



STRONSIYUM İYONLARININ Ca-ALJİNAT BİYOPOLİMER KÜRECİKLERİ İLE BİYOSORPSİYONU

Cem Gök^{1*}, Şule Aytaş¹, Udo Gerstmann²

¹Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100 Bornova-İZMİR, Türkiye

²Helmholtz-Zentrum München, German Research Center for Environmental Health, Institute of Radiation Protection, Ingolstädter Landstr. 1, 85764 Neuherberg, Germany

Bu çalışmada, stronsiyum iyonlarının kesikli sistemde sulu çözülden kalsiyum aljinat biyopolimer kürecikleri üzerine biosorpsiyon davranışları incelenmiştir. Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri, Na-aljinattan kalsiyum iyonları ile yumurta kabuğu modeline göre çapraz bağlanması yolu ile elde edilmiştir. Başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç Sr konsantrasyonu, çalkalama süresi, biyokütle dozu ve sıcaklık gibi optimum biosorpsiyon parametreleri belirlenmiş ve elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Bunun yanında, bu sistem için adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Bu çalışmanın deneysel verilerine dayanarak, Ca-aljinat biyopolimer küreciklerinin, seyreltik sulu çözümlerden stronsiyum iyonlarının uzaklaştırılması için etkin bir biosorbent olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biosorpsiyon, Stronsiyum, Ca-aljinat, Biosorbent

BIOSORPTION OF STRONTIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTION USING Ca-ALGINATE BIOPOLYMER BEADS

Biosorption of strontium ions from aqueous solution onto calcium alginate biopolymer beads was investigated in a batch system. Ca-alginate biopolymer beads were prepared from Na-alginate via cross-linking with divalent calcium ions according to the egg box model. Optimum biosorption conditions were determined as a function of initial solution pH, initial Sr concentration, contact time, biomass dosage and temperature. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) models were applied to describe the biosorption isotherm of Sr ions by Ca-alginate biopolymer beads. The thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , ΔG) for Sr sorption onto biosorbent were also determined from the temperature dependence. The results indicate that this biosorbent has a good potential for removal of Sr ions from dilute aqueous solution.

Keywords: Biosorption, Strontium, Ca-alginate, Biosorbent

* cem.gok@ege.edu.tr

1. GİRİŞ

Metal iyonlarının ve radyonüklitlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve uzaklaştırılması için kullanılan metotlar genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknolojileri içermektedir. Ekstraksiyon, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve adsorpsiyon vb. gibi konvansiyonel yöntemler iz metallerin konsantrasyonunu azaltmak için kullanılmaktadır. Son yıllarda bu konvansiyonel yöntemlere ilave olarak mikroorganizmaların çeşitli türleri ile yapılan konsantrasyon etme işlemleri yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Konvansiyonel proseslerle karşılaştırıldığında, yeni metotların ekonomik olmalarının yanı sıra kontaminantların uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde uygulanabilmeleri gerekmektedir. Mikroorganizmaların kullanıldığı atık suların arıtılması ile ilgili yöntemlerden biri de biyosorpsiyon tekniğidir. Konvansiyonel metotlara alternatif olabilecek biyosorpsiyon tekniği; pasif bağlanma ile ölü hücrelerle sıvı ortamlardan metal iyonlarının veya radyonüklitlerin giderilmesi olarak tanımlanabilir. Metallerin biyosorpsiyonu genellikle; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökeltme, koordinasyon oluşumu ve metallerin şelatlanması olaylarına dayanmakta olup, hızlı ve tersinir bir olaydır. Alg (yosun), fungi (mantar), maya ve bakteri gibi birçok çeşit biyosorbent son yıllarda metallerin ve radyonüklitlerin ayrılmasında oldukça etkili, güvenilir, ekonomik ve çevreyle uyumlu olmaları bakımından bir çok araştırmaya konu olmuştur[1,2,3].

Aljinat, zincir boyunca rasgele düzenlenmiş β -D-mannuronik ve α -D-guluronik asit gruplarını içeren lineer bir polisakkarit ailesinin genel ismidir. Kahverengi alglerin temel bileşenidir ve kahverengi alglerden elde edilir. Aljinat polimerlerinde genel olarak karboksil grupları en bol bulunan asidik fonksiyonel gruplardır ve alglerin sorpsiyon kapasiteleri bu metal bağlayıcı mevkilerin varlığına bağlıdır[4].

Stronsiyum, periyodik tablonun ikinci grubunda yer alan toprak alkali bir metaldir ve ilk olarak 1798 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından bulunmuştur. Stronsiyum, yer kabuğunun %0.04 ortalama konsantrasyonu ile en çok bulunan elementler arasında 15. sırada bulunur. Deniz suyunda ise %0.0008 konsantrasyon ile 10. sıradadır. Stronsiyumun bilinen 28 izotopu bulunmaktadır ve radyoaktif etkilerinden dolayı en çok bilinen ve önemli izotopu olan Sr-90; 29.1 yıl yarı ömre ve yüksek enerjili β yayımlayıcı olması gibi önemli özelliklere sahiptir. Stronsiyumun teknoloji ve endüstride bir çok kullanım alanı vardır.

Ancak stronsiyum, kimyasal ve biyolojik davranışının kalsiyuma benzemesi nedeniyle insan vücudunda, kemiklerde ve dişlerde birikerek bazı biyolojik etkilere neden olması sebebiyle insan sağlığını tehdit edebilmektedir. Atom bombası denemeleri ve Çernobil nükleer santral kazası ile çevreye yayılmış Sr-90 izotopu, kemiklere tutunarak birikmesi nedeniyle kemik kanseri gibi hastalıklara yol açabilmektedir. Ayrıca, bazı stronsiyum bileşiklerinin deri, mukoza üzerinde tahriş edici etkisinin olduğu, büyüme ve kemikler üzerinde de sağlık problemleri yarattığı gözlenmiştir [5,6].

Bu çalışmada, Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri, divalent Ca^{2+} iyonları ile ticari bir ürün olan Na-aljinatın yumurta kabuğu modeline göre (egg-box model) çapraz bağlanması ile elde edildi [7,8]. Böylelikle istenilen biyosorbent kürecikleri, kolay bir yolla uygun fiziksel stabilitede ve morfolojik yapıda elde edilir. Hazırlanan Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri ile stronsiyum iyonlarının sulu çözeltilerden farklı koşullarda adsorplama verimleri araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metodlar

Biyosorbent olarak kullanılan Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri daha önce yapılan çalışmadaki prosedüre göre hazırlanmıştır [8].

Denemelerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Fluka Firmalarından temin edilmiş olup; analitik saflıktadır. Çalışmada kullanılan stronsiyum çözeltileri, Sr-85 ana stok çözeltisinden istenilen konsantrasyonlarda, 0,1 M HNO₃ içinde ara stok çözeltileri hazırlanarak kullanılmışlardır. Ayrıca, çökelmeleri engellemek için stok çözeltilere az miktarda taşıyıcı SrCl₂ eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler ile, stronsiyum iyonlarının aljinat biyopolimer kürecikleri tarafından sulu çözeltilerden farklı koşullarda adsorplama verimleri araştırılmıştır. Alım denemeleri, termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda, kesikli yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, başlangıç pH'ı, başlangıç Sr konsantrasyonu, çalkalama süresi, biyokütle dozu ve sıcaklık gibi optimum biyosorpsiyon parametreleri araştırılmıştır.

Bu çalışma için bir çok izoterm eşitliğinden üçü; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikte belirtilmiştir;

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Bu eşitlikte q_e , denge anında adsorbe edilen metal iyonu miktarı; C_e , denge anında çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu; Q_0 , sorpsiyon kapasitesini belirtmektedir. b ise sorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitidir.

Denge parametrelerini hesaplayabilmek için Langmuir eşitliği aşağıdaki şekilde lineerize edilebilir [9];

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Freundlich izotermi şu eşitlikle belirtilmiştir;

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

burada K_f ve n empirik Freundlich sabitleridir. Lineerize edilmiş Freundlich eşitliği aşağıda gösterilmiştir [9];

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n \log C_e} \quad (4)$$

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermine ilişkin eşitlik aşağıda belirtilmiştir;

$$\ln C_{ads} = \ln x_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

burada C_{ads} , adsorplanan metal iyonu konsantrasyonudur. X_m , maksimum sorpsiyon kapasitesi ve β , sistem enerjisi ile ilgili sabitlerdir [10].

Sisteme ilişkin termodinamik parametreleri incelemek için, stronsiyum iyonlarının biyosorbent üzerine değişik sıcaklıklarda biyosorpsiyonları incelenmiştir. Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°), ve entropi değişiminin (ΔS°) değerleri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

Serbest enerji (ΔG°) değeri ise

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

denklemden bulunmuştur [11].

Biyopolimer aljinat küreciklerinin yüksek miktarda organik bileşenler ve kalsiyum içermesi nedeniyle, sıyırma (stripping) tekniği ile yapılan çalışmalarda elde edilen çözeltilerin bulanık olması ve çeşitli girişimler içermesi nedeniyle çözeltiler analiz amaçlı kullanılamamıştır. Bu nedenle, küreciklerin asitte çözündürülmesi yöntemi uygun bulunarak çalışmalarda kullanılmıştır. Bu amaçla, küreciklerin konsantre sıcak nitrik asitte çözündürülmesi sonucunda elde edilen çözeltiler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerde bulunan Sr-85 izotopunun gama verici olması sebebiyle yüksek verimli saf germanyum (HpGe: High Purity Germanium) dedektörlerden oluşan gama sayım sistemleriyle gama sayımı yapılmıştır.

DeneySEL çalışmalarda adsorplanan stronsiyum miktarı başlangıçtaki ve dengedeki aktivite konsantrasyon farkından hesaplanarak, biyosorpsiyon yüzdeleri (%) ve dağılıma katsayıları (K_d) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, aşağıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

$$\% \text{Biyosorpsiyon Verimi} = \frac{A_i - A_s}{A_i} \times 100 \quad (8)$$

$$K_d = \frac{A_i - A_s}{A_s} \times \frac{V}{m} \quad (\text{mL/g}) \quad (9)$$

A_i : Başlangıç çözeltisinde aktivite (Bq)

A_s : Adsorpsiyon sonrası çözeltideki aktivite (Bq)

V: Çözelti hacmi (ml)

m: Biyosorbent miktarı (g)

3. DENEYSEL SONUÇLAR

Kesikli sistemde optimum biyosorpsiyon parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan stronsiyum çözeltileri; stronsiyumun 10 mL'lik 100000 Bq (10000 Bq/mL) aktivite konsantrasyona sahip stok çözeltilerinden hazırlanmıştır. 25 °C'de sabit sıcaklıkta belirli karıştırma hızına ayarlanan çalkalayıcıda yapılan denemelerde öncelikle optimum pH değeri araştırılmıştır. Başlangıç pH'ı 1 ile 9,5 aralığında ayarlanarak stronsiyumun adsorpsiyonunda en uygun pH değeri araştırılmıştır. Başlangıç stronsiyum konsantrasyonunun etkisini incelerken, aktif olmayan stronsiyum izotoplarıyla 10 ile 1000 ppm konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Daha sonraki aşamada zamanla adsorpsiyon değişimini incelemek amacıyla çalkalama süresi 30 dakika ile 360 dakika aralığında incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer bir parametre biyosorbent dozu 1 ile 20 g/L aralığında değiştirilerek en iyi oran araştırılmıştır. 20 ile 50 °C aralığında değişik sıcaklıklarda yapılan denemeler sonucunda sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) biyosorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiş ve elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir ($R^2=0.9963$). Buna göre, stronsiyum iyonlarının biyosorbentte yer alan fonksiyonel gruplar/bağlayıcı bölgelere tek tabakalı olarak bağlandığı kabul edilmektedir. Langmuir modeline göre maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi (Q_0) 588 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Aşağıdaki çizelgeden görüldüğü gibi ΔH° değerinin pozitif olması sistemin endotermik olduğunu göstermektedir. Stronsiyum iyonlarının biyosorbent üzerine biyosorpsiyonu için sıcaklığın artışı ile ΔG° 'nin daha küçük değerlere indiği görülmüştür. Buda prosesin yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 1. Stronsiyum İyonlarının Ca-aljinat Biyopolimer Kürecikleri Üzerine Biyosorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			
		293 K	303 K	313 K	323 K
112,78	0,43	-13,95	-18,28	-22,60	-26,92

4. TARTIŞMA VE YORUM

Elde edilen verilerden, sulu çözeltilerden stronsiyum iyonlarının Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri ile biyosorpsiyonunun yüksek verimle mümkün olabileceği gözlenmiştir. Başlangıç pH'ı, başlangıç Sr konsantrasyonu, karıştırma süresi ve biyokütle dozu Sr iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunda etkin parametrelerdir. Optimum koşullarda sulu çözeltilerde Sr iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve denge sabitleri sırasıyla % 99±1 ve 37350±1216 mL/g olarak hesaplanmıştır (pH: 7.00, Sr: 1000 Bq, t: 120 dak, Biyokütle Dozu: 5 g/L).

Günümüzde giderek artan bir ilgi gören biyosorpsiyon metodu, radyonüklitlerin ve ağır metallerin atık sulardan gideriminde önemli bir çözüm teklifi olabilir. Farklı özelliklerde alglerle ve hazırlanmış aljinat biyopolimerleri ile radyonüklitlerin sulu çözeltilerden giderimi üzerine deneysel çalışmalar sürdürülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Gadd, G.M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 13–28, 2009.
- [2] Volesky, B., *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Florida, 1989.
- [3] Wase J., Forster C., *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor&Francis Publicat, Londra, 1997.
- [4] Davis T.A., Volesky B., Mucci A., A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, 4311–4330, 2003.
- [5] Başçetin E., Atun G., Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite, *Applied Radiation and Isotopes*, 64, 957–964, 2006.
- [6] Chegrouche S., Mellah A., Barkat M., Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 235, 306–318, 2009.
- [7] Nayak D., Lahiri S., Biosorption of toxic, heavy, no-carrier-added radionuclides by calcium alginate beads, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267, 1, 59–65, 2006.
- [8] Gök C., Aytas Ş., Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 369–375, 2009.
- [9] Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43–52, 2005.
- [10] Yusan S., Akyıl S., Sorption of uranium(VI) from aqueous solutions by akaganeite, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 388–395, 2008.
- [11] Donat R., Aytas S., Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on *Ulva sp.* Na bentonite composite adsorbent, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 265, 1, 107-114, 2005.