

KÖMÜRDEN ELDE EDİLEN ADSORBENT İLE BOYARMADDE UZAKLAŞTIRILMASI

REMOVAL OF DYESTUFF BY THE ADSORBENT PRODUCED FROM COAL

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU ve Betül ARKAN, *istanbul üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar 34850 istanbul*

ÖZET

Bu çalışmada linyit kömürü kullanılarak elde edilen adsorbent ile bir boya olan Acid Orange adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneyler zamanın, başlangıç konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirildi. Dengeye gelme süreleri çeşitli konsantrasyonlar için incelendi ve kinetik model geliştirildi. Denge değerleri Langmuir ve Freundlich İzotermine uygulanmış ve bu izotermelerin katsayıları bulunmuştur. Uzaklaştırma yüzdesi pH arttıkça azaldı. AG^0 değerleri Acid Orange adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu gösterdi.

ABSTRACT

In this study, the adsorption of Acid Orange was studied by the adsorbent produced from lignite. Experiments were performed as a function of time, initial concentration, adsorbent concentration, pH and temperature. Equilibrium time was studied at different concentrations and kinetic model was developed. Equilibrium values fitted to the Langmuir and Freundlich isotherms and the constants of these isotherms were calculated. Removal percent decreased with the use of pH. The values of AG^0 indicated that the adsorption of Acid Orange is spontaneous.

I.GİRİŞ

Günümüzde tekstil endüstrisinde boyanacak maddelerin özelliklerine göre çeşitli boyar maddeler üretilmektedir. Bu yüzden, boya içeren atık suların bileşenleri üretilen tekstil ürüne göre değişmektedir.

Modern tekstil boyalarının yapılarını ve renklerini korumaları için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması beklenmektedir (Easton, 1995). Bu yüzden boyalar güneş, deterjan, sabun ve, sulara karşı dayanıklı olacak şekilde üretilmektedirler. Boyaların bu özellikleri atık suların temizlenmesi yöntemlerini de etkilemektedir. Boya içeren atık suların arıtılması için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlere dayanan prosesler arasında, adsorpsiyon proseslerinin diğerlerine göre bazı avantajları vardır (Mc Kay 1999). Bu avantajları 1) daha az kullanım alanı, 2) konsantrasyon değişikliklerine göre daha az etkilenme, 3) zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, 4) tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik, 5) adsorpsiyon proseslerinde organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması olarak sıralayabiliriz.

Aktif karbon atık su arıtım proseslerinde en çok ve en etkin kullanılan adsorbenttir. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle linyit (Allen,1989), uçucu kül (Gupta, 1988;Gupta,1990), bentonit (Mahramanhoğlu, 1997), biogaz proses atığı (Namasiyavam,1995, Navasiyavam, 1992 ajNamasiyavam, 1992b), zirai atıklar (Nawar,1989), vollastonit (Singh, 1984) aktifleştirilmiş cüruf (Gupta,1997), şist (AlQodah,2000) gibi daha ucuz adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ama doğal olarak kullanılan veya düşük maliyetlerle geliştirilen bu maddelerin uzaklaştırma verimleri, bazı boyalann uzaklaştırılmasında düşük olmaktadır(Walker, 1995). Acid Orange bu maddelerden biridir. Bu nedenle bu tip maddelerin uzaklaştrılmasmda aktif karbon kullanılması gerekmektedir.

Araştırma grubumuz organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmakta ve bu amaçla ülkemizde kolaylıkla temin edilebilen ve ucuz olan başlangıç maddelerini kullanarak çeşitli adsorbentler elde etmektedir (Mahramanhoğlu, 1997;Mahramanhoğm, 1998; Mahramanhoğlu, 2000a; Mahramanhoğlu 2000b;Mahramanlıoğlu 2000c). Bu çalışmanın amacı kömürü bir başlangıç maddesi olarak kullanarak uygun proseslerle adsorbent elde etmek ve elde edilen adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini Acid Orange karşısında test etmektedir.

2.MATERYAL VE METOD

Bilindiği gibi iki türlü aktivasyon prosesi vardır.1-Fiziksel aktivasyon, 2-Kimyasal aktivasyon. (Teng 1998). Çalışmamızda fiziksel aktivasyon metodu kullanılmıştır.

2.1. Adsorbent Hazırlama:

Kırılan ve öğütülen kömür numuneleri elekten geçirilerek 0.1 mm elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmak üzere 105° C de etüvde kurutuldu. Daha sonra 20 g kuru kömür fırın içine yerleştirildi. 30 dakika fırından oda sıcaklığında N2 akımı geçirildi. Daha sonra 15 °C/dakika hızında 600° C ye kadar firm azot ortamında ısıtıldı. Bu

sıcaklıkta numune 1 saat tutulduktan sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen madde yine aynı fırında CO₂ akımı altında 900° C ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan madde saf su ile yıkanarak 8 saat boyunca etüvde 105° C de kurutuldu ve bir desikatöre alındı, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutulan numune eleklerden geçirilerek 0.1 mm elek altı olan kısmı hava geçirmez kaplara konuldu ve gereğinde kullanmak üzere saklandı. Adsorbentin yüzey alanı ölçülmeden ve adsorpsiyon denemeleri yapılmadan önce, 325° C ve vakum altında gaz giderme işleminden geçirilmiştir. Adsorbentin yüzey alanı 879 m².g⁻¹ olarak bulunmuştur.

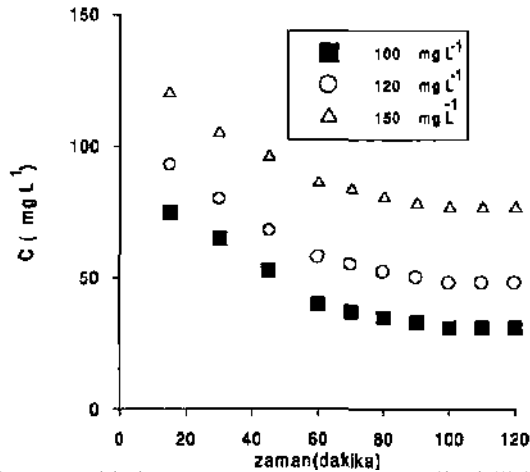
2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları:

Çözeltilerin hazırlanmasında iki defa destillenmiş saf su kullanılmıştır. pH ayarları için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Belirli hacimlerde ve konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler 0.1 g adsorbentle beraber cam şişelere yerleştirilmiş dengeye gelene kadar termostattı bir çalkalayıcıda sabit sıcaklıkta (20,20,40,ve 50° C) çalkalanmıştır. Dengeye gelme süresini tespit etmek için belirli zaman aralıklarında şişelerden pipetle numune alınmış santrüflü işlemi ile berrak faz ayrıldıktan sonra , berrak fazın konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülmüştür. Kullanılan cam malzemeden gelecek hatalardan kaçınmak için çözeltiler ayrıca deneylere paralel olarak adsorbent kullanmadan aynı cam şişelerde çalkalanmış ve cam şişelerin maddeyi ihmal edilecek ölçüde uzaklaştırdığı görülmüştür. Termodinamik çalışmaların dışında bütün deneyler 20° C de yapılmıştır.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1 Acid Orange Adsorpsiyonuna Zaman Etkisi

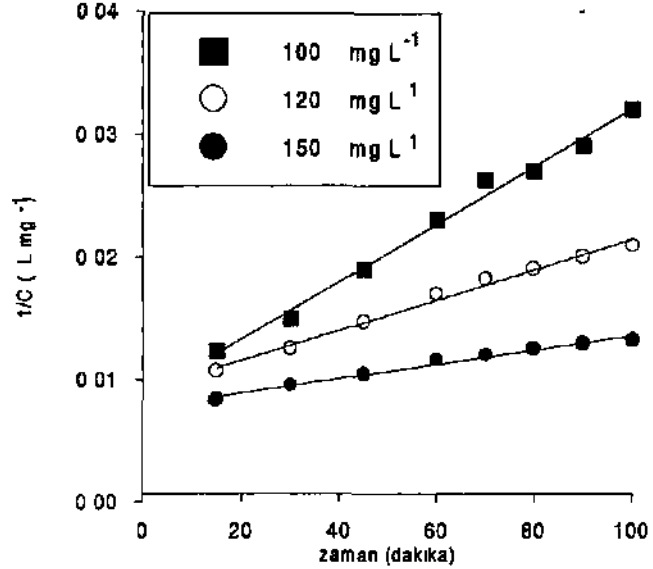
Şekil 1 boyarmadde konsantrasyonunun değişik başlangıç konsantrasyonları için zamanla değişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi çalışılan her konsantrasyon için dengeye gelme süresi 100 dakikadır ve konsantrasyonun azalma hızı zaman ile azalmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu dengeye gelme süresine etki etmemektedir.



Şekil 1 Boyarmadde konsantrasyonunun zaman ile değişimi.

3.2 Acid Orange Uzaklaştırılması için Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği değerleri antım sistemlerinin tasarımında önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden konsantrasyonun zamanla değişimi verileri çeşitli kinetik modellere uygulanmış ve ikinci mertebeden tersinmez reaksiyon kinetiği eşitliğine uyduğu görülmüştür.



Şekil 2. Boyarmadde için adsorpsiyon kinetiği grafiği.

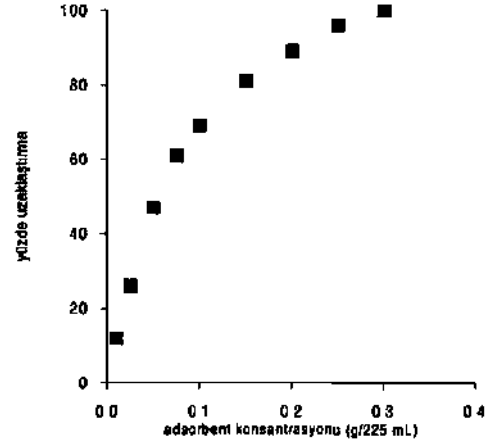
Bilindiği gibi ikinci mertebe reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$1/C = 1/C_0 + k.t \quad [1]$$

Burada C herhangi bir andaki boyarmadde konsantrasyonunu, C_0 boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu, t zamanı, k ise hız sabitini göstermektedir. 1/C ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden hız sabitleri 100, 120 ve 150 mgL⁻¹ başlangıç konsantrasyonları için 0.0023, 0.0012 ve 0.00058 L.mg.⁻¹.dakika⁻¹ bulunmuştur (Şekil 2).

3.3. Acid Orange Adsorpsiyonuna Adsorbent Konsantrasyonu Etkisi

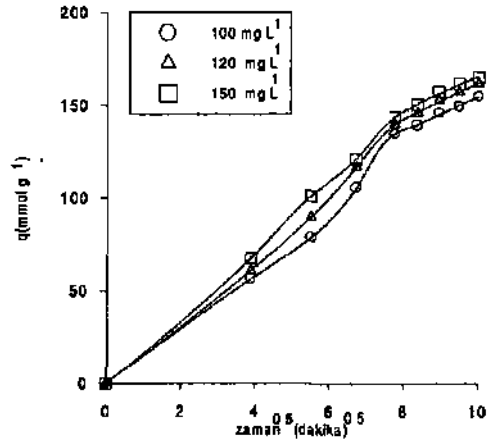
Şekil 3' de 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, adsorpsiyon, adsorbent konsantrasyonu ile artmakta ve 0.3g/ 225 mL konsantrasyonu için % 100 değerine ulaşmaktadır. Bu durum adsorbent konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir.



Şekil 3. Boyarmadde adsorpsiyonuna adsorbent konsantrasyonu etkisi.

3.4 Tanecik İçi Difüzyon

Adsorbentin dış yüzeyinde tutunmanın yanında, tanecikler gözenekli adsorbentlerin gözeneklerine difüze olurlar. Elde edilen adsorbent gözenekli yapıya sahip olduğundan, yüzey adsorpsiyonunun yanında gözenek difüzyonu da beklenmektedir. Bundan dolayı, tanecik içi hız sabiti adsorbe edilen miktar ile zamanın kökü arasında grafik çizilerek incelenmiştir. Şekil 4' de görüldüğü gibi, grafikler önce bir eğri iken daha sonra doğrusal hal almaktadır. Başlangıçtaki eğri kısım sınır tabaka difüzyon etkisi ile açıklanırken, grafiğin doğrusal olan ikinci kısmı tanecik içi difüzyon ile açıklanır (Gupta 1990; Orumwense 1996). Doğrusal olan kısımların uzantıları orj inden geçmediğinden, tanecik içi difüzyonun adsorpsiyonu kontrol eden tek mekanizma olmadığı anlaşılmaktadır. Tanecik içi difüzyon katsayısı grafiğin İkinci kısmı olan doğruların eğimlerinden hesaplanarak, çalışılan sistemde 100,120 ve 150 mg.l⁻¹ başlangıç konsantrasyonları için 9.66,9.61 ve 8.97 mg.g⁻¹ dakika^{-0.5} olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Boyarmadde Adsorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafikleri.

3.5. Acid Orange Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon izotermi

Elde edilen adsorbentin kapasitesinin ölçülmesi için denge değerleri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulandı.

Bilindiği gibi Langmuir izotermi

$$C/q = C/Q + 1/Q b \quad [21]$$

olarak yazılabilir

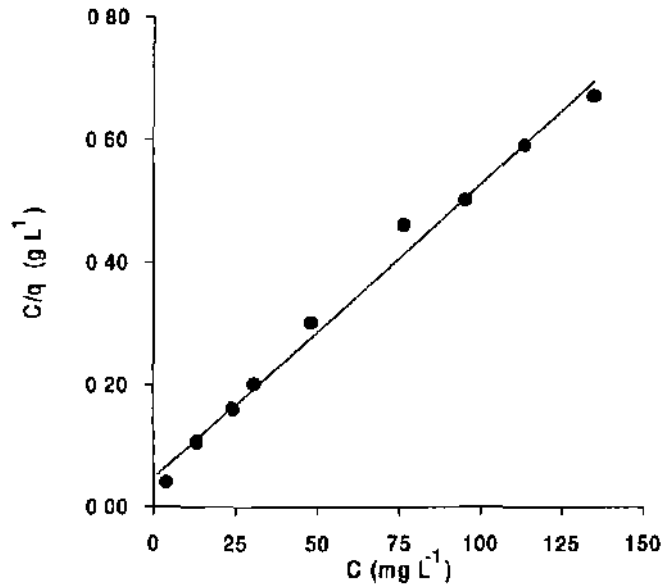
Burada C denge konsantrasyonunu, q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, Q ve b ise Langmuir İzoterm sabitlerini göstermektedir.

C/q ile C arasındaki ilişki Şekil 5' de gösterilmektedir. Şekildeki doğrunun eğimi ve kesiminden en küçük kareler metodu kullanılarak Q ve b sabitleri 204.1 mg.g⁻¹ ve 0.144, bulunmuştur.

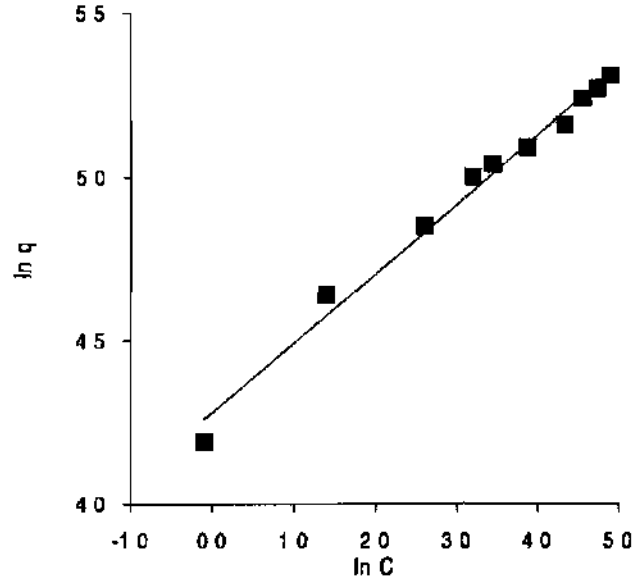
Freundlich izotermi

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad [3]$$

Şekilde yazılabilir. Burada q ve C Langmuir izotermindeki parametreleri, k ve n ise Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir. ln q ile ln k arasındaki grafiğin kesimi ve eğiminden en küçük kareler metodu kullanılarak k ve n değerleri 72.24 ve 0.21 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 6. Boyannadde adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 1. Çeşitli adsorbentler üzerine adsorbe edilen bazı boyalar için izoterm sabitleri.

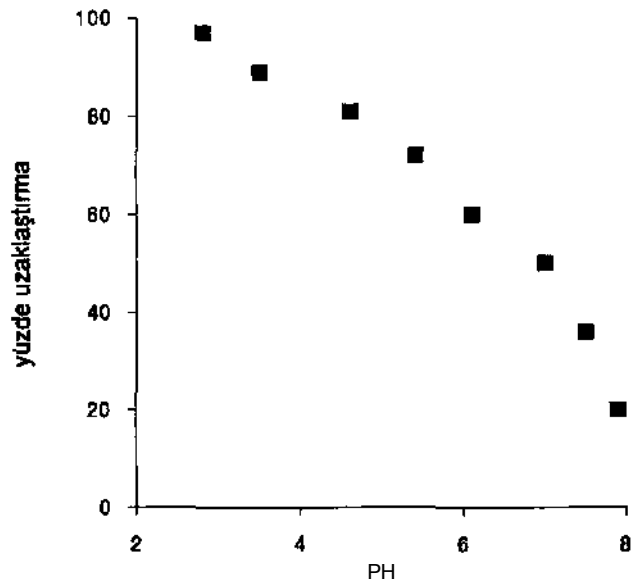
Adsorbent	Boyar madde	izoterm ve Sabiti	Yuzey Alant	Sıcaklık
Uçucu kul	Omega-chrome red	Langmuir $Q=0.7533 \text{ mg.g}^{-1}$	$9.60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	30°C
Biogaz atığı	Direct Red 12	Freundlich, $k=0.19$	160 m V	
Şeker prosesi atığı	Acid blue 25	Langmuir $Q=23 \text{ 1mg.g}^{-1}$		20° C
Şeker prosesi atığı	Acid Red 114	Langmuir $Q=24 \text{ 2mg.g}^{-1}$		20° C
Sılıka	Basic violet 1	Langmuir $Q=20 \text{ 92mg.g}^{-1}$	$510 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	25° C
Çalışmada elde edilen	Aktif karbon	Langmuir $Q=204.1 \text{ mg.g}^{-1}$ Freundlich $k=72 \text{ 24}$	$879 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	20° C

Elde edilen adsorbentın kapasite değerinin daha iyi anlaşılması için çalışmada bulunan sabitler bazı değişik boyaların çeşitli adsorbentler üzerinde adsorpsiyonundan elde

edilen denge değerleri kullanılarak bulunan izoterm sabitleri ile kıyaslamak gerekmektedir. Çizelge 1 ' de bazı adsorbentler ve boyarmaddeler için İzoterm sabitleri verilmektedir. Yukardaki sonuçlardan görüldüğü gibi, çalışma sonucu elde edilen izoterm sabitleri diğer çalışmalarda elde edilen değerlerden büyüktür. Bu sonuca yüzey alanının etkisi büyük olmasına rağmen, yüzey yükünün de etkisi vardır. Şeker prosesi atığı ile ilgili çalışmada yüzey alanı verilmemiştir. Ama yazarlar bu çalışmada elde edilen değerlere yüzey alanının yarımında, yüzey yüklerinin etkili olduğunu düşünmektedir. Acid Blue 25 ve AcidRed 114 asidik boyadır ve sulu ortamda negatif olarak bulunmaktadır. Şeker prosesi atığı selüloz bazlıdır ve selüloz yüzeyi su ile temas edince negatif olarak yüklenir. Yüzeyi de negatif yüklü olduğundan kolombik itmeler nedeniyle adsorpsiyon kapasite sabiti düşük olmaktadır. Aktif karbon, dual tabiatı nedeniyle hem asidik hem de bazik boyalar için ideal bir adsorbent olarak kullanılmaktadır (Mahramanlioęlu, 2000)

3.6. Acid Orange Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Bilindiği gibi pH adsorpsiyona etki eden önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle Acid Orange adsorpsiyonu değişik pH değerleri için incelenmiştir. Şekil 6 yüzde uzaklaştırmanın pH ile değişimini göstermektedir. Şekilden /görüldüğü gibi pH artıkça adsorpsiyon azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Bundan dolayı negatif yüklü boya taneciklerini elektrostatik kuvvetlerle çekmektedir. pH değeri artıkça H^+ konsantrasyonu azalmakta bazik bölgede ise ortamda OH^- iyonları bulunmakta ve adsorbenti negatif olarak yüklemektedir ve negatif yüklenen boyarmadde tanecikleri negatif yüklü yüzey tarafından itilmekte ve adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır.



Şekil 7. Boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi.

3.7. Acid Orange Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler

Sistemimizde adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığını (ΔG) ve değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının incelenmesi için entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) değerlerinin hesaplanması için değişik sıcaklıklarda denge değerleri elde edildi.

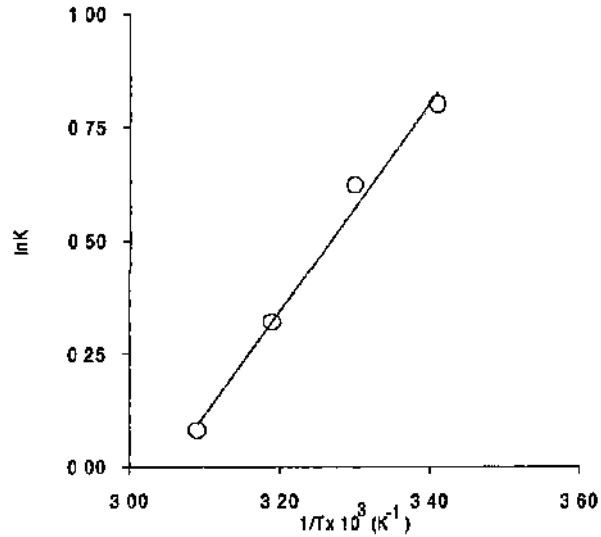
ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad [4]$$

Burada K dağılım katsayısını, R gaz sabitini, T ise K cinsinden sıcaklığı göstermektedir. $\ln K$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden ΔH^0 ve ΔS^0 en küçük kareler metodu kullanılarak hesaplanmış ve $-19907 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve $-58.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ bulunmuştur. Negatif ΔH^0 değeri prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi değerinin negatif oluşu ise sistemin düzensizliğinin azalması ile açıklanabilir. Serbest enerji değişimi

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad [5]$$

eşitliği kullanılarak 20, 30, 40 ve 50° C için sırasıyla $-2044, -1371, -880$ ve $-298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi serbest enerji değişimi çalışılan her sıcaklık için sıfırdan küçük çıkmakta ama mutlak değer sıcaklıkla azalmaktadır. Bu durum çalışılan aralıkta prosesin kendiliğinden (spontane) olduğunu, ama sıcaklık arttıkça prosesin kendiliğindenliğinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 8. Dağılım katsayısının sıcaklıkla değişimi.

8.SONUÇLAR

Linyit kömüründen elde edilen adsorbent üzerine bir asidik boyarmadde olan Acid Orange adsorpsiyonu çalışmalarının sonucundan elde edilen değerlerden aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir.

- 1-Dengeye gelme süresine konsantrasyonun etkisi yoktur.
- 2-Adsorpsiyon kinetik verileri ikinci mertebeden hız eşitliğine uymaktadır.
- 3-Adsorpsiyona hem sınır tabaka hem de tanecik içi difüzyon etki etmektedir.
- 4-Adsorbent konsantrasyonunun uzaklaştırmaya önemli etkisi vardır.
- 5-Denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermine uymaktadır.
- 6-Ortamın pH değerinin adsorpsiyona önemli ölçüde etkisi vardır. pH değeri arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır.
- 7-Adsorpsiyon ekzotermiktir. Entropi değişiminde azalma görülmektedir. Serbest enerji değişimi değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve bu kendiliğindenliğin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Allen, J.S., McKay, G.,and Khader, K. Y. H.** (1989) Equilibrium Adsorption Isotherms for Basic Dyes onto Lignite. *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, Vol. 45,pp.291-302.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R.(1998)** Fixed Bed Adsorption Of Acid Dyes Onto Activated Carbon. *Environmental Pollution* 99, pp.133-136.
- Al-Qodah, Z.** (2000) Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Wat. Res.* Vol. 34. No. 17, pp. 4295-4303.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K. K., Singh, V. N.** (1988) Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions By Fly Ash. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 37,pp.13-24.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Singh, V. N.** (1990) Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions By Mixed Adsorbents: *Fly Ash and Coal*. *Wat. Res.*, Vol. 24, No. 1, pp. 45-50.
- Gupta, V. K., SrivasUva, S. K., Mohan, D.** (1997) Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Optimization, and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Activated Carbon and Activated *Slug*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 2207-2218.
- Namasivayam, C.& Yamuna R. T.** (1995) Adsorption Of Direct Red 12 B By Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes. *Environmental Pollution* 89, pp. 1-7.

- Namasivayam, C & Yamuna, R. T.** (1992a) Removal Of Congo Red from Aqueous Solutions By Biogas Residual Slurry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 53, pp.153-157.
- Namasivayam, C. & Yamuna, R. T.** (1992b) Removal of Rhodamine-B by biogas waste slurry from aqueous solution. *Water, Air Soil Pollute* Vol. 65,101-9.
- Nawar, S. S. & Doma, H. S.** (1989) Removal of Dyes from effluents using low cost agricultural by products. *Sci. Total Environ.*, Vol. 79, pp. 212-79.
- Singh, V. N., Mishra, G. & Pandey, K. K.** (1984) Removal of Congo red by Wollastonite. *Ind. J. Technol*, Vol. 22, pp.70-77.
- Easton, J.R,** (1995) The dye maker's view, in Colour in Dyehouse Effluent, Ed by Cooper P, *Society of Dyers and Colourists*. The Alden Press,Oxford. pp. 9-21
- Mc KAY G, Porter J.F., Prasad G.R-** (1999) The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low cost materials. *Water,Air and Soil Pollution*, Vol. 114, pp. 423-438
- Mahramanhoğlu,M.,Gülensoy, H.,Kızılçıklı I.** (1998) *Mühendislik Bilimleri Dergisi* (Pamukkale Üniversitesi) Vol. 4, s.457-460
- Mahrarnanhođlu,M. Kızılçıklı I. Baştuğ S., Tuncay M.** (1997)Removal of malachite green from aqueous solutions by various adsorbents made from bentonite. *Paint Congresss*,27-29 November, Istanbul
- Mahramanhoğlu,M., Biđer Ö.** (2000 a) Ağaçlı linyit kömürlerinden elde edilen aktif kömürlerle Uranyum adsorpsiyonu *Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, s. 23-26 Mayıs 2000 Zonguldak Kdz Eređliđürkiye
- Mahramanhoğlu,M. Kızılçıklı, I Biđer Ö.** (2000b)Nylomine blue removal from aqueous solutions by activated coal., *Bulletin of Pure and Applied Sciences* Vol. 19, pp. 101-107
- Mahramanhoğlu,M. Kızılçıklı, I Biđer Ö. Tuncay M.** (2000c) Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth. *J.Env.Sc. Health*,B35, pp. 187-200
- Teng,H.,and Yeh, T.S.** (1998) Preparation of activated carbons produced from bituminous coals with zinc chloride activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37,58-65
- Orumwense,F.F.O.** (1996) Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *J.Chem.Tech.Biotechnol.* , Vol. 65, pp. 363-369

