

Biyosorpsiyon Yöntemi ile Cu^{+2} Gideriminde Aktivasyon İşlemi ve Ortam pH'sının Giderim Verimine Etkisi

*¹Sayiter Yıldız, ²Turgay Dere, ³Mehmet Çekim

¹Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Cumhuriyet Üniversitesi, Türkiye

²Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Cumhuriyet Üniversitesi, Türkiye

³Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Cumhuriyet Üniversitesi, Türkiye

Özet

Bu çalışmada farklı işlemler uygulanmış tütün tozunun ortam pH'ı ve biyosorbent asiditesine bağlı olarak Cu^{+2} giderimindeki performansı incelenmiştir. Çalışma kapsamında tütün tozu, aktive edilerek, aktive edildikten sonra asitliğinden arındırılarak ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan üç farklı şekilde uygulanmıştır. Ayrıca çalışma sırasında farklı biyosorbent dozajları ve farklı pH'lar kullanılarak giderim verimleri incelenmiş, biyosorpsiyon sisteminde sürekli giriş ve çıkış pH kontrolleri yapılmıştır. Aktive edilmemiş tütün tozunun ortam pH'ını arttırdığı ve Cu^{+2} giderim veriminin düşük olduğu görülmüştür. Aktive edildikten sonra başka bir işlemde geçirilmemiş tütün tozunun ise ortam pH'ını düşürdüğü ve Cu^{+2} giderim verimlerinin %15-38 arasında değiştiği belirlenmiştir. Aktive edilmiş ve asitliğinden arındırılmış tütün tozunun ise %92 seviyesinde Cu^{+2} giderdiği ve ortam pH'ı üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı yapılan analiz sonuçlarında tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda tütünün Cu^{+2} gideriminde üstün performans gösterdiği ancak aktive işleminden sonra biyosorbentin bünyesinde tuttuğu asitlerden arınması gerektiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, ağır metal giderimi, tütün, bakır.

The Activation Operation in Removal of Cu^{+2} through Biosorption Method and Its Effect on the Rates of Process pH Removal

Abstract

In this study, the process of tobacco dust which underwent different processes and performance of Cu^{+2} removal depending on the biosorbent acidity were examined. Tobacco dust was applied in three different ways: firstly it was activated; secondly it was purified from acidity after being activated and finally it was not subjected to any operation. In addition, by using different biosorbents dosages and different pHs, its removal rates were analyzed, pH control of inputs and outputs of biosorption system were made regularly. It was observed that the unactivated tobacco dust increased the process pH efficiency and decreased Cu^{+2} removal efficiency. It was also seen that the tobacco dust- being activated and not subjected to any other process- decreased process pH efficiency and the copper removal efficiency between 15-38%. It was defined that he tobacco dust which was activated and prufied from acidity increased Cu^{+2} removal efficiency about 92% and it didn't have any negative effect on process pH efficiency according to anylsis. As a result of this study, it was determined that the tobacco showed a high performance in Cu^{+2} removal but it should be purified from acids kept in the biosorbent after the activation operation.

Keywords: Biosorption, heavy metal removal, tobacco, copper.

1. Giriş

Su kirliliği günümüzde karşılaşılan en önemli çevre kirliliklerinden birini oluşturmaktadır. Su kirliliğinin azaltılmasının ve su kaynaklarının korunmasının sağlanabilmesi için su kirlleticilerinin kaynaklarının, yayılma mekanizmalarının ve etkilerinin bilinmesi gerekmektedir [1]. Su kirliliğine sebep olan önemli etkenlerden biri ağır metal kirliliğidir [2]. Bu metallerin bünyede belirli sınır konsantrasyonları aşması halinde ise canlıda toksik etkileri söz konusu olur [3]. Bu nedenle ağır metallerin ekolojik dengeye zarar vermeden sisteme deşarj edilmesi gerekmektedir [4].

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir [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].

Son yıllarda ağır metallerin arıtılmasında kullanılan alternatif yöntemlerin başında biyosorpsiyon prosesleri gelmektedir [7]. Biyosorpsiyon, ağır metallerin ölü biyokütlenin hücre duvarı elemanları tarafından pasif olarak alınmasına anlamına gelmektedir [8]. Başka bir deyişle biyosorbsiyon, adsorpsiyon prensipleri ile açıklanabilen, inaktif biyokütle kullanarak ağır metal iyonlarının, radyoaktif elementlerin ve boyar maddelerin giderilmesi işlemidir [9]. Biyosorpsiyonda hücre yüzeyindeki metal tutulmasının fizikokimyasal temelini; kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma, iyon değişimi, adsorpsiyon ve inorganik mikro çökelme prosesleri oluşturmaktadır. Genellikle en çok gerçekleşen mekanizmanın iyon değişimi şeklinde olduğu belirtilmektedir [10]. Biyosorpsiyon prosesinin avantajları arasında; işletme maliyetinin düşük, atık çamur hacminin az olması, atıkların, deniz yosunlarının, doğal maddelerin veya diğer endüstriyel işlemlerden (fermantasyon atıkları) elde edilen ham biyosorbentlerin rahatlıkla kullanılabilmesi, biyosorbent ve atıktaki metalin geri kazanımı sayılabilir [11].

Biyosorpsiyon proseslerinde yüksek giderim verimlerinin elde edilebilmesi için biyosorbent aktivasyonu doğru bir şekilde yapılmalıdır. Bu çalışmada, tütün biyosorbentinin Cu^{+2} giderimi farklı koşullarda incelenmiştir. Bu kapsamda biyosorbent aktive edilmeden, aktive edildikten sonra sadece saf su ile fitle edilerek ve aktive edildikten sonra pH 5'e ayarlanana kadar saf su ile yıkanarak biyosorpsiyon prosesindeki giderim verimleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Biyosorbentin Hazırlanması

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan tütün yaprağı 105°C'de etüvde 24 saat bekletilmiştir. Kurutulan tütün yaprağı toz haline getirildikten sonra renginden arınması için saf su ile yıkanmış ve ardından 24 saat 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan tütün tozunun aktivasyon işlemi % 1'lik H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat bekletilerek yapılmıştır. Daha sonra aktive edilen biyosorbent bünyesindeki asidi bırakması için distile su ile yıkanarak filtre edilmiştir ve

sonra da 24 saat 105°C’de etüvde kurutulmuştur. Bir gün etüvde kurutulan tütün havanı da ezilerek 0,30 mm altına elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.2. Bakır Çözeltisinin Hazırlanması

Cu⁺² çözeltisi, bakır sülfat (CuSO₄.5H₂O) kimyasalından gerekli miktar alınarak (3.929 g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde hazırlanmıştır. Stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak analizler için gerekli metal iyon derişimleri hazırlanmıştır.

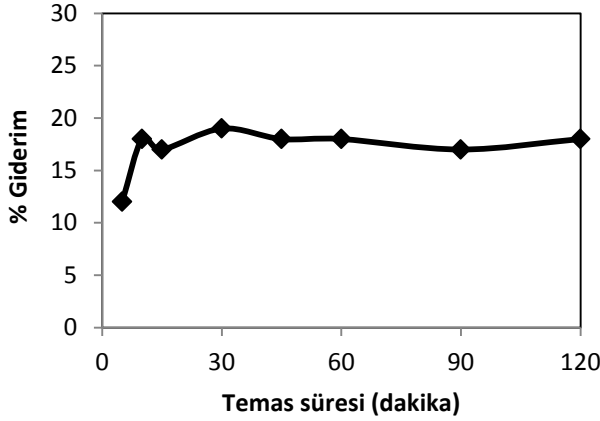
2.3. Deney Sistemi ve Analiz Yöntemi

Biyosorpsiyon çalışmaları, 250 mL’lik erlenler içine 100 mL bakır çözeltisi ve biyosorbent konularak kesikli bir sistemde yapılmıştır. Çalışmalarda sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen Wise Shake (SHO-2D) çalkalayıcı kullanılmıştır. Biyosorbentin bakır çözeltisine eklendiği an t=0 anı olarak kabul edilip belli aralıklarda analizler yapılmıştır. Alınan numunelerde serbest halde bulunan Cu⁺² iyonları 478 nm dalga boyunda absorban okunarak Hach-Lange DR-6000 UV spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Çalışma süresi boyunca pH okumaları ise Thermo Orion - STARA2145 marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. Çalışma süresince bakır çözeltisinin istenilen değerlerde pH ayarları derişik ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH ile ayrı ayrı ayarlanmıştır.

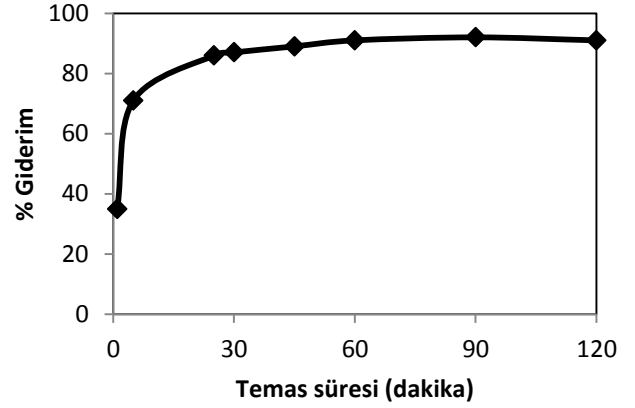
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Denge süresinin belirlenmesi

Denge süresi belirlemelerinde biyosorbent ile kirleticinin etkileşimi açısından sağlanması gerekli olan yeterli zaman kavramı söz konusudur. Tam olarak yeterliliğin ne olduğu biyosorpsiyon prosesinin denge hali için denenen farklı temas süreleri vasıtası ile (örneğin; daha fazla sorpsiyon yapma şansı kalmayınca kadar) basit ön sorpsiyon kinetik testlerinin uygulanmasıdır [12]. Çalışma kapsamında iki farklı aktivasyon işleminden geçirilmiş olan biyosorbentlerin denge süreleri Şekil 1 ve Şekil 2’de gösterilmiştir. Deneyler gerçekleştirilirken çalkalama hızı 200 rpm, ortam sıcaklığı 25 °C, başlangıç Cu⁺² derişimi 25 mg/L, pH 5 ve biyosorbent dozajı 0,4 g olarak ayarlanmıştır.



Şekil 1. Asitliğinden arındırılmamış biyosorbentin dengeye ulaşma eğrisi

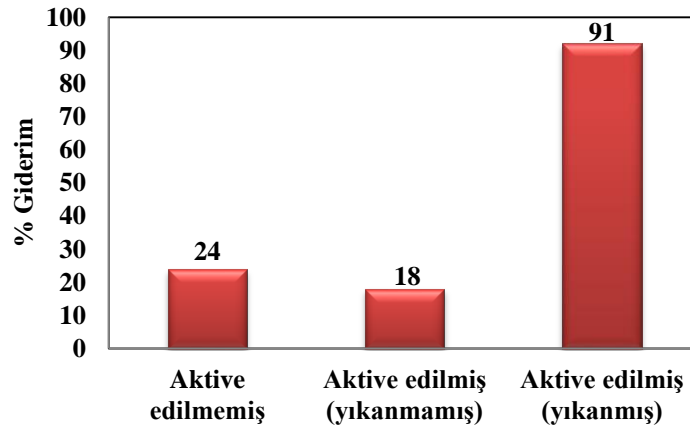


Şekil 2. Asitliğinden arındırılmış biyosorbentin dengeye ulaşma eğrisi

Şekil 1 ve Şekil 2’de görüldüğü üzere her iki biyosorbentin 60 dakikadan sonra giderim verimlerinde önemli bir değişme olmamıştır ve denge süreleri 60 dakika olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon olayının büyük bir kısmının (%70-80) ilk 10 dakika içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

3.2. Farklı işlem uygulanmış sorbentlerin giderim verimleri

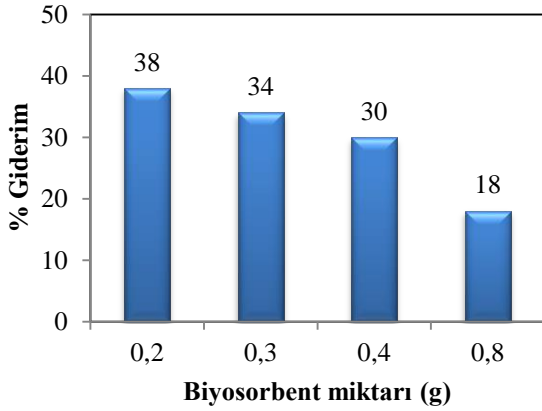
Cu^{+2} iyonlarının gideriminde bütün biyosorbentleri üç farklı şekilde işleme tabi tutularak uygulanmıştır. Biyosorbentlere ait giderim verimleri Şekil 3 görülmektedir. Aktive edilmiş ancak yıkama işlemi gerçekleştirilmemiş biyosorbentin ortam pH’ını düşürdüğü için Cu^{+2} giderimi % 17-19 aralıklarında kalmıştır. Aktive edildikten sonra saf su ile asitliği giderilmiş bütün biyosorbentinin ise yüksek oranlarda (%91) Cu^{+2} iyonlarını sorbe ettiği belirlenmiştir. Hiçbir işlem uygulanmamış bütün tozu ise % 24 oranında giderim gerçekleştirmiştir.



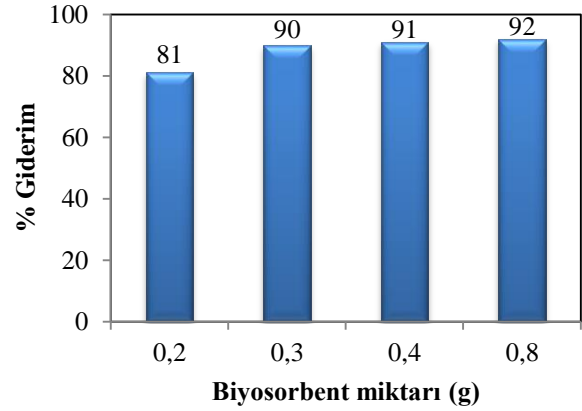
Şekil 3. Farklı işlemler uygulanmış biyosorbentlerin % giderim verimleri

3.3. *Biyosorbent miktarlarının biyosorpsiyon verimine etkisi*

Biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbent miktarının biyosorpsiyon kapasitesi ve verimini etkilediği belirtilmektedir [13-15]. Biyosorpsiyon çalışmalarında genellikle biyosorbent miktarındaki artış, biyosorpsiyon verimini pozitif yönde etkileyen bir parametredir [16]. Yapılan çalışma kapsamında iki farklı aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş tütün tozunun miktarına göre giderim verimleri incelenmiştir (Şekil 4 ve Şekil 5).

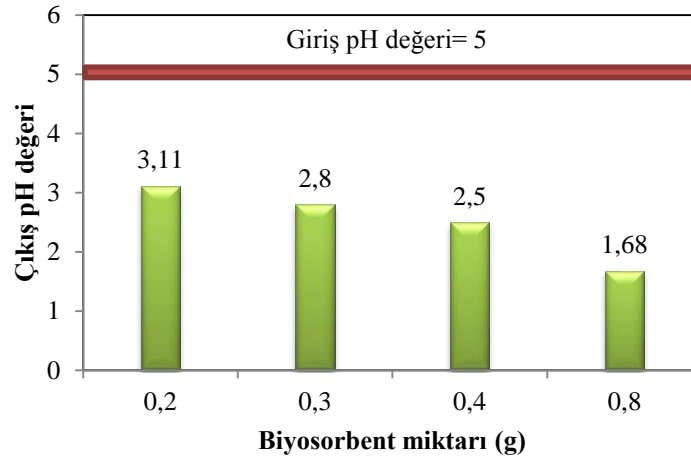


Şekil 4. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon etkisi (Asitliğinden arındırılmamış)



Şekil 5. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyona etkisi (Asitliğinden arındırılmış)

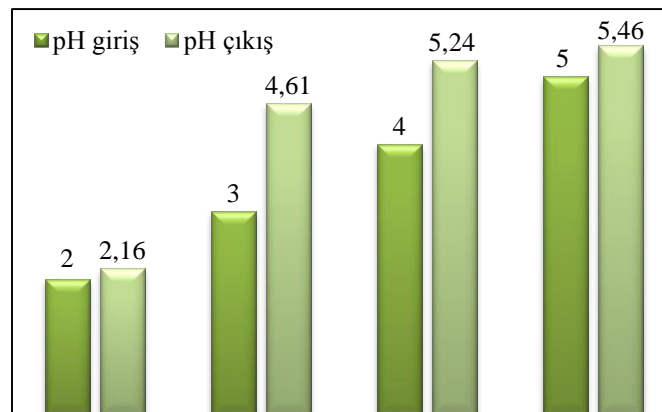
Aktivasyon işlemi uygun olarak yapılan biyosorbentin Cu^{+2} iyonlarının giderme verimi en yüksek 0,8 g biyosorbent miktarında % 92 aralığında olarak belirlenmiştir. Aktive edildikten sonra yıkanmamış biyosorbentin ise en yüksek giderim verimi 0,2 g biyosorbent miktarında % 38 değerindedir. Bunun sebebi ise 0,2 g biyosorbentin 0,8 g biyosorbente göre bünyesinde daha az asit tuttuğu ve ortam pH'ını 0,8 g biyosorbente göre daha az düşürmesidir. pH değişimlerini gösteren grafik Şekil 6'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere giriş pH değeri 5 olan sentetik atıksuyun çıkış pH değeri biyosorbent miktarı arttıkça ortam asitliğini arttırmasından kaynaklı düşürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6. Farklı sorbent miktarlarına bağlı olarak pH değişimleri
(Asitliğinden arınmamış sorbent kullanımı)

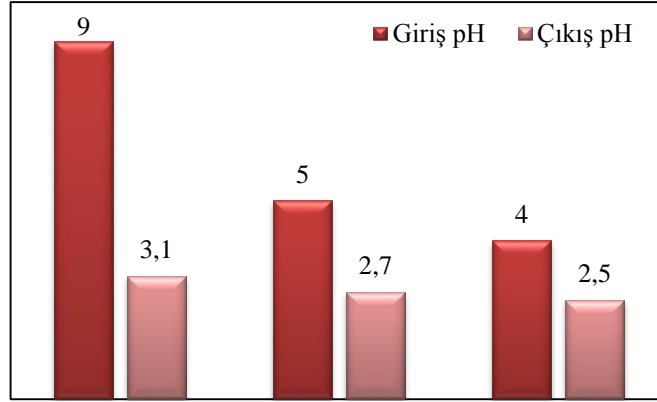
3.4. Farklı işlemler uygulanmış biyosorbentlerin çıkış pH değerleri üzerine etkileri

Ortam pH'ı biyosorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir [17-20]. Cu^{+2} iyonları biyosorpsiyon proseslerinde düşük pH'larda düşük giderimler göstermektedir. Yüksek pH'larda ise hidroksit çökmesi ile çökerek sistemin verimliliğini olumsuz etkilemektedir [21]. Çalışmada biyosorpsiyon prosesinde bütün biyosorbenti üç şekilde uygulamaya alınarak çıkış pH değerleri incelenmiştir. Bu kapsamda giriş pH değerleri 2-9 aralığında değiştirilerek çıkış pH değerleri okunmuştur. Herhangi bir aktivasyon işlemi uygulanmamış bütün biyosorbentinin giriş pH değerini arttırdığı tespit edilmiştir ve en yüksek giderim verimi pH 5' te % 24 olarak belirlenmiştir (Şekil 7).

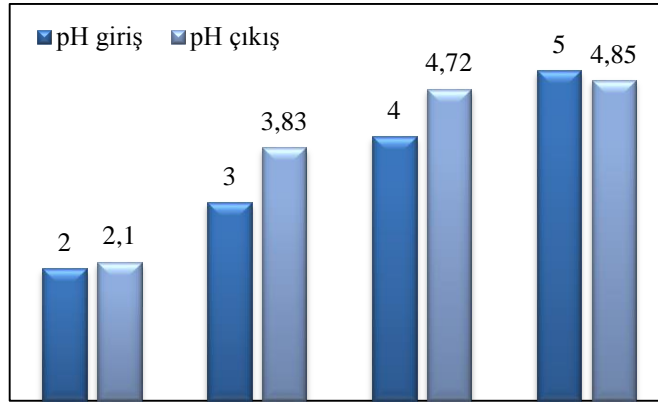


Şekil 7. Aktive edilmemiş biyosorbentın çıkış pH'ına etkisi

Aktive edilen tütün biyosorbenti bünyesindeki asidi tamamen bırakmadan biyosorpsiyon prosesinde uygulamaya alındığında çıkış pH değerini olumsuz etkilemektedir ve giderim verimini düşürmektedir. Şekil 8’ de görüldüğü gibi giriş pH değeri 9 ayarlandığında biyosorbent ilave edildiği andan itibaren ilk 10 dakika içerisinde ortam pH’ını düşürdüğü ve Cu^{+2} iyonlarının biyosorbent yüzeyine tutunmasını engellediği belirlenmiştir. Aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra bünyesindeki asidi alınan biyosorbentin ise ortam pH’ını arttırmış ve pH 4’te en yüksek giderim verimi % 91 olarak belirlenmiştir (Şekil 9).



Şekil 8. Asitliği alınmamış biyosorbentin çıkış pH’ı üzerindeki etkisi



Şekil 9. Aktivasyon işlemi uygun olarak yapılan biyosorbentin çıkış pH’ı üzerine etkisi

4. Sonuçlar

Biyosorpsiyon proseslerinde iyi sonuçlar alınabilmesi için optimum ortam koşulları ve biyosorbentin aktivasyon işlemleri uygun bir şekilde yapılmalıdır. Yapılan çalışmada farklı şekillerde uygulamaya alınan biyosorbentlerin ortam pH’ını nasıl etkilediği ve Cu^{+2} giderim verimleri incelenmiştir. Herhangi bir aktivasyon işlemi uygulanmamış tütün biyosorbentinin ortam pH’ını arttırdığı ve Cu^{+2} iyonlarını % 24 oranında giderdiği belirlenmiştir. Aktivasyon

işlemi uygulanmış ancak asitliği alınmamış biyosorbentin ortam pH'ını sürekli düşürdüğü ve dolayısıyla Cu^{+2} giderim veriminin düşük olduğu (% 18) saptanmıştır. Aktivasyon işleminin uygun olarak gerçekleştirdiği biyosorbentin ise düşük pH'larda ortam pH'ını arttırdığı ancak pH 4 ve 5'te hemen hemen aynı düzeyde düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu şekilde aktive edilen biyosorbent % 92 oranında Cu^{+2} iyonlarının giderdiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde uygun aktivasyon işlemleri gerçekleştirilen bütün biyosorbentlerinin iyi düzeyde Cu^{+2} iyonlarını giderdiği belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Özdemir T. Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşınımının İncelenmesi. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. 2006, 138s.
- [2] Alp T. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılması İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği ABD. 2007, 156s.
- [3] Taşkesen Ş. Sulu Çözeltilerden Bakır İyonlarının Gideriminde Öğütülmüş Kemığın Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. 2009, 86s.
- [4] İlhan S, Çabuk A, Filik C, Çalışkan F. Effect of Pretreatment on Biosorption of Heavy Metals by Fungal Biomass. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2004; 5, 1, 11-17.
- [5] Liu H, Chen B, Lana Y, Chenga Y. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous Thiobacillus thiooxidans. Chem. Engineering J. 2004; 97, 195–201.
- [6] Horsfall M J, Abia AA, Spiff AI. Removal of Cu (II) and Zn (II) İons From Wastewater By Cassava (Manihot esculenta Cranz) Waste Biomas. African J. of Biotech. 2003; 2, 360-364.
- [7] Beolchini F, Pagnanelli F, Toro L, Veglio F. Copper biosorption by Sphaerotilus natans confined in UF membrane module: experimental study and kinetic modeling, Hydrometallurgy, 2004; 72 (1-2), 21-30.
- [8] Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Inc. 396 p, Florida, USA. 2000.
- [9] Özer A, Gürbüz G, Çalimli A, Körbahti BK. Biosorption of copper(II) ions on Enteromorpha prolifera: Application of response surface methodology (RSM). Chemical Engineering Journal. 2009; 146: 377-387.
- [10] Aksu Z. Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parametres of the Biosorption of Nickel(II) İons Onto Chlorella vulgaris. Process Biochem. 2002; 38, 89-99.
- [11] Wang J, Chen C. Biosorption of Heavy Metals by Saccharomyces cerevisiae: A Review. Biotechnology Advances. 2006; 24, 427–451.
- [12] Volesky B. Sorption and Biosorption. BV Sorbex Inc.. Montreal, St. Lambert, Quebec. Canada. 2003.
- [13] Al-Qodah Z. Biosorption of Heavy Metal İons From Aqueous Solution by Activated Sludge. Desalination. 2006; 196, 164-176.
- [14] Luo SL, Yuan L, Chai LY, Min XB, Wang YY, Fang Y, Wang P. Biosorption Behaviors of Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} and Mixture by Waste Activated Sludge, Trans. Nonferrous Met. SOC. China, 2006; 16, 1431–1435.
- [15] Ju DJ, Byun IG, Park JJ, Lee CH, Ahn GH, Park TJ. Biosorption of a Reactive Dye (Rhodamine-B) From an Aqueous Solution Using Dried Biomass of Activated Sludge, Bioresource Technology, 2008; 99, 7971–7975.
- [16] Mustafaoğlu D. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği ABD. 2011, 90s.
- [17] Sheng PX, Yen-Peng T, Paul CJ, Liang H. Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanisms, J. Coll. Inter. Sci., 2004; 275, 131–141.
- [18] Gong R, Ding YD, Liu H, Chen Q, Liu Z. Lead biosorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. Chemosphere. 2005; 58, 125-130.
- [19] Gürbüz MG. Bakır (II) ve Nikel (II) İyonlarının Enteromorpha prolifera' ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği ABD. 2006, 149s.
- [20] Demirel S. Doğal Ortamdaki Fizikokimyasal Şartların Ağır Metal Biyosorpsiyonuna Etkisi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Çevre Mühendisliği ABD. 2008, 130s.

[21] Sađ Y, Kutsal T. Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on Zoogloea ramigera and Rhizopus arrhizus. Biochemical Engineering Journal. 2000; 6, 145-151.