



Cystoseira Barbata* İle Toryum Biyosorpsiyonu** **Biosorption of radioactive thorium by *Cystoseira barbata

Yeliz Özüdoğru* 

*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Çanakkale

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: yelizozudogru@hotmail.com

Geliş Tarihi /Received: 05.11.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216212

Kabul Tarihi / Accepted: 13.12.2018

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf şekli/How to cite: ÖZÜDOĞRU, Y. (2019). *Cystoseira Barbata* İle Toryum Biyosorpsiyonu. DEUFMD, 21(62), 461-468.

Öz

Bu çalışmada, *Cystoseira barbata*'nın biyosorbent olarak kullanılmasıyla, sulu çözeltide bulunan Th (IV) radyoaktif iyonlarının giderilmesine çalışılmıştır. Kesikli ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve biyosorpsiyona pH, süre ve derişim gibi etkileri incelenmiştir. Tutunma miktarının pH değişiminden pek etkilenmediği belirlenmiştir. Süre denemeleri sonucunda ise, biyosorpsiyon işleminin ilk 150 dakika içerisinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Derişim denemeleri sonucunda elde edilen verilere, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, qm değeri 39,45 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu belirlenmiştir. Yapılan SEM (Scanning Electron Microscop) ve FTIR (Fourier transformed-infrared spectroscopy) analizleri ile radyoaktif maddenin alg yüzeyinde meydana getirdiği değişiklikler gözlenmiş ve Th (IV) radyoaktif iyonlarının alg yüzeyinde hangi gruplara tutunduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Cystoseira barbata*, Th, biyosorpsiyon.

Abstract

In this study, it was tried to remove Th (IV) radioactive ions in aqueous solution by using *Cystoseira barbata*. Batch extraction method was applied and pH, contact time and concentration effects were investigated. It was determined that the amount of removal was not affected by pH change. As a result of time effects, it was observed that the biosorption process reached equilibrium with in the first 150 minutes. Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and qm value was found to be 39,45 mg/g. The Freundlich isotherm model showed slightly stronger correlation than Langmuir isotherm. SEM and FTIR analysis were performed to find out the changes on the surface of algae loaded with Th (IV) radioactive ions and the groups Th (IV) attached on algae surface.

Keywords: *Cystoseira barbata*, Th, biosorption.

1. Giriş

En çok üzerinde durulan çevre kirliliği kaynaklarından birisi de ağır metal kirliliğidir. Radyoaktif atıklar tıp, metal yüzey kaplama, endüstri, araştırma- uygulama, madencilik ve yakıt uygulamaları sonucunda ortaya çıkabilmektedir. Bu atıklar çevreye yayılarak yeraltı sularını ve dolayısı ile de insan sağlığını ciddi boyutlarda tehdit etmektedir [1]. Bu

maddelerin diğer atıklardan daha farklı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması için çeşitli fiziksel ve kimyasal arıtım teknikleri ve yöntemleri kullanılmaktadır [2-5]. Radyoaktif maddelerin arıtımı için iyon değiştirme, kimyasal oksidasyon ya da redüksiyon, ters ozmoz, membran ayırma gibi teknikler kullanılmakla birlikte [4-6], bu tekniklerde bazı problemler yaşanmaktadır. Mesela kimyasal

çöktürme, sulu çözeltide bulunan metal iyonları 1 ile 100 mg/L arasında olduğunda pek efektif bir metod değildir. Diğer yandan, iyon değişimi, membran teknolojisi ve aktif karbon adsorpsiyon prosesi oldukça pahalı bir yöntemdir [7,8]. Atık suların ağır metallerin giderimi konusunda bulunması kolay, etkili, ekonomik ve çevreye duyarlı tekniklerin geliştirilmesi önem arz etmektedir [9]. Bu nedenle, biyosorpsiyon yöntemi, daha efektif, daha ucuz, çevreye daha az zarar veren ve dolayısı ile daha avantajlı olması nedeni ile son yıllarda tercih edilmektedir [10-12].

Biyosorpsiyon yönteminde başta algler olmak üzere bakteri ve mantarlar kullanılmaktadır [13, 14]. Alglerin, polisakkarit, amino, hidroksil, karboksil ve sülfat gibi fonksiyonel gruplara sahip olmaları nedeni ile ağır metalleri tutma kapasiteleri oldukça yüksektir [15,16]. Kahverengi algler kuru ağırlıklarının %20'si ile % 40'ı arasında aljinik asit içermekte ve bu nedenle de alglerin metal iyonlarını tutma kapasiteleri daha yüksek olmaktadır [17, 18].

Biyosorpsiyon yönteminde alg kullanılarak radyoaktif metal giderimi yapılan pek çok çalışmalar bulunmaktadır [4, 9, 19]. Bu çalışmalarda kesikli ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve denemelerde, pH, sıcaklık, derişim gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. Atık sularında bulunan Th (IV) iyonlarının alg kullanarak giderilmesine yönelik de pek çok çalışma bulunmaktadır [20-24].

Toryum (Th), hem çevresel etkilerinden dolayı, hem de endüstriyel uygulamaları açısından, en tehlikeli ağır metallerden birisidir [1,25]. Th, nükleer yakıt olarak, bileşikleri ise kimyada, endüstride, seramik üretiminde, yüksek kalitedeki lens üretiminde ve maden işletmeciliğinde kullanılmaktadır [19, 26].

Bu çalışmanın amacı, çevre ve insan sağlığı için oldukça tehlikeli olan Th (IV) radyoaktif elementinin, daha önceden denenmemiş bir alg türü olan *Cystoseira barbata* kullanarak sucul ortamdan giderimini sağlamaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Biyokütle olarak *C. barbata*'nın hazırlanması

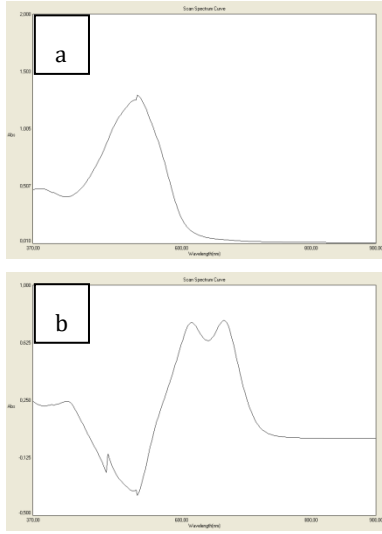
Esmer alglerden olan *C. barbata* (Stackhouse) C. Agardh, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nin Dardanos Kampüsünden toplanmıştır. Biyomas, temizlenmiş, yıkanmış ve 60°C'de etüvde kurutulmuştur.

2.2. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kullanılan tüm kimyasallar, analitik hassasiyette olup, Merck firmasından temin edilmiştir. Denemelerde kullanılan tüm çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır. Biyosorbisyon denemeleri için, stok Th(IV) çözeltisi $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bileşiği kullanılarak 1000 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlanması için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Biyosorpsiyon denemelerinde Wise Bath WSB-30 model sıcaklık ayarlamalı çalkalayıcı su banyosu kullanılmıştır. Biyosorpsiyon denemeleri sonucunda örnekler, Millipore Millex-HV hydrophilic PVDF 0,45 µm şırınga filtre ile süzölmüştür. Süzölen örneklerdeki Th(IV) iyon derişimini bulabilmek için, örneklerden 3ml alınıp, 0,2 ml Arsenoza (II) çözeltisi ve 1 ml 1 M HNO_3 çözeltisi ilave edilmiş ve 5 ml'ye tamamlanmıştır. Ölçüm öncesinde hem kör çözeltisinin, hem de Th(IV) çözeltisinin dalga boyu taraması yapılmış (Şekil 1), örneklerdeki Th(IV) radyoaktif madde miktarı Rayleigh Vis-7220G spektrofotometre ile 667 nm.'de ölçölmüştür. Örneklerin karakterizasyonda, Fourier transformed-infrared spectroscopy (FTIR) için, Perkin-Elmer FTIR Spectrometre (Spectrum BX-II) ve Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM 7100F) cihazları kullanılmıştır.

2.3. Biyosorpsiyon denemeleri

Biyosorpsiyon yöntemi olarak kesikli ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. 100 mg *C. barbata* 50 mL'lik falkon tüplerine konularak 10 mL'lik Th(IV) çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan örneklerin farklı pH'larda, farklı sürelerde ve farklı derişimlerde denemeleri yapılmıştır. Örnekler, 250 rpm hızındaki çalkalamalı su banyosunda ve üç tekrarlı olacak şekilde çalkalanmış, şırınga filtre ile süzölen ve spektrofotometrede okunmuştur.



Şekil 1. Kör (a) ve Th(IV) (b) çözeltisinin dalga boyu taraması

2.4. pH denemeleri

pH denemeleri için 100 mg *C. barbata*'ya farklı pH'larda (2-3-5-7-9) bulunan 10 ppm'lik 10 ml. Th(IV) çözeltileri ilave edilerek 50 ml'lik falkon tüplerine konulmuştur. Sıcaklık ayarlı çalkalamalı su banyosunda 1 saat süre ile 250 rpm hızında ve oda koşullarında çalkalanmıştır. Örnekler süzülüş adsorbe edilen Th(IV) miktarının hesaplanabilmesi için spektrofotometrede okunmuştur.

pH'a bağlı % Tutunma kapasitesi Eşitlik (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$\%Tutunma = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (1)$$

Denklemdaki C_o değeri başlangıç radyoaktif madde derişimini (mg/L), C_e ise dengedeki radyoaktif madde derişimini (mg/L) vermektedir.

2.5. Süre Denemeleri

C. barbata'nın süre denemeleri için, 100 mg biyokütle falkon tüplerinde bulunan 10 mL'lik Th(IV) çözeltilerine ilave edilmiştir. Çalkalamalı su banyosunda 250 rpm hızında farklı sürelerde (10-25-50-100-150-200 ve 300 dk) çalkalanmıştır. Süreye bağlı q_t değerleri Eşitlik (2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{M} * V \quad (2)$$

Denklemdaki q_t değeri, adsorblanan radyoaktif madde miktarını (mg/g), C_o ve C_e sırasıyla başlangıç ve dengedeki radyoaktif madde derişimini (mg/L), V çözelti hacmini (L), M ise biyosorbentin kütlesini (g) göstermektedir.

2.6. Adsorpsiyon izotermeleri

Farklı derişimlerde (5-10-20-50-100-150-200-300-350-400-450 ve 500 mg/L) bulunan 10 ml.lik radyoaktif madde çözeltileri 100 mg *C. barbata*'ya ilave edilmiş, 150 dk süre ile çalkalanmıştır.

Adsorbent yüzeyinde oluşan adsorpsiyon olayı, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Langmuir izoterm modeli Eşitlik (3)'de gösterilmiştir [27].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m a_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Burada q_e , adsorplanan radyoaktif madde miktarını (mg/g), C_e dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan radyoaktif madde derişimini (mg/L), q_m maksimum adsorbsiyon kapasitesini ve a_L de adsorbsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir. Lineer regresyon analizine göre C_e / q_e değerinin C_e değerine karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini, doğrunun kesim noktası ise $1/q_m a_L$ değerini vermektedir.

Çok tabakalı adsorbsiyon modelinden üretilerek heterojen yüzeyler için uygulanan Freundlich izoterm modeli Eşitlik (4)'de gösterilmiştir [28].

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Burada, q_e denge anında biyokütle üzerine adsorplanan radyoaktif madde miktarını (mg/g), K_f adsorbsiyon kapasitesini (mg/g), n_f Freundlich izoterm sabitini, C_e denge halinde çözeltide kalan radyoaktif madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik (4)'de her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale gelen yeni denklem Eşitlik (5)'de gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n_f \log C_e \quad (5)$$

Bu eşitlikte, $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir. $1/n_f$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir.

2.7. Biyomasın karakterizasyonu

FTIR analizi için, *C. barbata* 60° C'de ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüvde kurutulmuş, 1 mg biyomas, 100 mg KBr ile pelet haline getirilmiştir. Biyomasın karakterizasyonda aralık olarak 400-4000 cm⁻¹ kullanılmıştır. Radyoaktif maddenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası alg yüzeyinde meydana gelen değişiklikleri gözlemleyebilmek için voltaj aralığı 5-7 kV ayarlanmış Scanning Electron Microscop (SEM, Jeol JSM 7100F) kullanılmıştır. Analiz öncesi, örnekler kurutularak altın ile kaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1. pH denemeleri

Biyosorpsiyon denemelerinde en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Çünkü, biyokütledeki fonksiyonel grupların aktivitesini ve adsorbe edilecek iyonların çözeltideki aktivitesine etki etmektedir [29].

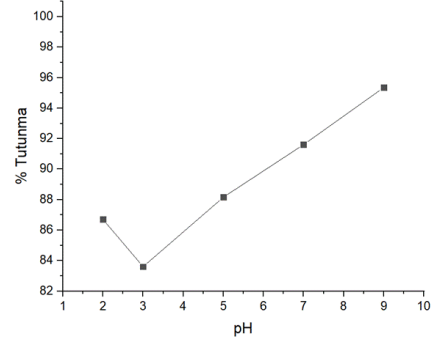
Biyosorpsiyona pH'ın etkisinin incelenmesi için, 100 mg *C. barbata*'ya farklı pH'larda (2-3-5-7-9) bulunan 10 ppm'lik 10 ml. Th(IV) çözeltileri ilave edilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen veriler Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre, pH 3'den sonra Th(IV) iyonunun % tutunma kapasitesi artmıştır. Yapılan diğer çalışmalarla elde edilen veriler uygunluk göstermektedir [28, 30].

3.2. Süre denemeleri

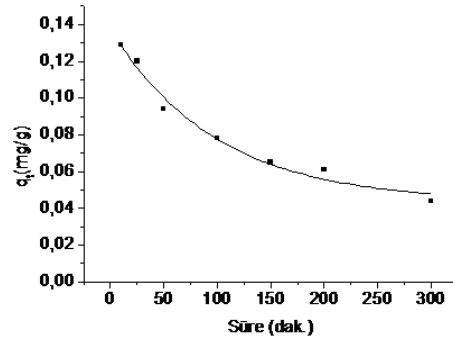
Radyoaktif iyonların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon süresi de oldukça önemlidir. Kullanılan biyokütle ve radyoaktif iyon ya da metala bağlı olarak biyosorpsiyon süresi değişmekle birlikte, genel anlamda bakıldığında ortalama olarak 2 saat içerisinde reaksiyonun dengeye geldiği belirtilmektedir [12].

Süre denemeleri için, hazırlanan örnekler, farklı sürelerde (10-25-50-100-150-200 ve 300 dk) çalkalamalı su banyosunda 250 rpm hızında çalkalanmış, q_t değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3'de gösterilmiştir. Sürenin artması ile birlikte, q_t değerlerinin de azaldığı görülmüştür. İlk 50 dakika içerisinde adsorplanan iyon derişiminin (q_t değeri 0,13-

0,12 mg/g) en fazla olduğu, zamanın artmasıyla birlikte azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 2. *C. barbata*'nın pH'a bağlı % tutunma grafiği



Şekil 3. *C. barbata*'nın süreye bağlı q_t değerleri

3.3. Adsorpsiyon izotermi

Biyosorpsiyon yöntemi, radyoaktif iyonlar için hızlı ve geri dönüşümlü bir prosestir [31]. Adsorpsiyon çalışmaları ile çeşitli modeller yapılarak, radyoaktif iyonların biyokütleyle nasıl tutunduğu anlaşılabilir. Farklı derişimlerde (5-10-20-50-100-150-200-300-350- 400-450 ve 500 mg/L) bulunan Th(IV) radyoaktif çözeltileri oda koşullarında 150 dk süre ile çalkalanmıştır. Elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1'e göre, Freundlich izoterm modelinin ($R^2 = 0,9627$) Langmuir izoterm modeline göre ($R^2 = 0,9425$) daha çok uyduğu belirlenmiştir. *C. barbata*'nın Th(IV) iyonunu maksimum adsorplama kapasitesinin ise (q_{max}) 39,45 mg/g olduğu hesaplanmıştır. *C. barbata* için hesaplanan q_{max} değeri ile farklı biyokütlelerin

q_{max} değerlerinin karşılaştırılması Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. *C. barbata*'da Th (IV) için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)

Langmuir izoterm modeli		Freundlich izoterm modeli			
q_m (mg/g)	a_L	R_L^2	n_f	K_f (mg/g)	R_f^2
39,45	21,99	0,9425	0,64	3,085	0,9627

Tablo 2. Th (IV) iyonunun farklı biyosorbentle biyosorpsiyon kapasiteleri

Biyokütle	Radyoaktif iyon	q_{max} (mg/g)	Referans
<i>R. arrhizus</i>	Th	238,1	[32]
<i>Cystoseira indica</i>	Th	169,49	[26]
<i>Aspergillus niger</i>	Th	22	[33]
<i>Cystoseira indica</i> (CaCl ₂ ile işlem görmüş)	Th	195,7	[34]
<i>Ulva gigantea</i>	Th	2,728	[3]
<i>Cystoseira barbata</i>	Th	21,99	Bu çalışma

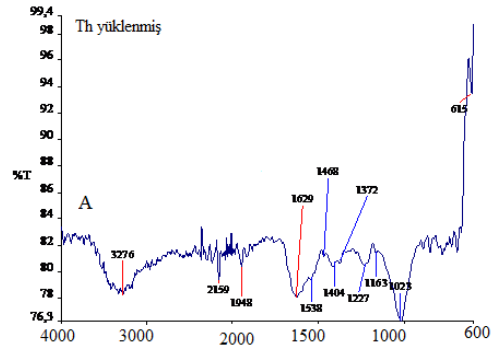
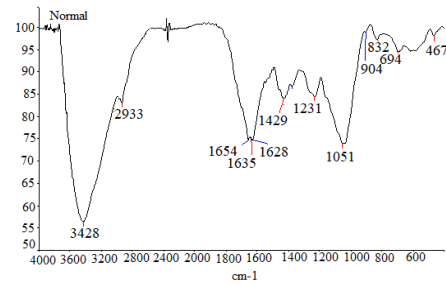
3.4. Biyomasın karakterizasyonu

3.4.1. FTIR analizi

FTIR analizleri, alg yüzeyinde meydana gelen adsorplama olayının tanımlanmasında kullanılır. Algler içerdikleri protein, vitamin, polisakkarit ve yağ asitlerinden dolayı, hidroksil, karboksil, amino, fosfat, amin gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler [11, 35, 36]. *C. barbata*'nın Th(IV) iyonunun yüklenmeden ve yüklendikten sonraki FTIR analizi Şekil 4'de ve fonksiyonel gruplarının değişimi ise Tablo 3'de verilmiştir. 3428 cm⁻¹'deki pikin 3276 cm⁻¹'e kaydığı görülmüştür. 2933 cm⁻¹, 1654 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹ deki piklerin ise kaybolduğu görülmüştür. Genel anlamda bakıldığında, *C. barbata*'ya Th(IV) iyonunun bağlanması bazı piklerde kaymalara neden olurken, bazı piklerin de kaybolmasını sağlamıştır.

3.4.2. SEM analizi

Denemelerde kullanılan algin yüzey yapısının anlaşılması için SEM/EDX analizleri yapılmıştır. *C. barbata*'ya Th (IV) iyonu (Şekil 5) yüklendikten sonra meydana gelen yüzey değişimi araştırılmıştır. Th (IV) iyonu yüklemesinde, yüzey değişerek katmanlı ve tabakalı bir yapıya benzemiştir. Yapılan EDX analizinde ise, yüklenen Th (IV) iyonunun varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4. *C. barbata*'nın FTIR analizi (Normal ve Th (IV) iyonu yüklenmiş hali)

Tablo 3. *C. barbata*'nın FTIR analizi sonucunda fonksiyonel grupları.

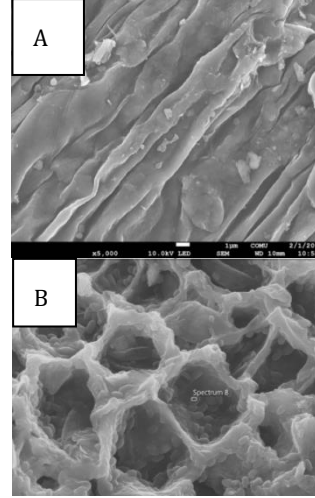
Fonksiyonel gruplar	<i>C. barbata</i>
-OH ve -NH gerilme	3428
-CH gerilme	2933
C = O grup (Amid)	1654
C-O gerilme	1429
C-O karboksil	1231
S=O gerilme	1051
S-O gerilme	832

4. Tartışma ve Sonuç

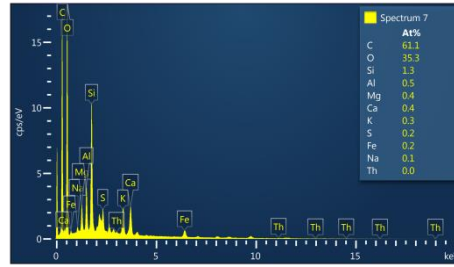
Bu çalışma kapsamında, esmer alglerden olan *C. barbata*'da Th (IV) radyoaktif iyonunun adsorplama özelliği incelenmiştir. Bu bağlamda, pH, süre, radyoaktif iyonun derişim özellikleri gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, FTIR, SEM ve EDX analizleri ile desteklenmiştir.

Yapılan analizlerden pH değişiminin etkisi incelendiğinde, Th(IV) iyonunun tutunma miktarının pH 3'den sonra artarak % 95 seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Adsorpsiyona süre değişiminin etkisi incelendiğinde ise, ilk anda hızlı bir şekilde adsorplama olayının gerçekleştiği, sürenin artması ile birlikte, kullanılan algin doygunluğa ulaşarak, adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Yapılan izoterm çalışmalarında ise, Th(IV) iyonunun adsorplanma olayının Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu ve elde edilen qmax değerinin ise, 36,45 mg/g olduğu belirlenmiştir. Yapılan FTIR analizlerinde, radyoaktif iyonlar, alg çeperinde bulunan -OH, -NH, -CH, -C=O gruplarına bağlanmıştır. SEM analizlerinde ise, radyoaktif iyonların biyomasa etkileri net bir şekilde gözlenmiş ve yapılan EDX analizleri ile de radyoaktif iyonların varlığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, radyoaktif olan Th(IV) iyonlarının gideriminde esmer alglerden olan *C. barbata*'nın kullanılabilirliği belirlenmiştir.



Şekil 5. *C. barbata*'nın saf ve Th(IV) iyonu yüklenmiş SEM (A: *C. barbata*, B: *C. barbata* + Th(IV) iyonu yüklenmiş) analizi



Şekil 6. *C. barbata*'nın EDX analizi

Teşekkür

Hazırlanan bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından FBA-2016-968 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmada yardımcı olan Melek MERDİVAN'a ve Tolga GÖKSAN'a teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Moghaddam, M.R., Fatemi, S. ve Keshtkar A. 2013. Adsorption of lead (Pb²⁺) and uranium (UO₂²⁺) cations by brown algae; experimental and thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, cilt 231, s. 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.037>
- [2] Ünak, P., Radyoaktif atıkların Yönetimi. <http://euatikege.edu.tr/files/radyoaktifatklarinyonetimi.pdf>, 2011.
- [3] Bozkurt, S., Molu, Z., Cavas, L., ve Merdivan, M. 2011. Biosorption of uranium (VI) and thorium (IV) onto *Ulva gigantea* (Kützting) bliding: discussion of adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, cilt 288(3), s. 867-874.
- [4] Keshtkar, A.R., Mohammadi, M., ve Moosavian, M.A. 2015. Equilibrium biosorption studies of wastewater U(VI), Cu(II) and Ni(II) by the brown alga *Cystoseira indica* in single, binary and ternary metal systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, cilt 303(1), s. 363-376.
- [5] Aytas, S., Gunduz, E. ve Gok, C. 2014. Biosorption of Uranium Ions by Marine Macroalga *Padina pavonia*. *CLEAN – Soil, Air, Water*, cilt 42(4), s. 498-506.
- [6] Altunyaldız, A., Başlak, C., Arslan, G. 2018. CdSe Nanokristalleri ile Mikrokapsül Hazırlama ve Cr(VI) Gideriminde Kullanılması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, cilt 20(60), s. 711-724.
- [7] Wang, J. ve Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, cilt 27(2), s. 195-226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- [8] Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. ve Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, cilt 101(14), s. 5043-5053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>
- [9] Ghasemi, M., Keshtkar, A.R., Dabbagh, R. ve Safdari S.J. 2011. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, cilt 189(1), s. 141-149. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.011
- [10] Kratochvil, D. ve Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, cilt 16(7), s. 291-300. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9)
- [11] Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont P., Wattanachira, ve S., Marhaba, T.F. 2006. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, cilt 97(18), s. 2321-2329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.032>
- [12] Gok, C. ve Aytas, S. 2014. Chapter 16 - Biosorption of Uranium and Thorium by Biopolymers, in *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, M. Fanun, Editor. Elsevier: Amsterdam, s. 363-395. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00016-8>
- [13] McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., ve Smyth, W. 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, cilt 56(1-2), s. 81-87.
- [14] Abd-El-Kareem, M.S. ve Taha, H.M. 2012. Decolorization of Malachite green and Methylene blue by two microalgal species. *International Journal of chemical and environmental engineering*, cilt 3(5), s. 297-302.
- [15] Ariff, A.B., Mel, M., Hasan, M.A. ve Karim, M.I.A. 1999. The kinetics and mechanism of lead (II) biosorption by powderized *Rhizopus oligosporus*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, cilt 15(2), s. 291-298.
- [16] Vieira, R. H. S. F. ve Volesky B. 2010. Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, cilt 3, s. p. 17-24.
- [17] Schiewer, S. ve Wong, M.H. 2000. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, cilt 41(1), s. 271-282. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00421-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00421-X)
- [18] Malik, D.J., Streat, M., ve Greig, J. 1999. Characterization and Evaluation of Seaweed-Based Sorbents for Treating Toxic Metal-Bearing Solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, cilt 77(4), s. 227-233.
- [19] Masoud Riazi, A.R.K., Mohammad Ali Moosavian, Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014. 301(2): p. 493-503.
- [20] Khani, M.H., Keshtkar, A.R., Ghannadi, M., ve Pahlavanzadeh, H. 2008. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseira indica* algae. *Journal of Hazardous Materials*, cilt 150(3), s. 612-618. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.010>
- [21] Vogel, M., Günther, A., Rossberg, A., Li, B., Bernhard, G., ve Raff, J. 2010. Biosorption of U(VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity. *Science of The Total Environment*, cilt 409(2), s. 384-395. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.011>
- [22] Wang, J.-s., Hu, X.-J., Liu, Y.-g., Xi, S.-b., ve Bao, Z.-l. 2010. Biosorption of uranium (VI) by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Journal of Environmental Radioactivity*, cilt 101(6): p. 504-508. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.03.002>
- [23] Picardo, M.C., Melo Ferreira, A.C., ve Augusto da Costa, A. C. 2006. Biosorption of radioactive thorium by *Sargassum filipendula*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, cilt 134(3), s. 193-206.
- [24] Cecal, A., Humelnicu, D., Rudic, V., Cepoi, L., Ganju, D., ve Cojocari, A. 2012. Uptake of uranyl ions from uranium ores and sludges by means of *Spirulina platensis*, *Porphyridium cruentum* and *Nostok linckia* alga. *Bioresource Technology*, cilt 118, s. 19-23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.053>
- [25] Riazi, M., Keshtkar, A.R., ve Moosavian, M.A. 2016. Biosorption of Th(IV) in a fixe d-bed column by Ca-pretreated *Cystoseira indica*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, cilt 4(2), s. 1890-1898. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.017>
- [26] Keshtkar, A.R. ve Hassani, M.A. 2014. Biosorption of thorium from aqueous solution by Ca-pretreated

- brown algae *Cystoseira indica*. Korean Journal of Chemical Engineering, cilt 31(2), s. 289-295.
- [27] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, cilt 40 (9), s. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004
- [28] Freundlich, H. 1906. Over The Adsorption in Solution. Journal of Physical Chemistry, cilt 57, s. 385.
- [29] Wang, J. 2002. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. Process Biochemistry, cilt 37(8), s. 847-850. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00284-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00284-9)
- [30] Sar, P., ve D'Souza, S.F. 2002. Biosorption of thorium (IV) by a *Pseudomonas* biomass. Biotechnology Letters, cilt 24(3), s. 239-243.
- [31] Gavrilescu, M. 2004. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. Engineering in Life Sciences, cilt 4(3), s. 219-232. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>.
- [32] Abbasizadeh, S., Keshtkar, A.R., ve Mousavian, M.A. 2013. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, cilt 220, s. 161-171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.029>
- [33] Tsezos, M. ve Volesky, B. 1981. Biosorption of uranium and thorium. Biotechnology and Bioengineering, cilt 25 (3), s. 583-604. <https://doi.org/10.1002/bit.260230309>
- [34] Riazi, M., Keshtkar, A.R., ve Moosavian, M. A. 2014. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, cilt 301(2), s. 493-503.
- [35] Lodeiro P., Barriada, Herrero, J.L., ve Sastre De Vicente, M.E. 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. Environmental Pollution, cilt 142, s. 264-273.
- [36] Davis, T.A., Volesky, B., ve Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Resource, cilt 37, s. 4311-4330