarak metal alımı yükselmektedir [30].

Rangsayatorn ve diğ. (2003) alg ve silika jele sabitleştirilmiş *Spirulina platensis* ile Cd (II) biyosorpsiyonunu araştırmışlar ve alg üzerine sabitleştirilmiş hücrelerde Cd (II) alımının pH 3-6 arasında %91.63'den %96.96'ya yükseldiği ve pH 8'in üzerinde %94.83'e düştüğünü belirtmişlerdir [31]. Yüksek pH'larda, Cd (II) hücre yüzeyinde çözünmeyen hidroksitler halinde çöker [3].

4.2. Cd (II)'nin Biyosorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Phaerochaete chrysosporium ile yapılan bir çalışmada, sıcaklık 25-30°C arasında kadmiyum alım kapasitesinin değişmediği, 30-35°C arasında ise düştüğü görülmüştür. Optimum Cd biyosorpsiyonu ise 27°C'de gerçekleşmiştir [32]. Zouboulis ve diğ. (2003) *B.licheniformis* türleriyle yaptıkları biyosorpsiyon çalışmalarında, Cd (II) alımının sıcaklıktan çok fazla etkilenmediğini belirtmişlerdir. Metal biyosorpsiyonunda adsorpsiyon ortamının sıcaklığı genellikle enerjiye bağlı mekanizmalarda önemlidir. Biyosorpsiyon prosesi, enerjiye bağlı olmayan mekanizmalarda daha çok fiziko-kimyasal (elektrostatik güçlerle) olarak gerçekleştiğinden sıcaklıktan daha az etkilenir [3].

Fontinalis antipyretica ile Cd (II) ve Zn(II) iyonlarının biyosorpsiyonu çalışmasında da Cd (II) alım kapasitesinin sıcaklıktan bağımsız olduğu belirtilmiştir [33]. Cruz ve diğ. (2003) *Sargassum sp.* biyokütlesi ile biyosorpsiyon mekanizmasının sıcaklıktan etkilendiğini ifade etmişlerdir. Ancak bu etki çözeltinin Cd (II) konsantrasyonunun 390 µg/mL'den büyük olduğu durumlarda söz konusudur. Bu durumda sıcaklık 298 K'den 328 K'e yükseldiğinde Cd (II) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir [30].

4.3. Cd (II)'nin Biyosorpsiyonunda Biyosorbentlere Uygulanan Ön İşlemin Etkisi

Literatürde incelenen çalışmalarda Cd (II) biyosorpsiyonu için kullanılan biyokütteleler genellikle suyla yıkanıp kurutulmuş kullanılmıştır. Bu çalışmalarda farklı bir ön işleme rastlanmamıştır.

5. BAKIR [(Cu)(II)]'İN BİYOSORPSİYONU

Sulu ortamlardaki Cu (II) iyonunun biyosorpsiyonunda bakteriler, mantarlar, algler mayalar vb. çok çeşitli mikroorganizma türleri verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Çizelge 3'de Cu (II) iyonlarının biyosorpsiyonuyla ilgili çeşitli deneysel çalışma verileri verilmiştir.

5.1. Cu (II)'nin Biyosorpsiyonunda pH'ın Etkisi

Çizelge 3'de görüldüğü gibi Cu (II)'nin biyosorpsiyonunda optimum pH aralığı 4-6 arasındadır. *Aspergillus niger 405* ile yapılan bir çalışmada maksimum Cu (II) alımı pH 4-6 arasında gerçekleşmiştir. pH 3'ün altında muhtemelen hidronyum iyonlarıyla katyon etkileşimleri sonucunda Cu (II) alımı çok az olmaktadır. Bununla birlikte pH 6 ve daha yüksek pH'larda kimyasal çökelmeden dolayı biyosorpsiyon oranı azalır [10]. Aynı sonuç Göksungur ve diğ.'nin ekmek mayasıyla yaptıkları çalışmada da vurgulanmıştır [12]. Iqbal ve diğ. *Phanerochaete chrysosporium* türleri ile yaptıkları çalışmada pH'ın artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. pH 2'de adsorpsiyon bölgesinde metal katyonları ile protonların etkileşmesi

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

nedeniyle biyosorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirtilmiştir [34]. Liang Liu ve diğ. pH'n artışıyla *Thiobacillus thio oxidans*'ın biyosorpsiyon kapasitelerinin arttığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada maksimum Cu (II) alımı pH 5'te gerçekleşmiştir [5].

Çizelge 3. Çeşitli Mikroorganizmaların Cu (II) Biyosorpsiyon Kapasiteleri

BİOSORBENT	Optimum İşletme Şartları				Max. Biyosorpsiyon Kapasitesi q _d (mg Cu(II)/g hücre)	Kaynak
	pH	T (°C)	C ₀ (mg/L)	t _d (saat)		
<i>Ecklonia maxima</i>	5.8-8.5	20	100	12	85-94	44
<i>Pseudomonas sp.</i>	-	-	63.5	-	163.93	4
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	5	40	25-50	2	39.84	5
<i>Ekmeç mayası</i>	4	3	198.2	3	120.7	12
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	3.5	27	105	40-48	11.235	1
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	6	20	10-500	2	102.8	45
<i>Aspergillus niger 405</i>	5	25	5-20	10	4.4	10
<i>Ulva reticulata</i>	5.5	30	100	-	59.5	46
<i>Sphaerotilus natans</i>	4	30	10-100	2	5	41
<i>Şişe mantarı</i>	5	15-50	200	-	17.7	38
<i>S. vulgare</i>	4.5	-	-	-	59	40
<i>S. filipendula</i>	4.5	-	-	-	56	40
<i>S. fluitans</i>	4.5	-	-	-	51	40
<i>Thuja orientalis</i>	7.7	70	-	1	1633	35
<i>Aerobik granüller</i>	4	26	5-200	5	59.6	39

5.2. Cu (II)'nin Biyosorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Cu (II)'nin biyosorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalarda; bazı türlerde sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesini etkilediği, bazı türlerde ise hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Iqbal ve diğ. *Phanerochaete chrysosporium* biyokütlesiyle 10-50 °C sıcaklık aralığında Cu (II) alımında önemli bir değişimin olmadığını gözlemişlerdir [34]. Liang Liu ve diğ. ise *Thiobacillus thio oxidans* ile yaptıkları çalışmada 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 3236 ve 3984 mgCu (II)/ghücre alımı sağlamışlardır. Bu çalışmada, maksimum Cu (II) biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği görülmüştür. Ancak giriş Cu (II) konsantrasyonlarının düşük olduğu durumlarda, yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır [5]. *Thuja orientalis* biyokütlesiyle yapılan çalışmada da 40-70 °C sıcaklık aralığında sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Çözeltinin sıcaklığı arttıkça partiküllerin kinetik enerjisi artar ve dolayısıyla partiküller ile adsorbent arasındaki çarpışma frekansları artarak Cu (II) iyonları elektrostatik olarak adsorbentin yüzeyine adsorbe olur [35].

5.3. Cu (II)'nin Biyosorpsiyonunda Biyosorbentlere Uygulanan Ön İşlemin Etkisi

Biyosorbentlerin ön işlemlerden geçirilmesi metal alım kapasitelerini arttıracak şüphesizdir. Fiziksel ve kimyasal çeşitli ön işlem teknikleri vardır. Bunlar; ısıtma, otoklav, dondurma-kurutma ve kaynatma fiziksel ön işlemler; hücrelerin asit, alkali ve organik kimyasallarla işleme tabi tutulması ise kimyasal ön işlemlerdir [36].

İlhan ve diğ. *Penicillium lanosa-coeruleum* biyokütlesinin biyosorpsiyonuna ön işlemlerin etkisini incelemişlerdir. Biyokütle ısıtma, NaOH, H₂O₂, ticari çamaşır deterjanı ve dimetil sülfoksit maruz bırakılmıştır. Isı, NaOH, deterjanla ön işlemler bakır biyosorpsiyonunu sırasıyla %106, %98 ve %162 oranında arttırmıştır. En fazla giderim deterjanla ön işlem görmüş biyokütleyle gerçekleştirilmiştir (15.66 mgCu (II)/g hücre) [36]. Liang Liu ve arkadaşları ise

Thiobacillus thio oxidans hücrelerini sodyum hidroksitle ön işleme tabi tutmuşlar ve ön işlemin bakır gideriminde önemli bir katkısı olduğunu belirtmişlerdir [5]. Ekmek mayası ile yapılan bir başka çalışmada ise maya hücreleri NaOH, etil alkol ve ısı ile muamele edilmiş ve en yüksek bakır giderimi kostik ile muamele edilmiş ekmek mayası hücreleri kullanılarak elde edilmiştir (21.1 mg Cu(II)/g hücre) [12].

6. NİKEL [(Ni(II)]'İN BİYOSORPSİYONU

Sulardaki Ni (II) iyonları da diğer ağır metaller gibi ekosistemdeki canlılar için toksiktir. Öncelikle sudaki canlılar olmak üzere besin zinciri yoluyla en üst canlıya kadar ulaşarak birikir. Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonuyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Çeşitli Mikroorganizmaların Ni (II) Biyosorpsiyon Kapasiteleri

BİYOSORBENT	Optimum İşletme Şartları				Max. Biyosorpsiyon Kapasitesi q _a (mg Ni(II)/g hücre)	Kaynak
	pH	T (°C)	C _o (mg/L)	t _d (saat)		
<i>Cladophora crispata</i>	5	25	200	-	52.35	20
<i>Pseudomonas sp.</i>	-	-	293.5	-	556	4
<i>M. rouxii</i>	-	-	-	-	0.36	46
<i>Ulva reticula</i>	4.5	30	100	-	54.9	46
<i>Aspergillus niger 405</i>	4-6	25	5-20	10	2	10
<i>Şişe mantarı</i>	4.22	25	600	-	25.1	38
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	4	35	50	5	64.13	37

6.1. Ni (II)'Nin Biyosorpsiyonunda pH'ın Etkisi

Sulu çözeltilerdeki ağır metallerin sorpsiyonu adsorbentın özelliklerine ve moleküllerin çözeltiden katı faza transferine bağlıdır. Bu nedenle ağır metallerin biyosorpsiyon kapasiteleri çözeltilerin pH'ından çok fazla etkilenir [10].

Cladophora crispata ile Ni (II) iyonlarının iki kademeli kesikli kapta giderildiği bir çalışmada düşük pH'larda başlangıç adsorpsiyon hızlarının düşük olduğu, pH 5'de optimum giderim sağlandığı ve daha yüksek pH'larda kapasitenin düştüğü görülmüştür. Farklı pH'larda farklı hızların elde edilmesinin metal iyonları ile alg hücreleri arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklandığı açıklanmıştır. Düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitif ve H₃O⁺ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif yüklü metal iyonları ile rekabet ettiklerinden hızı azaltıcı etki gösterirler [20]. Çeribaşı ve diğ. (2001) *Phanerochaete chrysosporium* türleri ile yaptıkları çalışmada, başlangıç konsantrasyonunun artışıyla tüm pH'larda biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir. Maksimum metal alımı pH 4'de gerçekleşmiştir. pH'ın yükselmesiyle biyosorpsiyon kapasitesi artmasına rağmen, verimli metal giderimi daha çok metalin giriş konsantrasyonunun artmasıyla ilgilidir. Veglio ve Beolchini (1997) ve Volesky ve Holan (1995)'da pH 5'in üzerinde Ni (II)'nin mikro çökelmeye uğradığını ifade etmişlerdir [37]. Chubar ve diğ. (2004) şişe mantarıyla yaptıkları çalışmada pH'ın artışıyla biyosorpsiyonun arttığını ifade etmişlerdir [38].

6.2. Ni (II)'Nin Biyosorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Özer ve Özer (1998) *Cladophora crispata* ile yaptıkları çalışmada Ni (II) iyonlarının optimum adsorpsiyon sıcaklığını 25°C olarak belirlemişlerdir. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızı artmış, 25°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun egzotermik özelliğinden dolayı azalmıştır. Ağır

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı etki gösterir [20]. Chubar ve diğ. (2004) şişe mantarıyla yaptıkları çalışmada 15-50°C aralığında sıcaklığın etkisini incelemişler ve bu sıcaklık aralıklarında Ni(II) iyonlarının mantar biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlememişlerdir [38].

6.3. Ni (II)'nin Biyosorpsiyonunda Biyosorbentlere Uygulanan Ön İşlemin Etkisi

Şişe mantarı biyokütlesiyle Ni (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Fisher esterifikasyonu olarak adlandırılan farklı bir ön işlem uygulanmıştır. Fisher esterifikasyonu, ağır metallerin bağlandığı karboksilik asitlerde büyük rol oynar. Fisher reaksiyonları boyunca karboksil grupları bloke edilir. Bu potansiyel ligandların bloke olması nedeniyle nikel biyosorpsiyonu giriş konsantrasyonuna bağlı olarak %50 veya %30 oranında azalmıştır [38]. İlhan ve diğ. (2003) *Penicillium lanosa-coeruleum* biyokütlesinin biyosorpsiyon kapasitesine bazı ön işlemlerin (ısıtma, otoklav, NaOH, formaldehit, gluteralehit, asetik asit, hidrojen peroksit, deterjan ve dimetil sülfoksit ile muamele etme) etkisini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar gluteralehit ile yapılan ön işlemin nikel biyosorpsiyonunu %72 oranında artırdığını göstermiştir. Ticari çamaşır deterjanı da nikel biyosorpsiyonunu 2 kat oranında arttırmıştır. Isıtma, otoklav, formaldehit ve asetik asitle ön işlemler nikel biyosorpsiyonunu azaltmıştır (4,5 mg Ni(II)/g hücre'den 2,5-3,93 g Ni(II)/ghücre'ye) [36].

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Biyosorpsiyon yöntemiyle su ve atıksulardan ağır metallerin giderilmesi diğer geleneksel yöntemlere göre daha etkili ve ekonomik bir yöntemdir.

Spesifik ve basit tüm biyosorbentler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu çok önceden beri bilinmektedir. Hafif asidik pH değerlerinin metal adsorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmektedir. Metal alımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilgilidir. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Metal alımı ve pH arasındaki ilişki bakteriyel hücre duvarındaki çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon ortamının pH'ı metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Farklı pH'larda farklı adsorpsiyon hızlarının elde edilmesi metal iyonları ile biyokütle arasındaki kimyasal etkileşimin bir sonucudur. Düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitifdir ve H₃O⁺ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonları ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir. Karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligandların iyonik hali metal katyonlarının biyokütleyle bağlanmasını hızlandırır[20].

Mikrobiyal hücrelerle metal biyosorpsiyonunda gerçekleşen enerjiye bağlı mekanizmalardan dolayı adsorpsiyon ortamının sıcaklığı önemlidir. Bazı endotermik adsorpsiyonlardan bahsedilmiş olsa da çoğu adsorpsiyon işlemleri egzotermik proseslerdir. Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızı artmaktadır. Ancak genelde 25°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyonun egzotermik özelliğinden dolayı hızlar azalmaktadır. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı bir etki gösterir[20].

Biyosorpsiyon dengesi, su ve atıksu arıtma uygulamaları dotalarının analiz edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılabilen Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilir.

Bu çalışmada; Cr(VI), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) ağır metallerinin çeşitli biyokütle türleri kullanılarak biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi araştırılmıştır. Bu konuda literatürde bulunan birçok çalışma incelenmiştir. Buna göre su ortamlarından Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde pH 1-2.5 ve sıcaklık 25-30°C aralığı optimum işletme şartlarıdır. Cr (VI) alımı pH'ın artmasıyla azalmakta, sıcaklığın yükselmesiyle ise artmaktadır.

Cd (II)'nin biyosorpsiyonunda ise en etkili giderim pH 4-6 ve sıcaklık 25-30°C aralığında sağlanmıştır. Alglerle Cd(II) alımı geniş pH aralıklarında olabilmektedir. Ancak özellikle pH 6'dan büyük olduğu durumlarda alımın azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık su ortamlarından Cd (II) iyonlarının giderilmesinde çok fazla etkili değildir. Ancak yapılan çalışmalarda optimum sıcaklık genellikle 27°C olarak belirlenmiştir.

Cu (II) iyonları için en uygun biyosorpsiyon koşulları pH 4-6 ve sıcaklık 40-70°C arasındadır. Cu(II) alımında pH yükseldikçe biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak pH 6'nın üzerinde verim düşmektedir. Sıcaklık bazı türlerle yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesini etkilerken, bazılarında ise etkili olmamıştır. Ancak genel olarak sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Ni(II) iyonlarının gideriminde optimum işletme koşulları pH 4-6 ve sıcaklık 25-30°C aralığında gerçekleştirilmiştir. pH'ın artışıyla Ni iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak pH 6'dan büyük olduğu durumlarda Ni(II) iyonlarının çökmesinden dolayı giderim azalmaktadır. Nikel iyonlarının en iyi adsorplandığı sıcaklık 25°C'dir. 25°C'ye kadar sıcaklığın artırılmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklar sistemi inhibe etmektedir.

Metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla mikrobiyal biyosorbentlere NaOH, metil alkol, asetik asit, formaldehit, ticari deterjanlar vb. çözeltilerle muamele ettirme, ısıtma, otoklav, sıcak suyla kaynatma vb. ön işlemler uygulanabilmektedir. İncelenen çalışmalarda, Cr (VI), Cd(II), Cu(II) ve Ni (II) iyonlarının mikroorganizmalarla giderim veriminin artırılması amacıyla uygulanan bu ön işlemlerin biyokütlenin etkinliğini artırarak daha verimli biyosorpsiyon gerçekleştiği görülmüştür.

Biyosorpsiyon işleminde pH, sıcaklık ve biyo kütlelere uygulanan ön işlemler biyosorpsiyonun verimini etkilemektedir. Bu etkiler her mikroorganizma türü için farklıdır. Sıcaklık ve pH gibi biyosorpsiyonda çok fazla önemi olan parametrelerin biyosorpsiyon sürecine etkisi birbirinden bağımsız olup, sıcaklık ve pH'ın aynı veya zıt yönde azalış ve artışlarından sistem farklı yönde etkilenmektedir. Bunun yanında farklı mikroorganizma çeşitleri aynı ortam koşullarında farklı giderim kapasiteleri sağlayabilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı farklı türlerle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları, geniş pH ve sıcaklık aralıklarında yapılarak optimum işletme koşulları belirlenmelidir.

Bu literatür incelemesi sonucunda biyosorpsiyon yönteminin su ve atıksu ortamlarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde etkili bir yöntem olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] İlhan S., Nourbakhsh N.M., Kılıçarslan S., Özdağ H., "Removal of chromium, lead and copper ions from industrial wastewaters by staphylococcus saprophyticus" , Turkish Electronic Journal of Biotechnology, 2, 50-57, 2004.
- [2] Schneegurt M. , Jain J., Menicucci J. et. al., "Biomass Byproducts for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Toxic Metals" , Environ. Sci. Technol., 35, 3786-791,2001.

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

- [3] Zouboulis A.I., Loukidou M.X., Matis K.A., "Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils", *Process Biochemistry*, 39, 909-916, 2004.
- [4] Hussein H., Ibrahim S. F., Kandeel K. et. al., "Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp.", *Electronic Journal of Biotechnology*, 1, 7, 38-46, 2004.
- [5] Liu H., Chen B., Lana Y., Chenga Y., "Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*", *Chem. Engineering J.*, 97, 195-201, 2004.
- [6] Horsfall M. Jnr., Abia A. A., Spiff A.I., "Removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta* Cranz) waste biomass", *African J. of Biotech.*, 2, 360-364, 2003.
- [7] Bayramoglu G., Celik G., Yalcin E. Et. al., "Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous medium", *J. Hazard. Mater.*, 2005, Basimda.
- [8] Stanley C. L., Ogden L. K., "Biosorption of copper (II) from chemical mechanical planarization wastewater", *J. Env. Man.*, 69, 289-297, 2003.
- [9] Tewari N., Vasudevan P., Guha B.K., "Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*", *Biochemical Engineering Journal* 23, 185-192, 2005.
- [10] Kovacevic Z. F., Sipos L., Briski F., "Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solutions", *Food tech. Biotech.*, 38, 211-216, 2000.
- [11] Nasernejad B., Zadeh E. T., Pour B. B. Et. al., "Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues", *Process Biochem.*, 40, 1319-1322, 2005.
- [12] Gökşungur Y., Üren S., Guvenc U., "Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass", *Turk. J. Biol.*, 27, 23-29, 2003.
- [13] Kadukova J., Vircikova E., "Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption", *Environment International*, 2004, Basimda.
- [14] Breierova E., Vajczikova I., Sasinkova V. Et. al., "Biosorption of Cadmium Ions by Different Yeast Species", *Z. Naturforsch.*, 57, 634-639, 2002.
- [15] Al-Qunaibit M., Khalil M., Al-Wassil A., "The effect of solvents on meta ion adsorption by the alga *Chlorella vulgaris*", *Chemosphere*, 2005, Basimda.
- [16] Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B., "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell", *Desalination*, 164, 135-140, 2004.
- [17] Gorobets S., Gorobets O., Ukrainetz A. et. al., "Intensification of the process of sorption of copper ions by yeast of *saccharomyces cerevisiae* 1968 by means of a permanent magnetic field", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272-276, 2413-2414, 2004.
- [18] Lloyd J. R., "Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals", *Microbiology Today*, 29, 67-69, 2002.
- [19] Chong A. M. Y., Wong Y.S., Tam N.F.Y., "Performans of Different Microalgal Species in Removing Nickel and Zinc from Industrial Wastewater", *Chemosphere*, 41, 251-257, 2000.
- [20] Ozer A., Ozer D., "Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora crispata ile Giderilmesi", *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 22, 305-313, 1998.
- [21] Dönmez G. Ç., Aksu Z., Öztürk A. Et. al., "A comparative Study on heavy metal biosorption characteristic of some algae", *Process Biochemistry*, 34, 885-892, 1999.
- [22] Dönmez G., Aksu Z., "Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species", *Process Biochemistry*, 38, 751-762, 2002.
- [23] Melo J.S., D'Souza S.F., "Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum Basilicum*", *Bioresource Technology*, 92, 151-155, 2004.

- [24] Arıca M. Y., Bayramoglu G., "Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 253, 203–211, 2005.
- [25] Sahin Y., Ozturk A., "Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus huringiensis*", *Process Biochemistry*, 40, 1895–1901, 2005.
- [26] Tunalı S., Kiran I., Akar T., "Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass", *Minerals Engineering*, 2005, Basımda.
- [27] Mai W., Tobin, J.M., "Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium", *Biochemical Engineering Journal*, 18, 33–40, 2004.
- [28] Seki H., Suzuki A., Maruyama H., "Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass", *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 261–266, 2005.
- [29] Elmacı A., Yonar T., Özenin N., Türkoğlu H., "Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. ve *Chlorella* sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması", *Ekoloji*, 14, 55, 24-31, 2005.
- [30] Cruz C.C.V., Da Costa A. C. A. , Henriques C. A. Et. al., "Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass", *Bioresource Technology*, 91, 249–257, 2004.
- [31] Rangsayatorn N., Pokethitiyook P., Upatham E.S. et. al., "Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass", *Bioresource Technology*, 91, 249–257, 2004.
- [32] Li Q., Wu S., Liu G. et. al., "Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*", *Separation and Purification Technology*, 34, 135–142, 2004.
- [33] Martins R. J.E., Pardo R., Boaventura R. A.R., "Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness", *Wat. Res.*, 38, 693–699, 2004.
- [34] Iqbal M., Edyvean R.G.J., "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*", *Minerals Engineering*, 17, 217–223, 2004.
- [35] Nuhoglu Y., Oguz E., "Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*", *Process Biochemistry*, 38, 1627_ 1631, 2003.
- [36] İlhan S., Çabuk A., Filik C. et. al., "Effect Of Pretreatment On Biosorption Of Heavy Metals By Fungal Biomass", *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17, 2004.
- [37] Çeribası I H., Yetis Ü., "Biosorption of Ni(ii) and Pb(ii) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system Kinetics", *Water SA*, 27, 1, 15-20, 2001.
- [38] Chubar N., Carvalho J. R. , Correia J. N. M., "Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 238, 51–58, 2004.
- [39] Liu Y. , Xu H., Yang S. et. al., "A general model for biosorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² by aerobic granules . *Journal of Biotechnology* 102, 233_ 239, 2003.
- [40] Vieira R. H. S. F., Volesky B., "Biosorption: A Solution to Pollution?", *International Microbiol.*, 3,17–24, 2000.
- [41] Beolchini F., Pagnanelli F., Toro L et. al., "Copper biosorption by *Sphaerotilus natans* confined in UF membrane module: experimental study and kinetic modeling", *Hydrometallurgy*, 72, 21–30, 2004.
- [42] Vasudevan P. , Padmavathy V., Dhingra S.C., "Kinetics of biosorption of cadmium on Baker_s yeast", *Bioresource Technology*, 89, 281–287, 2003.

Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions ...

- [43] Srikrajib S., Sivaborvorn K., Tongta A. et al., "Thiravetyan Paitip, Cadmium Removal By The Dry Biomass Of Sargassum Polycystum" , Proceedings Of The International Biohydrometallurgy Symposium Ibs'99, Madrid, Spain, (1999).
- [44] Feng D., Aldrich C., "Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*" , *Hydrometallurgy* ,73, 1 –10, 2004.
- [45] Czako-Ver K., Batie M., Raspor P. et. al., "Hexavalent chromium uptake by sensitive and tolerant mutants of *chizosaccharomyces pombe*" , *FEMS Microbiology Letters*, 178, 109-115.
- [46] Vijayaraghavan K. , Jegan J., Palanivelu K. et. al., "Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column", *Chemosphere*, 2005, Basimda.