

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BASİL TÜRÜ BAZI MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE
AĞIR METALLERİN BİYOSORPSİYONU

Ayten DEMİROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
ŞUBAT 2010

ÖZET

Katı ya da sıvı yüzeylerine çarpan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon çevre kirliliğini gidermede yaygınca kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Bununla beraber adsorpsiyonda maliyet önemli bir parametredir. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için düşük maliyetli yerel kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için önemlidir.

Bu çalışmada maliyeti çok düşük olan Basil türü bir mikroorganizma olan *Bacillus subtilis* bakterisi adsorplayıcı olarak kullanılarak sulu çözeltiden Ni(II) iyonları uzaklaştırıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH, adsorbent dozu ve zamanın etkisi incelendi.

Belirli miktardaki adsorplayıcı, başlangıç derişimi belli metal iyonu çözeltisinin belli miktarı ile karıştırılarak, zamanla denge derişimindeki azalma ölçülerek kinetik veriler elde edildi ve denge süresi belirlendi. Bu kinetik veriler psödo-birinci ve psödo-ikinci mertebe hız modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri kullanılarak aktifleşme enerjisi hesaplandı.

Adsorplayıcının sabit miktarı ile derişimleri farklı bir seri çözelti belirlenen denge uygun süresince çalkalandı ve denge süresi sonunda çözeltiler analiz edilerek denge derişimleri belirlendi. Denge derişimine karşı birim miktar adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edildi. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyon izoterm sabitleri ve yine bu veriler yardımı ile serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

Ayrıca Ni (II), Cd (II), Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının, ikili ve üçlü karışım halindeki yüzde adsorpsiyon miktarı (% A) değerleri belirlenerek bu metal

iyonlarının adsorpsiyon rekabeti incelendi. Ayrıca adsorpsiyon miktarı üzerine adsorbent dozunun etkisi de incelendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, *Bacillus sp.*, ağır metaller, adsorpsiyon kinetik ve termodinamiği, metal kirliliği, ucuz maliyetli adsorplayıcılar.

ABSTRACT

Adherence of the striking gases or the dissolved substances onto a solid or liquid surface is called adsorption. It is a method used widely to remove environmental pollution. However, cost is an important factor in adsorption and thus use of the low-cost local resources to process harmful wastes is necessary for development of environmental biotechnology.

In the present study, Ni(II) ions were removed from the aqueous solution by using *Bacillus subtilis* bacteria, a low-cost and *Bacillus sp.* type microorganism and effect of the initial concentration, temperature, pH, adsorbent dosage and time on adsorption was investigated.

For this purpose, a certain amount of the adsorbent was mixed with a certain amount of solution the metal ion, initial concentration of which is specified, and reduction in the equilibrium concentration with the time was measured, and so the kinetic data were obtained and the equilibrium time was found. Adsorption rate constants were calculated by assessing these kinetic in pseudo-first and pseudo-second order rate models and activation energy was calculated by using these rate constants at various temperatures.

A fixed amount of the adsorbent was shaken with a series of the solutions with different concentrations for equilibrium time and the equilibrium concentrations were established by analyzing the solutions after equilibrium time. Adsorption isotherms were obtained by plotting the amount of the metal ions adsorbed onto a unit amount of the adsorbent versus the equilibrium concentration. Adsorption isotherm constants were calculated by assessing the adsorption isotherm data in Freundlich and Langmuir isotherm models and again by the aid of these data, free energy change (ΔG), enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) were calculated.

Furthermore, amounts of percent adsorption (A %) of Ni (II) ions as double and triple mixture were found and adsorption competition of these metal ions were

investigated and effect of the adsorbent dosage on the amount of adsorption were studied as well.

KEY WORDS: Adsorption, *Bacillus sp.*, heavy metals, kinetic and thermodynamic of the adsorption, metal pollution, low-cost adsorbents.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Sayın Doç. Dr. Yasemin BULUT'un danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım esnasında gösterdiği yakın ilgi ve desteğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım güçlükleri çözmemde bana yardımcı olup yol göstererek, bilgilerinden faydalanmamı sağlayan Sayın. Doç. Dr. Zübeyde BAYSAL'a desteklerini gördüğüm; Doç. Dr. Sait ERDOĞAN'a, Dr. Cezmi KAYAN, Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN, Arş. Gör. Nermin MERİÇ ve Kadir Serdar ÇELİK,

Annem, ailem ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER LİSTESİ	X
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ.....	5
2.1.1. Çevre Kirliliğine Genel Bakış	5
2.1.2. Su Kirliliği.....	5
2.1.3. Su Standartları	7
2.2. AĞIR METALLER	9
2.2.1. Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	9
2.2.2. Nikel.....	10
2.2.2.1. Nikelin vücuda alınma yolları	11
2.2.2.2. Nikelin etki mekanizması.....	12
2.3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	14
2.3.1. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi	16
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi	17
2.3.4. Freundlich İzoterm Denklemi	20
2.3.5. Langmuir İzoterm Denklemi.....	21

2.3.6.	Adsorpsiyon Uygulamaları	22
2.4.	BİYOSORPSİYON	24
2.4.1.	Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılan Organizmalar	25
2.4.1.1.	Yosunlar	25
2.4.1.2.	Mantar ve maya	26
2.4.1.3.	Bakteriler.....	27
2.4.2.	<i>Bacillus subtilis</i>	29
2.4.3.	Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları	30
3.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	32
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1.	KULLANILAN KİMYASAL ALET VE CİHAZLAR.....	36
4.2.	ADSORPLAYICININ HAZIRLANMASI.....	36
4.3.	KİNETİK ÇALIŞMALAR.....	37
4.3.1.	Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması	38
4.4.	ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	39
4.5.	ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	40
4.6.	ADSORPSİYON AKTİVASYON ENERJİSİ	41
4.7.	ADSORPSİYON REKABETİ	41
4.8.	ADSORBENT DOZU ETKİSİ	42
4.9.	pH ETKİSİ	42
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	60
5.1.	KİNETİK ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	60
5.2.	ADSORPSİYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	62
5.3.	TERMODİNAMİK HESAPLAMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	63
5.4.	ADSORPSİYON REKABETİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	63

5.5.	ADSORBENT DOZU ETKİSİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	64
5.6.	<i>Bacillus subtilis</i> ÜZERİNDE pH ETKİSİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	65
6.	KAYNAKLAR.....	67
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	76

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1. 1. Su kirliliğine neden olan çeşitli sektörler ve payları	2
Çizelge 1. 2. Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları.....	4
Çizelge 2.1. Akarsuların ihtiva ettiği çözülmüş oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması.....	9
Çizelge 2. 2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri	11
Çizelge 2.3. Ağır metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılan bazı yosunlar	27
Çizelge 2.4. Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan mantar türleri	28
Çizelge 2.5. Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan bakteriler.....	29
Çizelge 4. 1. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri.....	43
Çizelge 4. 2. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı.....	44
Çizelge 4. 3. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri	45
Çizelge 4. 4. Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni(II) miktarı	45
Çizelge 4. 5. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye verileri	46
Çizelge 4. 6. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye verileri	46
Çizelge 4. 7. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci merteye verileri	47
Çizelge 4. 8. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci merteye verileri	47
Çizelge 4. 9. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci ve ikinci merteye hız sabitleri	48
Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci ve ikinci merteye hız sabitleri.....	48
Çizelge 4. 11. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm verileri	49
Çizelge 4. 12. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	50
Çizelge 4. 13. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon termodinamik sabitleri	50

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyonu için Ea	50
Çizelge 4.15. Ni(II)'nin adsorpsiyon rekabeti verileri	51
Çizelge 4.16. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi.....	51
Çizelge 4.17. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonunda pH etkisi	51

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Nikel'in direkt ve indirekt yolla verdiği in vivo oksidatif hasar	14
Şekil 2.2. Adsorpsiyon ve absorpsiyon	15
Şekil 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	16
Şekil 2.4. Adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi	20
Şekil 2.5. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları	26
Şekil 2.6. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler	28
Şekil 2.7. Teikoik asidik hücre duvarının yapısı.....	30
Şekil 2.8. <i>Bacillus subtilis</i>	31
Şekil 4. 1. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri.....	52
Şekil 4. 2. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı	52
Şekil 4. 3. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri	53
Şekil 4. 4. Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni (II) miktarı.....	53
Şekil 4. 5. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci mertebe çizimleri	54
Şekil 4. 6. Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kinetiği psödö- birinci mertebe çizimleri.....	54
Şekil 4. 7. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci mertebe çizimleri.....	55
Şekil 4. 8. Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kinetiği psödö- ikinci mertebe çizimleri	55
Şekil 4. 9. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi	56
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi'nin Freundlich tipi çizgisel hali	56
Şekil 4. 11. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi'nin Langmuir tipi çizgisel hali	57
Şekil 4. 12. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyonu için 1/T-ln b çizimi.....	57

Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklarda Ni (II)'nin adsorpsiyonu için $1/T - \ln k_{pi}$ çizimi.....	58
Şekil 4. 14. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi $q(mg/g)-m(g)$ grafiği.....	58
Şekil 4. 15. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi $\%A - m(g)$ grafiği.	59

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir¹.

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel- nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşturmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtımı yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır².

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, nikel, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir³.

Toksik metaller sık sık endüstriyel sektörler tarafından çevreye boşaltılmakta ve bu boşaltım taze su kaynaklarının ve deniz sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Dünyanın belirli bölgelerinde bu kirlilik hala artmaktadır. Çizelge 1. 1’de farklı endüstriyel sektörlerin su kirliliği üzerindeki etkileri verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi kirliliğin genelinde (% 85’den fazla) 4 endüstri sektörü; kimyasallar, petrol, kağıt ve başlıca metaller sorumludur⁴⁻⁶.

Su kirliliğinin en büyük kaynaklarından biri ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli

oldukları ya da birçok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel yaşamda birçok uygulamaları vardır. Bunları arasında krom, nikel, antimon ve mangan yer almaktadır. Bu nedenle kirli sular çevreye boşaltılmadan önce ağır metal konsantrasyonunun düşürülmesi gerekir⁷⁻¹⁰.

Çizelge 1. 1. Su kirliliğine neden olan çeşitli sektörler ve payları

Sektör	%	Sektör	%
Kereste	0,01	Elektrik	0,09
Makina	0,01	Çelik/kıl/cam	0,10
Taşıma araçları	0,01	Besin	0,53
Tekstil	0,02	Diğerleri	1,97
Plastik	0,04	Başlıca metaller	2,41
Deri	0,04	Petrol	3,21
Metal imalathaneleri	0,05	Kağıt	8,13
Fotoğrafik malzemeler	0,06	Kimyasallar	83,32

Atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması ve suların temizlenmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran ile ayırma işlemleri ve elektrokimyasal çöktürme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.2’de verilmiştir¹¹. Ancak bunların çoğunun maliyet işlemleri göz önüne alındığında ekonomik olmadıkları ve yeteri kadar temizlemedikleri düşünülmektedir. Genellikle arzu edilen kaliteyi sağlamak için değişik tekniklerin kombinasyonu kullanılır. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için daha ekonomik, yerel biyokimyasal bozunabilir kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için uygun olduğu öngörülmektedir⁵⁻¹⁰.

Adsorpsiyon suda çözünmüş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya anorganik atık maddelerin giderimi için uygulanmaktadır. Sorplayıcı malzemelerin karşılaştırılmasında maliyet önemli bir parametredir. Son zamanlarda bir çok çalışmada, ağaç kabuğu, zengin tanin içerikli materyaller, lignin, çitosan, ölü biyokütleler, deniz yosunu, ksantan, zeolitler, killeri, modifiye yün ve pamuk, kum,

kemik jelatin boncuk ve yemiş kabukları gibi düşük maliyetli sorplayıcılar kullanılmıştır¹¹. Düşük maliyetli sorplayıcı doğada bol miktarda bulunan, yan ürün ya da başka bir endüstrinin atık ürünü olarak tanımlanır. Ancak adsorpsiyon kapasiteleri küçüktür¹².

Bu çalışmada, biyokütle olarak *Bacillus subtilis*, *B. circulans* ATCC 4516 ve *B. licheniformis* ATCC 12759 bakterileri kullanılarak bunların üzerinde metal adsorpsiyonu amaçlandı. Bu amaçla adsorplayıcı olarak bakteriler üretildi ve sulu çözeltiden bazı iyonları uzaklaştırmak amacıyla kullanıldı. Yapılan ön denemeler sonucunda, *Bacillus subtilis* ile nikel iyonu adsorpsiyonu çalışılmasına karar verildi. Bu nedenle bu çalışmada Basil türü bakteri olan *Bacillus subtilis* ile sulu çözeltiden nikel iyonunun adsorpsiyonu incelendi. Üretilen bakteriler ile belirli şartlarda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Kinetik çalışmalar yapılarak denge süresi belirlendi. Kinetik veriler psödo birinci ve ikinci mertbe hız denklemlerinde değerdendirilerek hız sabitleri ve aktifleşme enerjisi hesaplandı.

Adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonun başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, adsorplayıcı dozu ve pH etkisi incelendi. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizildi. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinde değerdendirilerek bu modellere ait izoterm sabitleri bulundu. Adsorpsiyon termodinamiğı incelenerek adsorpsiyon serbest enerjisi (G^0), entalpisi (H^0) ve entropisi (S^0) hesaplandı. Ayrıca adsorpsiyon rekabeti ve desorpsiyon çalışmaları da yapıldı.

Çizelge 1. 2. Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları¹¹

Metot	Avantajları	Dezavantajları	M ³ başına tüketilen enerji
Etkisizleştirme/ Çöktürme	*Önemli konsantrasyonlarda metal iyonlarını içeren yüksek akış hızlı akımlara uygulanabilir.	*%50 nem içeren büyük hacimli çamurların ürünü *Çözünür olduğundan, 0,1-3 ppm kalıcı iyon konsantrasyonu ile sınırlıdır *Çöktürmeden önce Cr ⁺⁶ 'yı Cr ⁺² 'ye indirmek gerekir *Organometalik bileşiklerin aralığında etkisi azalır.	2,1-3,7 kWh
İyon değiştirme	*Metal iyonlarını seçici olarak ekstrakte eder *Akımları temizleme hızı yüksektir *Rejenerasyonu kolaydır	*Yüksek akış hızı ya da yüksek metal içeriğinde etkisi daha azdır *Tanecikler, yükseltgenler vb. içeriklerin öncelikle temizlenmesi gerekir *Yüksek fiyat *Bazı iyon değiştiricilerin çevirim ömürlerinin sonunda atılan atık olması	0,3 kWh
Aktif kömür kullanımı	*Akımlardaki organik kirliliklerin temizlenmesi için etkilidir	*Bir saatte işlenen akımın hacmi kullanılan aktif karbonunun 3 katı kadardır. *Pirolizle karbonun rejenerasyonu sırasında yaklaşık %10'u kaybolur *Maliyeti, doğal adsorplayıcılardan yüksektir	4,3 kWh
Membran ile ayırma	*Düşük metal iyonu içeren akımlar için etkilidir	*Yüksek metal konsantrasyonlu akımlar için uygun değil *Membranı korumak için süspanse taneciklerin filtre edilmesi gerekir *M ² başına akış hızı 1-10 L/h ile sınırlıdır	2,1-2,6 kWh
Elektroliz/ Elektrodializ/	*Yüksek metal iyonu içeren akımlar için etkilidir *Düşük işletme maliyeti	*Yüksek sermaye maliyeti *Yüksek laboratuvar şartları *Akış hızı 0,2 M ³ /h'ten daha azdır *Seyreltik çözeltiler için düşük etki gösterir(150-1500 ppm içeren akımlar için ≈ % 40) *5-150 ppm limitlerinde arıtma daha azdır	2-10 kWh
Biyolojik	*Akımların nitratlaştırılması ya da nitrat giderilmesi için etkilidir *Diğer metotlarla işlenmiş akımlar için daha etkili bir metot olarak kullanılabilir	*Yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarını içeren akımlara uygulanmaz *Kolayca yükseltgenen bileşikler gibi kirleticiler sistemin biyolojik dengesini bozabilirler. *Bakterinin beslenmesi ucuz değil.	4,3 kWh

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

2.1.1. Çevre Kirliliğine Genel Bakış

Endüstriyel çağ iki yüzyıl önce başlamış ve bu çağda nüfus 1 milyardan 6 milyara çıkmıştır. Bununla beraber bu çağda yeni teknolojiler de gelişmiş ve beraberinde çevre sorunlarını getirmiştir¹³.

Çevre sorunları ilk defa 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sağlığı komitesince ele alınmış ve bu konuda çok önemli bir de bildiri yayınlanmıştır. Bu bildiride her insanın temiz havaya, suya ve toprağa ihtiyacı olduğu ve bunların sadece bir grup insanın değil, bütün insanların ortak hazineleri olduğu, bir kimsenin bilmeyerek de olsa bunları kirletemeyeceği vurgulanmıştır. Ancak bu bildirinin gerekleri ilgili otoritelerce yeterince uygulanamamıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Teşkilatı tarafından 1972 yılında Stockholm’de düzenlenen “Dünya Çevre Sorunları Konferansı” ile çevre konusu ilk kez uluslararası düzeyde ele alınmış olup bu konferansın sonucunda çevre konuları tüm dünyada iyice duyulmuş ve bu sorunlara değinilmeye başlanmıştır. Çevreye zarar veren atıklar, kaynakları bakımından üç grup altında toplanabilir; tehlikeli atıklar, evsel atıklar ve özel atıklar¹⁴.

2.1.2. Su Kirliliği

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına bağlı olarak, su kalitesinde düşme ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir¹⁵.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından verilen sınıflandırmaya göre, yüzeysel sularda kirliliğe neden olabilecek unsurlar şunlardır¹¹⁻¹⁷.

1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar

2. Organik maddeler
3. Endüstriyel atıklar
4. Yağlar ve benzeri maddeler
5. Sentetik deterjanlar
6. Radyoaktivite
7. Zirai mücadele ilaçları
8. Yapay organik kimyasal maddeler
9. Ağır metaller
10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler
11. Atık ısı.

Başlıca 11 grup halinde verilen bu kirleticilerin toplam dört ana kaynaktan oluştuğu kabul edilir. Bunlar;

1. Endüstriyel işlem ve atıklar
2. Tarımsal faaliyetler
3. Evsel atıklar
4. Diğer birçok kaynaklardır.

2.1.3. Su Standartları

Halen elde su standartları esas alınacak bir belge yoktur. Bunun başlıca nedeni, konunun çok karmaşık ve çok yönlü olmasıdır. Buna rağmen yerel de olsa bir şeyler yapılmış ve bazı standartlar çıkarılmıştır. Bu standartlar başlıca iki gruba ayrılır¹¹.

1. Akarsulardaki su kalitesini dikkate alan standartlar
2. Atık suların kalitesini dikkate alan standartlar

Temiz su kavramı, suyun kullanımı amacına bağlı olarak değişir. Su başlıca beş alanda kullanılır:

1. Bilimsel araştırma ve sağlık (kimyaca saf su ve özel çözeltiler)
2. İçme ve kullanma suyu
3. Tarımsal sulama suyu
4. Endüstriyel amaçlarla kullanılan su
5. Doğal çevre-balık-vahşi yaşam suyu

Herhangi bir su örneği, bu amaçlardan biri için çok kirli olabilirken, diğer amaçlı kullanıma uygun düşebilir¹⁷.

Devletler durumlarına ve imkânlarına göre akarsuları için çeşitli kanunlar veya konuyu aydınlatmayı amaçlayan yazılı metinler çıkarmışlardır. Bunlardan en çok dikkat çekenlerden biri, 1965 yılında ABD’de çıkarılan ve akarsuları, içlerinde çözünmüş halde bulunan oksijen konsantrasyonuna göre A, B, C ve D grubu diye dört gruba ayıran kanundur. Bu kanuna göre akarsuların ihtiva ettikleri oksijen konsantrasyonları Çizelge 2. 1’de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Akarsuların ihtiva ettiği çözünmüş oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması

Akarsu Grubu	ÇOK (mg/L)	Kullanılacağı yerler	Koliformları (100 mL’de)
A	5 (en az)	İçme ve evlerde her amaç için	50 (en çok)
B	4 (en az)	Spor işlerinde balıkçılıkta içme hariç her işte	500 (en çok)
C	4 (en az)	Temas edilmeyen hallerde, balıkçılıkta, gezinti vs.	5000 (en çok)
D	3 (en az)	Tarım, endüstri sayılan yerlerin dışında	-

Su kirliliğinin en büyük kaynaklarından biri ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli oldukları ya da birçok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel yaşamda birçok uygulamaları vardır. Bunlar arasında krom, nikel, antimon ve mangan yer almaktadır^{7, 8}.

2.2. AĞIR METALLER

“Metal” sözcüğü, anlamı aramak olan eski Yunanca bir kökten gelmekte ve metallerin başlangıçta ne denli bulunur olduklarını gösterir¹⁸. Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyişle metaller medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir¹⁹.

Ağır metaller terimi yoğunluğu 5 g/cm^3 ’den daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılan bir terimdir²⁰. Ağır metaller genellikle metal kaplama endüstrisi, otomobil endüstrisi, elektriksel ve elektronik materyallerin üretilmesi ve kullanılması, boru, boya, silah ve lastik endüstrilerinde kullanılır. Diğer kirleticilerle karşılaştırıldığında metallerin daha önemli olması bu maddelerin sulu ortamda biyolojik olarak ayrışamamasından kaynaklanır. Ağır metaller besin zincirine girerek canlı dokularda birikebilmektedir. Bu durum besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmalarına neden olmaktadır. 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 sulardan giderilmelidir^{21,22}.

2.2.1. Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Son zamanlarda ağır metallerin hem en önemli, hem de en tehlikeli maddeler olduğu belirtilmektedir. Bazı araştırmacılar, ağır metal kirlenmesini en ciddi çevre problemi olarak değerlendirmektedirler. Endüstri atıklarından kaynaklanan ağır metallerin, su kirliliğinde oynadıkları rol büyüktür. Bu metaller; insan, hayvan ve bitki için tehlike arz etmektedir. Besin zinciri ve özellikle su ile insan vücuduna giren bu ağır metaller ciddi hastalıklara, hatta ölüme yol açmaktadırlar (Çizelge 2. 2)²³.

Çizelge 2. 2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri²³

Ağır Metaller	Olumsuz Etkiler	Sağlık Problemi
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Demir, Eter, Benzen, Formaldehit, Trikloretillen	Nörolojik Etkiler	IQ2DQ Gerileme, Okul aktivitesinde azalma, Dikkat toplama güçlüğü, Unutkanlık, Aşırı huzursuzluk, Davranış bozuklukları, İşitme azlığı, Kurşun nöropatisi, Ensefalopati, Koma, Ölüm
Nikel, Alüminyum, Eter, Formaldehit	Solunum sistemi üzerine etkileri	Öksürük, Nefes darlığı, Siyanoz (Morarma), Retrosetral Ağrısı, Taşikardi, Ölüm
Civa, Krom, Fosfor, Demir, Benzen, Anilin, Ksiler	Hematolojik etkiler	Öksürük, Nefes darlığı, Siyanoz (Morarma), Retrosternal ağrısı, Taşikardi, Ölüm
Kurşun, Sülfonal, Ksilen	Endokrin etkileri	Vitamin D metabolizmasında bozulma hücre gelişimi ve maturasyonunda bozulma
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Anilin, Fenol, Formaldehit, Trikloretillen	Renal etkiler	Renal tübüler disfonksiyon kronik interstisyel nefropati ürik asit atılımında azalma bun ve serumkreatinin artışı aminoasiduri, glikozüri, fosfatüri
Kurşun,	Reprodiktif etkiler	Düşük doğum ağırlığı, prematüre doğum spontan abortus, sperm sayısı ve motilesinde azalma
Kurşun,	Kan basıncına etkileri	Sistolik kan basıncında artış
Kurşun, Civa, Krom, Nikel, Trikloretill	Karsinojik etkiler	Farelerde böbrek timörü insanda akciğer kanseri
Nikel, Benzen, Anilin, Fenol, Formaldehit, silen	Dermatolojik etkiler	Kaşıntı, Kızarıklık, Kanama, Deride parestezi (Duyu algılamasında sapma)

2.2.2. Nikel

Nikel çok eski çağlardan beri bilinen ve bugün de çok kullanılan, gümüş renginde, kimyâda “Ni” sembolüyle gösterilen metaldir. Nikel, mîlattan önceki medeniyetlerde alaşım hâlinde kullanılmıştır. 1751 yılına kadar nikelin saf metal olarak elde edildiği bilinmiyordu. Bu târihte A.F. Cronstedt, nikeli saf olarak nikkolit (NiAs) ihtiva eden cevherden elde etmiştir²⁴.

Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları klorür, sülfat ve nitrattır. Çokluk bakımından yer kabuğunun yirmi dördüncü elementidir. Yerkabuğunu meydana getiren maddeler içinde % 0,016 kadardır. Nikelin en önemli kaynağı, kükürt ihtivâ eden cevherlerdir²⁵.

Nikelin atom numarası 28'dir. Periyodik cetvelde VIII B grubunda bulunur. Elektron dizilişi, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ şeklindedir. $4s^2$ seviyesindeki iki elektron, en yüksek enerjiye sâhip olup, bu elektronlar verildiğinde; kararlı olan (2+) değerlikli iyon meydana gelir. Sulu seyreltik nikel oksit çözeltisinin pH'sı 6,7'dir. Nikelin yoğunluğu $8,9 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 1455°C , kaynama noktası 2900°C , özgül (spesifik) ısısı 118°C 'da $0.1095 \text{ cal/gC}^\circ$, erime gizli ısısı $73,8 \text{ cal/g}$ dir. Atom ağırlığı 58,71 dir. Nikel bileşikleri daha çok (2+) değerliklidir. İstisnai olarak 1+, 3+ ve 4+ değerlikli olabilir²⁶.

Nikel yer kabuğunda 58-94 mg/kg arasında değişen oranlarda bulunur. Sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür. Amerika'da yapılan çalışmalarda bu miktar $4,8 \text{ } \mu\text{g} /\text{L}$ olarak belirlenmiştir. Nikel miktarı kayalarda 2-60 mg/kg, çiftlik toprağında 5-500 mg/kg, kömürdeki nikel oranı ise 2 g/kg olarak saptanmıştır²⁷.

2.2.2.1. Nikelin vücuda alınma yolları

Nikelin vücuda alınma yolları solunum, su içme veya beslenme yolu ile olabilir. Dış ortam havasındaki nikel derişimi $10\text{-}20 \text{ ng/m}^3$, günlük solunum kapasitesi 20 m^3 kabul edilirse, bir insanın günlük olarak aldığı nikel miktarı kırsal bölgede $0,2 \text{ } \mu\text{g}$, kent havasında $0,4 \text{ } \mu\text{g}$ olarak hesaplanır. Tütün kullanımı bu miktarı artırır. Günde iki paket sigara içen bir kişinin günde 3-15 μg nikel alması olasıdır. Solunum yolu ile günlük olarak alınabilecek nikel miktarı 0,05-5 mg limitleri arasında değişim gösterir. Nikelin akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşir ve akciğerlerde biriken partiküller yine buradan absorbe edilir.

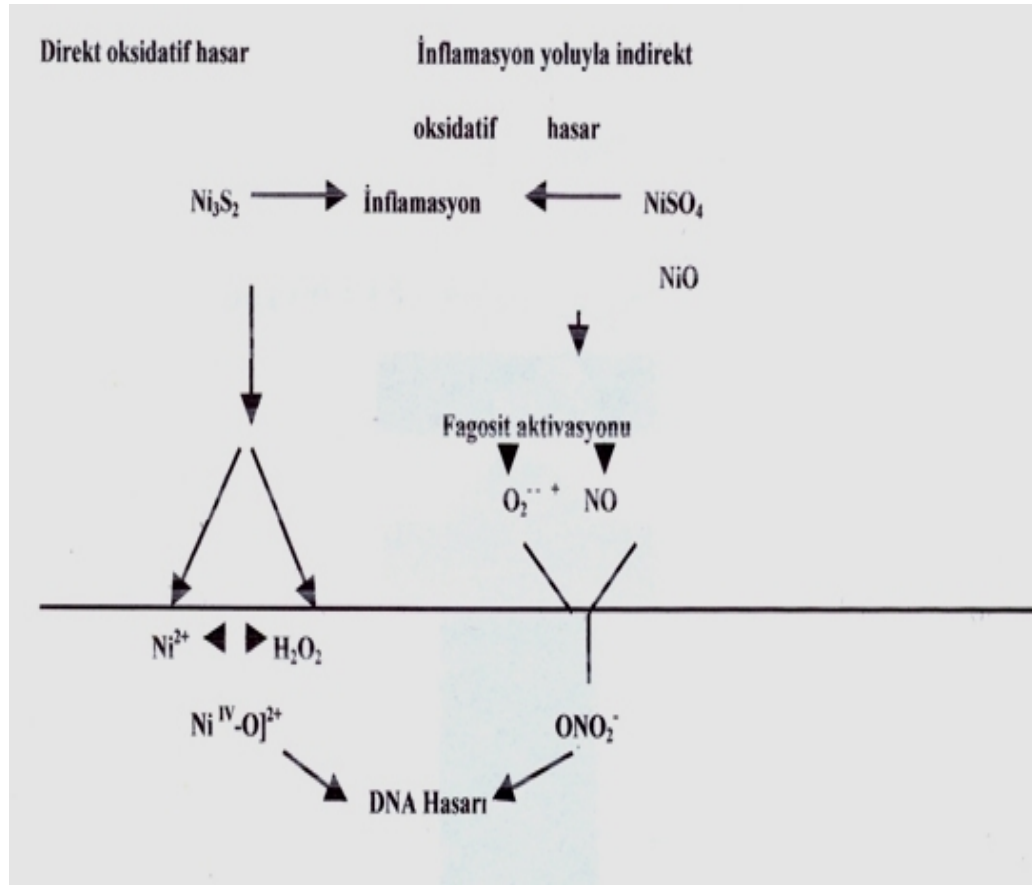
İçilen suda $5 \text{ } \mu\text{g}$ nikel varsa bu sudan 2 L tüketen bir kişinin günlük alabileceği nikel miktarı $10 \text{ } \mu\text{g}$ dır.

Genelde bitkisel besinler, hayvansal besinlerden daha fazla miktarda nikel içerir. Absorbe olan nikel ilk önce kan dolaşımına geçer. Normal şartlarda insan vücut sıvılarındaki nikel miktarı kanda 4,5 µg/kg, idrarda 2,7 µg/kg, akciğerde 7,4 µg/kg, böbrekte 13,6 µg/kg olarak belirlenmiştir. Emilen nikelin bir kısmı da saçta birikir. Fizyolojik stres ve çeşitli hastalıklar, nikel metabolizma kinetiğini etkiler²⁷.

2.2.2.2. Nikelin etki mekanizması

Nikel bileşikleri, *Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC)* tarafından Grup 1 insan karsinojenik ajanı olarak değerlendirilmiştir. Nikelin direkt ve indirekt yolla verdiği in vivo hasar Şekil 2.1' de gösterilmiştir.

Kanser hastalıklarında serum nikel derişimi artmaktadır. Nikel bileşikleri, insan ve kemirgenlerde güçlü karsinojen olmasına rağmen, zayıf mutajenik olduğu saptanmıştır. DNA metilasyonu ve histon asetilasyonu transkripsiyonda aktif ve inaktif bölgelerde genom organizasyonunda önemlidir. Nikel bileşiklerinin DNA hiper-metilasyonuna, histon de-asetilasyonuna ve kromatin kondensasyonuna sebep olduğu belirtilmektedir²⁷.

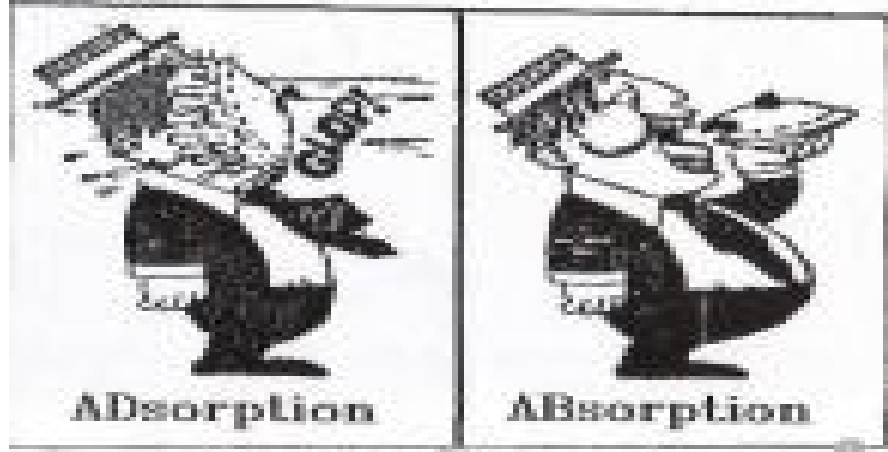


Şekil 2. 1. Nikel'in direkt ve indirekt yolla verdiği in vivo oksidatif hasar¹⁹.

2.3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, tutunan maddeye de adsorplanan denir. Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanabilir¹¹.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine absorpsiyon denir (Şekil 2.2). Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeylerden ayrılmasına ise desorpsiyon denir^{28, 29}.

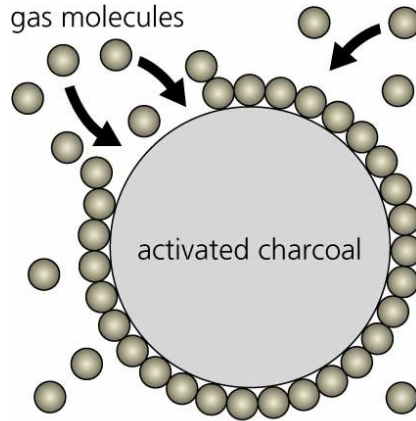


Şekil 2.2. Adsorpsiyon ve absorpsiyon

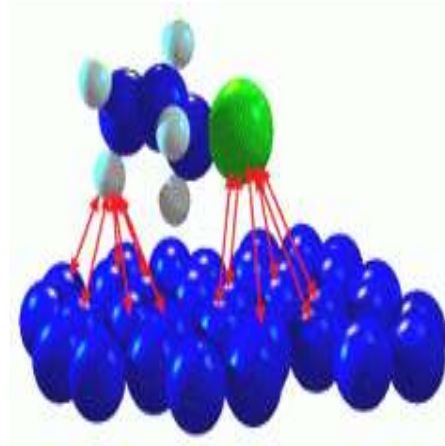
Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi, G çoğu zaman eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi, S çoğu zaman eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin çoğu zaman eksi işaretli olması,

$H = G + T - S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi, H 'ın çoğu zaman eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır³⁰. Kimyasal etkileşmenin güçlü olduğu ve düzensizliğin arttığı adsorpsiyon sistemlerinde endotermik adsorpsiyona da rastlanmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara kimyasal adsorpsiyon denir (Şekil 2.3.a ve b). Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır²⁸.



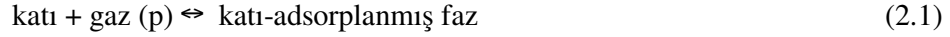
Şekil 2.3.a. Fiziksel adsorpsiyon



Şekil 2.3.b. Kimyasal adsorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi³¹.



şeklinde yazılabilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli, gazın $\mu_g = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırayla

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad (2.2)$$

$$\ln(p/p^0) = (\mu_a - \mu^0)/RT = \Delta G^0/RT \quad (2.3)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K \quad (2.4)$$

eşitlikleri yazılabilir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.5)$$

2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ya da derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur. Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

Basınç sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izobarı denir.

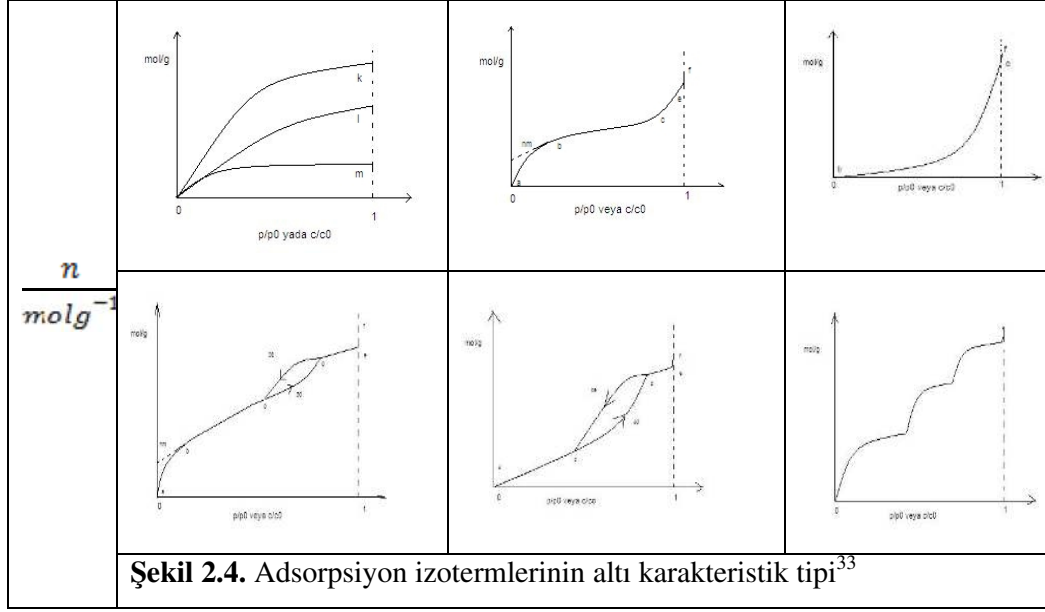
Adsorplanan gaz hacmi sabit tutulduğunda adsorpsiyon basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren eğrilere ise adsorpsiyon izokoru denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani mono moleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir³².

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiilerden anlaşılabilir, ama izotermiilerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlamak için de adsorpsiyon izotermiilerinden yararlanılır³².

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermiiler Şekil 2.4'te görüldüğü gibi şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermiilerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygün buhar basıncını c^0 ise doygün çözültinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermiiler p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ yada $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığında izoterm eğriiiler dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacak olursak;



1) Monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise m eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilen adsorpsiyon izotermi k, l ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkar.

2) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmını uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3-). Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin tam olarak boşalmamasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boylu boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve makrogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6-) Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir³³.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri

ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Yaygın olarak Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri kullanılır.

2.3.4. Freundlich İzoterm Denklemi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır¹¹.

$$V = k \cdot C^n \quad (2.6)$$

veya

$$V = k \cdot P^n \quad (2.7)$$

şeklindeir. Bunlardan birincisi çözeltilerden adsorpsiyona, ikincisi ise gaz fazından adsorpsiyona uygulanır. Burada V adsorplanan madde miktarını; C ve P sırasıyla, adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltilerin derişimi ve gazın basıncıdır. k ve n terimleri sabit olup, k terimi adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılıdır. k'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile n'nin büyük olması ise izotermin düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n terimleri denklemin çizgisel halinden hesaplanabilir¹¹.

$$\log V = \log k + n \log C \quad (2.8)$$

$\log C$ değerlerine karşı $\log V$ değerleri grafiğe geçirilirse, eğimi n, kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir.

2.3.5. Langmuir İzoterm Denklemi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz²⁸.

1932'deki Nobel kimya ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır³³.

1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir; dissasyon halinde teori genelleştirilebilir²⁸.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS ; serbest yüzey de $(1-\theta)S$ 'dir. Eğer P ile gazın basıncı, k_1 ve k_2 ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları gösterilecek olursa dt zamanında

$$k_1 P(1 - \theta) S dt = k_2 \theta S dt \quad (2.9)$$

$$\theta = k_1 \frac{P}{k_2} + k_1 P \quad \left(\frac{k_1}{k_2} = b\right) \quad (2.10)$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.11)$$

Adsorbanın birim kütlesi alanı tarafından adsorplanan gaz hacmi V, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$V = V_m \theta = (V_m b P) / (1 + b P) \quad (2.12)$$

Bu denklem çizgisel hale dönüştürülebilir ve P değerlerine karşılık P/V değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/V_m$ ve kayması $1/V_m b$ olan bir doğru elde edilir¹¹.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (2.13)$$

V_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve;

$$b = \frac{(b_0 \exp Q_{ads})}{RT} \quad (2.14)$$

Langmuir denklemindeki b sabiti büyük ise adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. Bu durumda adsorplayıcının adsorplama yeteneği, düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. V_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise V_m büyük olur.

Aynı durum Freundlich izoterm denklemindeki k ve n sabitleri içinde geçerlidir. V_m terimi k'ya, b ise n terimine karşılık gelir³³.

2.3.6. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizinde v.b. yararlanılır. Çöktürme olaylarında da adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar. Birçok çözeltide (şeker ve yağların) renklerin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorplayıcıdır. Kum filtreleri ile suların temizlenmesi, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır¹¹.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpük oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük bir gaz ya da buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük, sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyeceklerin hazırlanmasında, birada istenilen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar¹¹.

2.4. BİYOSORPSİYON

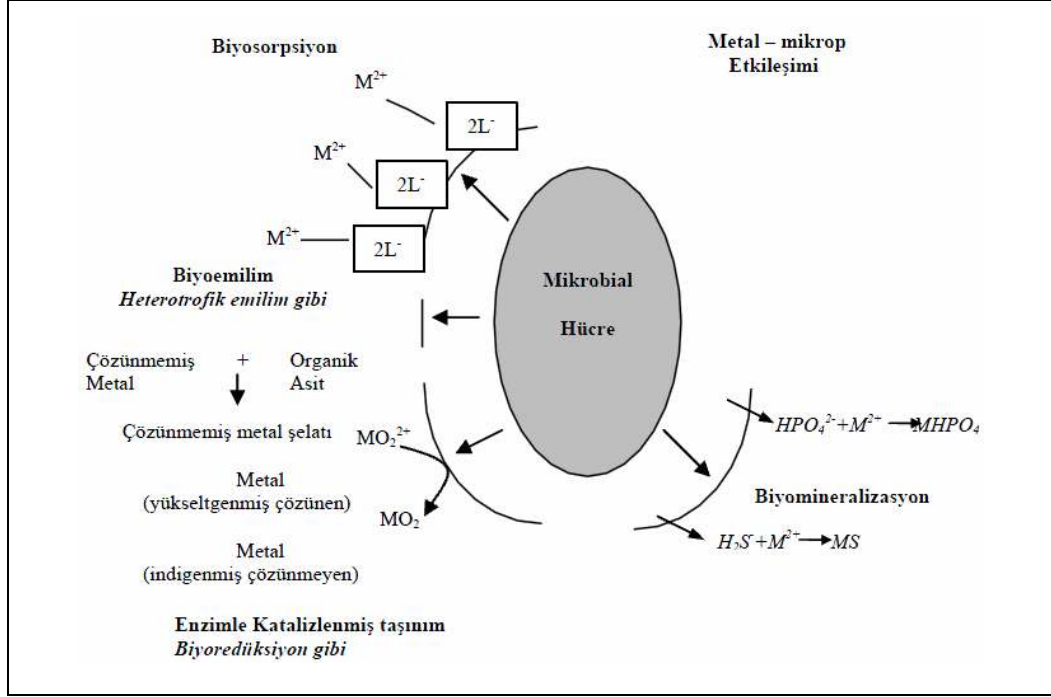
Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksit maddelerin alınımı olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütle ile özdeşleştirilmektedir³⁴.

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 yöntemdir²⁶.

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilabilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmekte ve özel dizaynlar gerektirmemektedir^{35,36}.

Ağır metal gideriminde kullanılacak olan mikroorganizmaların iyi bir biyosorbent olmasının yanı sıra ekonomik olarak üretilmesi de önemlidir³⁷.

Biyosorpsiyon veya biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. 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 kimyasal bağlar yaparak veya hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler³⁸. Şekil.2.5'te metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir³⁹.



Şekil 2.5. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları³⁹

2.4.1 Metal Biosorpsiyonunda Kullanılan Organizmalar

Ağır metallerin gerek endüstriyel atık sulardan ve gerekse ağır metal ile kirlenmiş/kirletilmiş çevresel su kaynaklarından uzaklaştırılmasında çeşitli kimyasal ve fiziksel süreçler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin ekonomik olmayışları ve elde edilen arıtım düzeyinin yeterli olmaması nedeniyle bu alanda önemli bir potansiyele sahip mikroorganizmaların etkin bir şekilde kullanıldığı ve tercih edildiği görülmektedir. Bu amaçla çeşitli bakterilerin, yosunların, mantar ve mayaların kullanıldığı bilinmektedir. Bu mikroorganizmaların sahip oldukları biyomoleküller gerek canlı ve gerekse ölü biyokütlelerin yüksek bir metal ilgisine sahip olmasını sağlamakta ve dolayısıyla çok yüksek bir biyosorpsiyon kapasitesi sunmaktadırlar⁴⁰.

2.4.1.1. Yosunlar

Yosunlar denizdeki çamur alg grubunun en büyüğüdür. Bu canlıların yeryüzünde geniş yüzeylerde bulunması nedeniyle biosorpsiyon alanında kullanılıp bu alan için çeşitli avantajları bulunmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü biosorpsiyon

parçacıklarının üretiminde kullanılan temel adsorpsiyona uygundur. Yosunlar, pek çok polifoksiyonel metal ile hem katyonik hem de anyonik metal komplekslerinin bağlayıcısı için kullanılır. Çizelge 2.3'te bazı ağır metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılan yosunlar görülmektedir.

Çizelge 2.3. Ağır metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılan bazı yosunlar

Yosun türü	Metal iyonu	Referans
<i>Chlorella emersonii</i>	Cd (II)	41
<i>Sargassum muticum</i>	Cd (II)	42
<i>Ascophyllum sargassum</i>	Pb(II), Cd(II)	43
<i>Ulva ağsı</i>	Cu (II)	44
<i>Kahverengi deniz yabani otları</i>	Cr (III)	45
<i>Ecklonia türleri</i>	Cu (II)	46

2.4.1.2. Mantar ve maya

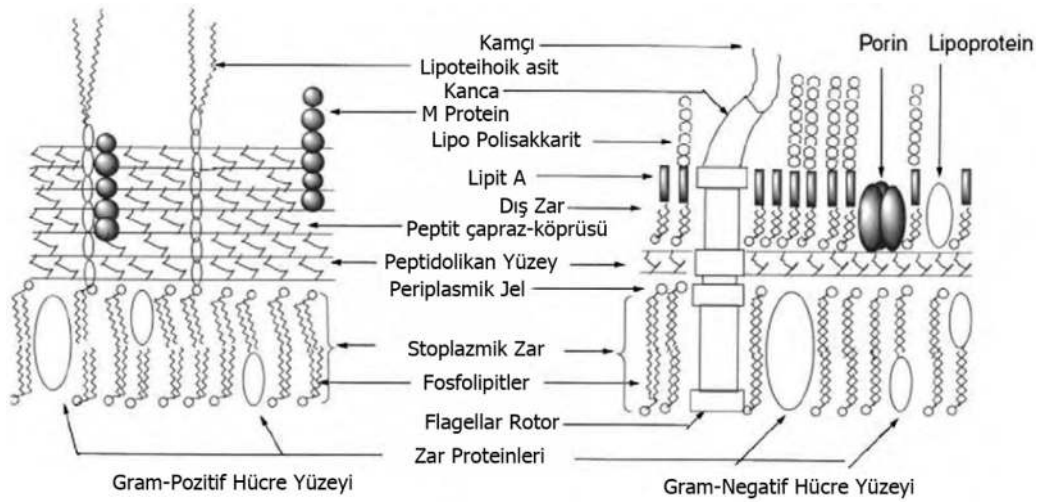
Mantarların çoğu filamentous veya hyphal büyüme gösterir. Mantar hücre duvarları kendi kuru ağırlığının % 90 ölçüsünde amino ya da amino olmayan polisakkaritlerden oluşarak çoklu-laminant mimarisi şeklindedir. Mantar hücre duvarı iki aşamalı bir sistem olan kitin çerçevesinin bir amorf polisakkarit matris üzerine gömülü olarak bulunur. Hücre duvarlarındaki polisakkaritler zengin glikanlar gibi glikoproteinler (β -1-6 ve β -1-3 D-glikoz artıkları bağlanmış), kitin (β -1-4 bağlı N-asetil-D-glikozamin), çitosan (β -1-4 D- glikozamin bağlı), mannanlar (β -1-4 bağlantılı mannoz) ve fosformannanlardır. Çizelge 2.4'te bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan mantar türlerini görülmektedir⁴⁰.

Çizelge 2.4. Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan mantar türleri⁴⁰.

Mantar türü	Metal iyonu	Referans
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Ni (II), Pb (II)	47
<i>Aspergillus niger</i>	Cd	48
<i>Aspergillus fumigatus</i>	Ur (VI)	49
<i>Aspergillus terreus</i>	Cu	50
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Au	51

2.4.1.3. Bakteriler

Gram boyama tekniğine göre, gram-pozitif bakteriler boyandıkları zaman mor renkte olurlar, fakat gram negatif bakteriler ya pembe ya da kırmızı renkte olurlar. Gram negatif bakterilerin yüzeyleri kimyasal bileşen olarak daha karmaşık bir yapıya sahiptir ve gram negatif bakterileri yapısal olarak daha karmaşık bir hücre yapısındadırlar. Kalın peptidoglikan yüzeylerden ötürü gram pozitif bakteri hücreleri gram negatif bakteri hücrelerinden daha dirençlidirler. Gram negatif ve gram pozitif bakteri duvarları aralarındaki farkları Şekil 2.6’da verilmiştir⁵².



Şekil 2.6. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler

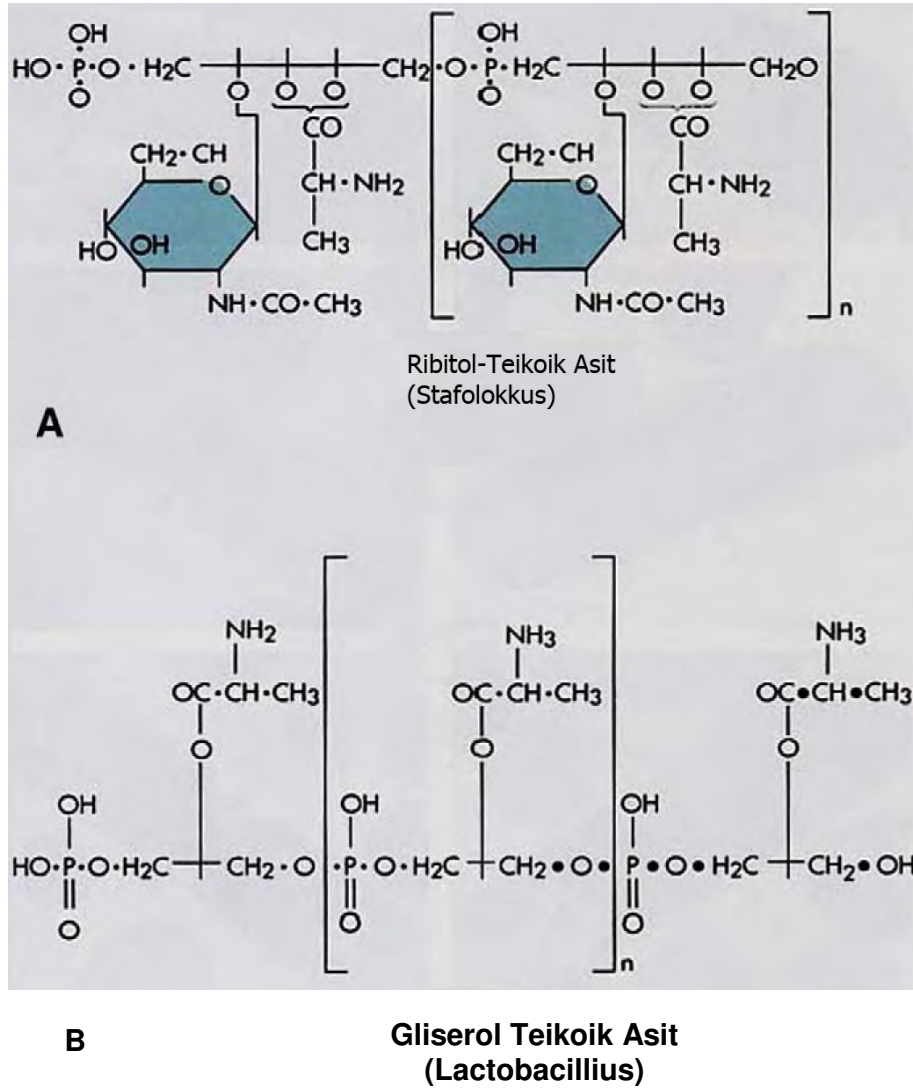
Gram (+) bakterilerde hücre duvarının % 50-90'ını peptidoglikan (mukopeptid, glikopeptid, murein tabakası) oluşturur. Bu madde hücre duvarının sağlam ve sert olmasını sağlar. Peptidoglikan N-asetil muramik asit (NAMA) moleküllerinin, birbirini takip eden sıralar halinde , β 1 – 4 glikozidik bağlarla birleşmesinden oluşmuş bir heteropolimerdir^{52,53}. Bazı ağır metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılan bakteriler Çizelge 2.5'te görülmektedir.

Çizelge 2.5. Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan bakteriler⁴⁰

Bakteri türü	Metal iyonu	Referans
<i>Bacillus polymyxa</i>	Cu	54
<i>Bacillus coagulens</i>	Cr (VI)	55
<i>Escherichia coli</i>	Hg	56
<i>Escherichia coli</i>	Cu, Cr, Ni	57
<i>Pseudomonas türleri</i>	Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Ni (II)	58

Teikoik asitler peptidoglikan yüzeylerinde bulunur ve gram-pozitif hücre duvarlarına eksi yükle yüklenirler. Teikuronik asitler fosfat açısından zengindirler ve hexuronik asidin lineer zincirlerinden oluşmaktadır. Teikonik asidin miktarı ve teikuronik asitler kültürel durumlara bağlıdır⁴¹. *B. subtilis*'te teikoik asit ve *B. lincheniformis*'te teikuroik asitin yanında teikronik asidin metal bağlamada görev alan birincil alan olduğu bulunmuştur⁵⁹.

Hücre duvarı teikoik asitler sadece gram pozitif bakterilerde bulunurlar ve yapıları Şekil 2.7'te görülmektedir. Teikoik asitleri fosfat polimer poliollerden oluşur. Polioller zincirlerinde bulunan gruplar D-alanin, N-asetilglikozamin, N-asetilgalaktozamin ve glikozdur. Bunlar kuvvetli antijeniktir⁵⁹.



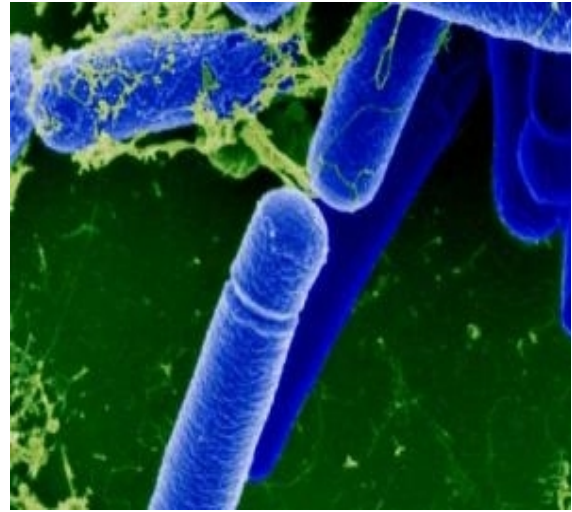
Şekil 2.7. Teikoik asidik hücre duvarının yapısı⁴¹

2.4.2. *Bacillus subtilis*

Bacillus subtilis; oksijenli solunum veya geçici oksijenli solunum yapan, 20-30 derecede üreyen bir bakteri cinsidir. *Bacillus subtilis* çubuk şeklinde, ısıya dayanıklı, endospor oluşturan gram pozitif bir bakteridir genelde toprakta bulunur. Şekil 2.8.a *Bacillus subtilis*'in petri kutusundaki üremesini ve Şekil 2.8.b'de *Bacillus subtilis*'in çubuk şeklini gösterir. Bu tür mikroorganizmaların uygun üreme sıcaklık dereceleri 25-35 °C'dir. Patojen olmayıp, büyük bir ticari öneme sahiptirler. Ayrıca

genetik manipölasyonlarının kolay olması nedeniyle *Bacillus subtilis* yoğun bir şekilde çalışılmıştır^{60, 61}.

Bulaşma kaynağı: Toz, toprak, su gibi temel alanlarda yerleştiklerinden besin maddelerine kolaylıkla bulaşırlar. Özellikle sütte çoğaldıkları zaman kazeini parçalayarak zehirli maddeler açığa çıkarırlar. Diğer besin maddelerinde üredikleri zaman toksin oluştururlar. Kuluçka süresi: 2-18 saat



Şekil 2.8.a *Bacillus subtilis* bakterisinin üreme şekli

Şekil 2.8.b *Bacillus subtilis* bakterisinin genel şekli

2.4.3. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Ölü biyokütle ile biyosorpsiyonun avantajları:

Ölü biyokütle ile biyosorpsiyon büyümeden bağımsızdır. Besiyeri ortamında hücrelerin çoğaltılması için pahalı besinlere gerek yoktur. Böylece, besin eklenmesi ya da oluşan metabolik ürün problemi mevcut değildir ve ölümcül toksisite oluşturmaz. Fermantasyon endüstrilerinden fermantasyondan sonra ortaya çıkan atıklar biyokütle olarak kullanılabilir⁶².

Hücreler ölü olduğu için, pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonunun geniş aralığında çalışmak mümkündür. Eğer metalin miktarı ve değeri kazanım için önemli ise ve eğer biyokütle çok ise metal yüklü biyokütle yakılabilir ve daha ileriki aşamalara gerek kalmaz, böylelikle metalin geri salınımı ve geri kazanımı mümkün olabilir⁶³.

Bu biyosorbentler, metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyokütle üzerine metalin yüklenmesi sıklıkla çok yüksektir ve bu durum çok etkin metal alınımıyla sonuçlanır.

Ölübiyokütle ile biyosorpsiyonun dezavantajı:

Metalin bağlandığı bölgeler işgal edildiğinde erken doygunluk problemi gerçekleşebilir ve bu durumda daha ileriki uygulamalar öncesi desorpsiyon gerçekleştirilmesi gerekir. Hücrelerde metabolizma olmadığı için, biyolojik yöntemin geliştirilme potansiyeli sınırlıdır. Metal denge durumunu, ölü biyokütle kullanıldığı için biyolojik olarak değiştirmek mümkün olmayıp, ön büyüme esnasında meydana gelen adsorbe edici ajan üretimi için biyosorbentin karakteristiği üzerinde herhangi bir biyolojik kontrol mevcut değildir⁶⁴.

Metal denge durumunu, ölü biyokütle kullanıldığı için biyolojik olarak değiştirmek mümkün değildir. Örneğin az çözünen veya organometalik bileşiklerin yıkımı için herhangi bir metal denge durumunda biyolojik değiştirici potansiyeli yoktur⁶⁵.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sağlam ve arkadaşları (1995) Ağır metallerin endüstri atıklarından uzaklaştırılmasında etkili olan organizma türleri ve metal biyosorpsiyonu çalışılmışlar. Bu çalışmada mikroorganizmalarla metal adsorpsiyonunda, kullanılan biyolojik süreçler ve metal biyosorpsiyonunun moleküler temeli ile ilgili bilgiler toplanmıştır⁶⁶.

Kıvanç ve arkadaşları (1996) Krom içeren endüstriyel atık sudan izole edilen *Bacillus subtilis* ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlar. Ayrıca adsorpsiyon üzerine pH ve başlangıç iyon konsantrasyonu etkisini inceleyerek optimum koşulları belirlemişler⁶⁷.

Kaewchai ve Prasertsan (2002) Hem polimer üreten üç termotolerant bakteri (*Bacillus subtilis* WD 90, *Bacillus subtilis* SM 29 ve *Enterobacter agglomerans* SM 38) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılarak onların biyoflokulantlarını hem de Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının ağır metalleri için adsorpsiyon kapasitelerini incelemişler. pH ve ağır metal konsantrasyonunun etkisini araştırmışlar. *E. agglomerans* SM 38'in kuru hücreleri tarafından Ni(II) ve Cd(II) iyonları adsorpsiyonu için optimum pH'ı sırasıyla 7,0 (% 25,5 uzaklaştırma) ve 8,0 (% 32 uzaklaştırma) olarak tespit etmişlerdir. *Bacillus subtilis* WD 90 ve *Bacillus subtilis* SM 29 için optimum pH: 8,0'de Ni uzaklaştırılması sırasıyla; % 27 ve % 25 olarak ve Cd(II) iyonları uzaklaştırılması sırasıyla; % 28 ve % 28,5 olarak bulmuşlar⁶⁸.

Nourbakhsh ve Arkadaşları (2002) *Bacillus sp* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının çalkalama yöntemine göre biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Farklı konsantrasyonlarda Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren karışımlar ile 27 °C'de ve pH: 4,0-7,0 arasında adsorpsiyon çalışmaları yapmışlar⁶⁹.

Özdemir ve Arkadaşları (2003) Aktif çamurdan izole edilen *Ochobactrum anthropi* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar. Öncelikle pH etkisi, metal konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkisini incelemişlerdir. Optimum adsorpsiyon pH değerlerini; krom, kadmiyum ve bakır için sırasıyla; 2,0, 8,0 ve 3,0 olarak belirlemişler⁷⁰.

Al-Garni (2005) Hem kapsülsüz (*Citrobacter freundii*) hem de kapsüllü (*Klebsiella pneumoniae*) gram pozitif bakterilerin kurşun biyosorpsiyonunu incelemişler. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, biyokütle miktarı ve etkileşim zamanının kurşun biyosorpsiyonunu etkilediğini belirlemişler. Test edilen iki bakterinin optimum biyosorpsiyon parametreleri; pH: 4,0, başlangıç metal konsantrasyonu 481,2 mg/l, denge süresi 100 dakika ve adsorbent dozu 2 g kuru hücre/l olarak bulunmuştur. Buna ilaveten her iki organizmanın kurutulmuş toz hücreleri, biyosorpsiyon etkinliklerinde herhangi bir kayıp olmaksızın oda sıcaklığında uzun bir zaman boyunca 125 gün güvenli bir şekilde kalabildiğini tespit etmişlerdir. Kapsül varlığının bakterilerin adsorbsiyon etkinliklerini artırdığını rapor etmişler⁷¹.

Elmacı ve Ark (2007) Yaygın olarak kullanılan üç alg türünü (*Chara sp.*, *Cladophora sp.* ve *Chlorella sp.*) sentetik olarak hazırlanan bir hidroliz boyar madde (Remazol Turkish Blue-G) ve Zn, Cd ve Co gibi ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanmışlar. Yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlu boyar madde (40-100 mg/l) ve ağır metal (20-60 mg/l) çözeltilerle farklı pH aralığında (2,0-8,0) alg türlerinin biyosorpsiyonunu incelemişler. En iyi adsorpsiyonun sağlandığı optimum pH *Cladophora sp.* ile yapılan çalışmada Cd, Zn ve Co için sırasıyla; 6,0; 5,0 ve 5,0; *Chara sp.* ile yapılan çalışmada 6,0; 5,0 ve 6,0; *Chlorella sp.* ile yürütülen çalışmada 5,0, 6,0 ve 5,0 olarak belirlenmiştir. Ağır metal çalışmasında en iyi adsorpsiyonun *Cladophora sp.* ile elde edildiğini tespit etmişler. Boyar madde gideriminde üç alg türü için optimum pH'ı 2,0 olarak bulmuşlardır. Boyar madde ile yapılan çalışmada en iyi adsorpsiyonun *Chlorella sp.* ile elde edildiğini tespit etmişler. Sonuç olarak seçilen üç alg türünün hem renk hem de ağır metal adsorpsiyonunda etkili olduğunu rapor etmişler⁷².

Şahin ve Öztürk (2005) Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu için *Bacillus thuringiensis* kullanmışlar. *Thuringiensis* kuru vejetatif hücre (ana hücreden kopan hücre parçasından ana hücre oluşması) ve spor-kristal karışımı üzerine sulu solüsyonlarda çalkalama metodu kullanarak; pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık fonksiyonlarını test etmişler. Optimum adsorpsiyon pH değerini Cr(II) iyonları için pH: 2,0 olarak bulmuşlar. Optimum koşullarda başlangıç metal iyon konsantrasyonunun artışıyla metal iyonu adsorpsiyonunun arttığını tespit edilmiştir. *Bacillus thuringiensis*'in spor-kristal karışımının Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu 250 mg/l'de % 24,1 olarak bulmuşlardır. Bununla beraber, *Bacillus thuringiensis*'in metal iyonu adsorpsiyonunu % 18 olarak tespit etmişlerdir. En iyi biyosorpsiyon sıcaklığını 25 °C olarak bulmuşlar⁷³.

Ianis ve Arkadaşları (2006) Canlı *Penicillium cyclopium* hücreleri üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyonun hızlı, yüksek ve solüsyondaki bakır iyonu ve biyokütle tutulan konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu bulmuşlardır. *P. cyclopium* tarafından alınan toplam Cu(II) iyonlarının büyük bir çoğunluğunun ilk 5 dakika içerisinde hücre yüzeyinde biriktirildiğini bulmuşlar (% 75). Geriye kalan % 25'lik kısmın sonraki 50 dakika içerisinde hücreye bağlandığını tespit etmişler. *P. cyclopium* tarafından bakır biyosorpsiyonunda, hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerin yanısıra gruplar arasındaki elektrostatik çekimin de bu işlemden önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşler⁷⁴.

Aslan ve Arkadaşları (2007) Bazı metal iyonlarının biyosorpsiyonunda alg, mantar, maya, bakteri v.b. çeşitli mikrobiyal biyokütleleri kullanmışlar. Bu biyokütlenin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) için adsorpsiyon kapasiteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisini incelemişler⁷⁵.

Doğru ve Arkadaşları (2007) Amberlit XAD-4 üzerine *Bacillus subtilis* hücrelerini immobilize edip yeni adsorbent sentezlemiş ve bu adsorbent ile Cu ve Cd adsorpsiyonu çalışmışlar. PH, adsorbent miktarı, elüentin tipi, hacmi, solüsyonun akış hızı ve çeşitli parametreleri incelemişler. Cu(II) ve Cd(II)'nin kantitatif sorpsiyon pH değerlerini 7,0 ve 7,5 olarak bulmuşlar. Bağlı olan metal iyonlarını 1M

HCl ile desorbe edip geri kazanımı % 96-100 olarak tespit etmişlerdir. Reçinenin sorpsiyon kapasitesini Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,0297 ve 0,035 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır⁷⁶.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal, Alet ve Cihazlar

Bakteri üretimi için HCl, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Nutrient Broth ve agar Fluka'dan temin edilmiştir. Watson Marlow 323, İnkübatör (sanyo), Vorteks , (fisons whırlı mixer), magnetik karıştırıcı (hotplate hs 31), Etüv (Nüve EN 400), Dijital göstergeli hassas terazi (geg, avey, 0,0001), Otoklav (Hiclave hv -50 L) kullanıldı.

Çalkalama işleminde Nüve ST 400 markalı çalkalayıcı, santrifüjleme işlemlerinde (Hettich EBA III) markalı santrüfüz kullanıldı. pH ayarları Metler Toledo markalı pH metre ile yapıldı. Ni(II) iyonunun analizi için Perkin Elmer 400 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

Bu çalışmada Ni(II) çözeltisi için Merck ticari markalı nikel nitrat Ni(NO₃)₂.6H₂O tuzunun 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlandı.

pH ayarları için 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı.

4.2. Adsorplayıcının Hazırlanması

Nutrient Agar Katı Besi Yeri: 25 gr Nutrient Broth ile 14 gr agar 1000 mL saf suda çözüldükten sonra 120 °C'de 15 dak. otoklavlanarak sterik edildi.

Nutrient Broth Sıvı Yeri: 25 gr Nutrient Broth 1000 mL saf suda çözüldükten sonra 120 °C'de 15 dak. otoklavlanarak steril edildi.

Katı besi yerine ekilen mikroorganizmalar 24 saat 37 °C'de inkübasyona bırakıldı. Daha sonra 5L'lik Nutrient Broth sıvı besi yerlerine ekim yapılarak 24 saat 37 °C'de inkübe edildi. Besi yerleri 10.000 rpm'de 10 dak santrifüjlendikten sonra pellet 2 kez steril saf su ile yıkanarak 80 °C'de 24 saat kurutuldu ve adsorplayıcı olarak kullanıldı.

Çalışmada Fen Fakültes, kampus alanındaki topraklardan izole edilen ve ODTÜ Ref-Gen Teknopark'ta teşhisi yapılan *B. subtilis* ile Ankara Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü'nden temin edilen *B. circulans* ATCC 4516 ve *B. licheniformis* ATCC 12759 biyolojik materyal olarak kullanıldı.

Hazırlanan adsorplayıcıların belirli bir miktarı başlangıç derişimi bilinen Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) çözeltiler ile 25 °C'de denge süresince 200 rpm'de çalkalandı. Daha sonra çözeltiler santrifüjlenerek adsorplayıcılardan ayrıldı ve metal iyonu derişimi belirlendi. Yapılan bu ön denemeler sonucunda Ni(II) nin *B. subtilis* ile adsorpsiyonu detaylı olarak incelendi başlandı.

4.3. Kinetik Çalışmalar

Başlangıç derişimi (C_0) 25, 50, 100, 150 ve 200 mg/L olan Ni(II) çözeltilisinin 25 mL'si 0,2 g adsorplayıcı ile 25°C sıcaklıkta, 200 rpm hızla 240 dakika boyunca çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 ve 240 dakika) karışımdan 1 ml alınıp, uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra santrifüjlendi ve AAS'de Ni(II) derişimi belirlendi. Zamana karşı denge derişimi ve adsorplanan madde miktarı (q_t) hesaplanarak grafiğe geçirildi ve böylece kinetik veriler elde edildi. Çizelge 4.1-2 ve Şekil 4.1-2 q_t aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$q_t = (C_0 - C_d)V/m \quad (4.1)$$

Burada q_t , t anında 1 gram adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g), C_0 ve C_d sırası ile başlangıç ve t zamanda kalan denge konsantrasyonu (mg/L), V çözelti hacmi (L) ve m adsorplayıcı miktarını (g) göstermektedir.

Aynı çalışma başlangıç derişimi 100 mg/L olan Ni(II) çözeltilisi ile 25, 35 ve 45 °C'de yapılarak sıcaklığın etkisi incelendi (Çizelge 4. 3-4 ve Şekil 4.3-4).

4. 3. 1. Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Çizelge 4.2 ve 4.4'teki veriler psödo-birinci ve psödo-ikinci mertebe hız denklemlerinde değerlendirilerek, adsorpsiyon hız sabitleri bulundu ⁷⁷.

Psödo-birinci mertebe hız denklemi:

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - (k_{pb}t)/2,303 \quad (4.2)$$

şeklinde olup t zaman (dakika), k_{pb} adsorpsiyon hız sabiti (1/dak), q_d denge anında, q_t ise t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır [mg/g]. Psödo-birinci mertebe hız verileri Çizelge 4. 5 - 6' da yer almaktadır. t'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildi Şekil 4.5-6 ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10).

Psödo-ikinci mertebe hız denklemi:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{pi}} + \frac{t}{q_d} \quad (4.3)$$

şeklinde olup t zaman (dakika), k_{pi} adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak), q_d denge anında, q_t ise t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır [mg/g]. Psödo -ikinci mertebe hız verileri Çizelge 4.7-8'de yer almaktadır. t'ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildi Şekil 4.7-8 ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10)

4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Başlangıç derişimi (C_o) 10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L olan Ni(II) çözeltilerinin 10 mL'si ile 0,1 g adsorplayıcı kurutulmuş ölü (bakteri) ile farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45°C), 200 rpm hızla belirlenen denge süresince çalkalandı. Daha sonra çözeltiler santrifüjlendi. Santrifüjlenen çözeltiler uygun seyreltmeler yapıp AAS'de analiz edilerek denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişiminden denge derişimi çıkarılıp adsorplayıcı miktarına bölünerek gram adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı (q) hesaplandı. Çizelge 4.11'deki veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri çizildi (Şekil 4. 9).

Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinde değerlendirildi¹¹.

Freundlich adsorpsiyon denklemi:

$$q = k \cdot C_d^{1/n} \quad (4.4)$$

şeklinde olup çizgisel hali ise;

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_d \quad (4.5)$$

şeklindedir.

Langmuir adsorpsiyon denklemi ise:

$$q = (Q_m \cdot b \cdot C_d) / (b \cdot C_d + 1) \quad (4.6)$$

şeklinde olup çizgisel hali ise;

$$\frac{C_d}{q} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_d}{Q_m} \quad (4.7)$$

şeklinde dir. Bu denklemlerde q_a birim miktar adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı [mg/g], C_d denge anındaki konsantrasyon [mg/L], k ve n Freundlich sabitleri, V_m ve b ise Langmuir sabitleridir.

Bu izoterm modellerinin çizgisel hal verileri elde edilerek (Çizelge 4.11) çizgisel izoterm leri çizildi. Freundlich tipi çizgisel izoterm leri Şekil 4.10 Langmuir tipi çizgisel izoterm leri ise Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.10-11’deki doğrularının kayma ve eğim değerlerinden adsorpsiyon izoterm sabitleri bulundu (Çizelge 4.12).

4. 5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon serbest enerjisi (G^0), Langmuir sabiti olan ‘ b ’ denklem (4. 8)’de değerlendirilerek hesaplandı⁷⁷ (Çizelge 4.13).

$$\Delta G^0 = -RT \ln b = -R' \quad (4.8)$$

Burada R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK), T sıcaklık (Kelvin) ve K denge sabitini ifade etmektedir^{77, 78}.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4.9)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.10)$$

Farklı sıcaklıklardaki G° değerlerinden yararlanılarak denklem (4. 10) gereği $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiği Şekil 4.12 çizilerek doğrunun eğim ve kayma değerinden H° (entalpi) ve S° (entropi) değerleri hesaplandı (Çizelge 4.13).

4.6. Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisi

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri (k_{pi}), Arrhenius denkleminde (4. 11) değerlendirilerek $1/T - \ln k_{pi}$ grafiği çizildi (Şekil 4.12) k_{pi} adsorpsiyon hız sabiti (pseudo ikinci mertebe hız sabiti), R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Çizelge 4.14).

$$\ln k_{pi} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.11)$$

4. 7. Adsorpsiyon Rekabeti

Başlangıç derişimleri 100 mg/L olan metal iyonu çözeltilerinden toplam hacim 20 mL olacak şekilde hazırlanan Ni(II)-Cd(II), Ni(II)-Pb(II), Ni(II)-Cu (II) ve Ni(II)-Cu (II)- Cd(II)-Pb(II) karışımları 0,1 gram ölü bakteri ile 25°C'de denge süresince çalkalandı. Daha sonra çözeltiler santrifüjlendi. Santrifüjlenen çözeltiler uygun seyreltmeler yapıp AAS'de analiz edilerek denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişiminden denge derişimi çıkarılıp adsorplayıcı miktarına bölünerek gram adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı (q_a) ve % A (% adsorpsiyon) hesaplandı (Çizelge 4.15).

$$\%A = \frac{(C_0 - C_d)100}{C_0} \quad (4.12)$$

4.8. Adsorbent Dozu Etkisi

Farklı adsorbent miktarlarda adsorbentler (0.05, 0.1, 0.2 ve 0.4 gram) başlangıç derişimi 100 mg/L olan 10 ml Ni(II) çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm hızla, denge süresince çalkalandı. Daha sonra sanrifüjlendi. Uygun seyretmeler yapıp, AAS’de analiz edilerek adsorplanan miktar ve % A değerleri hesaplandı (Çizelge 4.16) (Şekil 4.13, 14).

4.9. pH Etkisi

Ni (II) nin *B.subtilis* üzerine pH ‘ın etkisini incelemek için başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltiler 0.1 M HCl ve NaOH kullanılarak farklı pH (2, 4, 6, 8, 10 ve 12) değerlerine ayarlanıp 0,1 g *B.subtilis* ile 25°C sıcaklıkta, 200 rpm hızla, denge süresince çalkalandı ve denge derişimleri belirlendi (Çizelge 4.17). Başlangıç derişimi 100 mg /L olan çözeltinin pH değeri 7,24 olarak ölçüldü.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 4. 1. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri (T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)

t (dak)	C _d (mg/L)				
	C _o =25 mg/L	C _o =50 mg/L	C _o =100 mg/L	C _o =150 mg/L	C _o =200 mg/L
0	25.00	50.00	100.00	150.00	200.00
10	16.85	38.59	86.35	135.80	177.40
20	16.57	29.70	79.15	124.50	173.00
30	16.13	28.35	76.92	120.20	165.60
45	14.95	27.76	75.55	108.70	160.40
60	12.34	26.17	72.05	104.70	156.90
90	11.21	25.74	69.96	102.70	155.50
120	10.36	25.61	68.50	101.90	154.70
150	10.25	25.48	65.75	101.00	154.40
180	10.04	25.30	65.51	98.83	153.50
240	10.00	25.12	65.08	98.10	152.20

Çizelge 4. 2. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı
(T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)

t (dak)	q _t (mg/g)				
	C _o =25 mg/L	C _o =50 mg/L	C _o =100 mg/L	C _o =150 mg/L	C _o =200 mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	1.02	1.43	1.71	1.78	2.83
20	1.05	2.54	2.61	3.19	3.38
30	1.11	2.71	2.89	3.73	4.30
45	1.26	2.78	3.06	5.16	4.95
60	1.58	2.98	3.49	5.66	5.39
90	1.72	3.03	3.76	5.91	5.56
120	1.83	3.05	3.94	6.01	5.66
150	1.84	3.07	4.28	6.13	5.70
180	1.87	3.09	4.31	6.40	5.81
240	1.88	3.11	4.37	6.49	5.98

Çizelge 4. 3. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri
(Co= 100 mg/L, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)

t (dak)	C _d (mg/L)		
	T= 25°C	T= 35°C	T= 45°C
0	100.00	100	100.00
10	86.35	85.23	82.30
20	79.15	78.38	77.20
30	76.92	71.89	69.11
45	75.55	68.13	62.66
60	72.05	63.14	58.43
90	69.96	60.31	52.23
120	68.50	52.53	46.34
150	65.75	48.40	42.36
180	65.51	46.79	41.69
240	65.08	46.30	41.00

Çizelge 4. 4. Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni(II) miktarı

($C_o= 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız= 200 rpm)

t (dak)	q_t (mg/g)		
	T=25°C	T=35°C	T=45°C
0	0.00	0.00	0.00
10	1.71	1.85	2.21
20	2.61	2.70	2.85
30	2.89	3.51	3.86
45	3.06	3.98	4.67
60	3.49	4.61	5.20
90	3.76	4.96	5.97
120	3.94	5.93	6.71
150	4.28	6.45	7.21
180	4.31	6.65	7.29
240	4.37	6.71	7.38

Çizelge 4. 5. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği
psödo-birinci mertebe verileri (T=25°C, V=25 mL, m=0,2 g, hız= 200 rpm)

t (dak)	$\log (q_d-q_t)$				
	$C_o=25$ mg/L	$C_o=50$ mg/L	$C_o=100$ mg/L	$C_o=150$ mg/L	$C_o=200$ mg/L
0	0.27	0.57	0.65	0.81	0.78
10	-0.06	0.36	0.44	0.67	0.50
20	-0.08	0.08	0.28	0.52	0.42
30	-0.11	0.01	0.21	0.44	0.23
45	-0.20	-0.02	0.16	0.12	0.01
60	-0.53	-0.12	0.00	-0.08	-0.23
90	-0.83	-0.15	-0.13	-0.24	-0.38
120	-1.30	-0.16	-0.26	-0.32	-0.50
150	-1.45	-0.17	-0.68	-0.44	-0.55
180	-2.03	-0.19	-0.75	-1.03	-0.78

Çizelge 4. 6. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci mertebe verileri ($C_o = 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)

t (dak)	log($q_d - q_i$)		
	T=25°C	T=35°C	T=45°C
0	0.64	0.83	0.87
10	0.43	0.69	0.71
20	0.25	0.60	0.66
30	0.17	0.50	0.55
45	0.12	0.44	0.43
60	-0.06	0.32	0.34
90	-0.21	0.24	0.15
120	-0.36	-0.11	-0.17
150	-1.05	-0.59	-0.76
180	-1.23	-1.23	-1.04

Çizelge 4. 7. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci mertebe verileri (T=25°C, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)

t (dak)	t/ q_t				
	Co=25 mg/L	Co=50 mg/L	Co=100 mg/L	Co=150 mg/L	Co=200 mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	9.82	7.01	5.86	5.63	3.54
20	18.98	7.88	7.67	6.27	5.93
30	27.05	11.09	10.40	8.05	6.98
45	35.82	16.18	14.72	8.72	9.09
60	37.91	20.14	17.17	10.60	11.14
90	52.19	29.68	23.97	15.22	16.18
120	65.57	39.36	30.48	19.96	21.19
150	81.33	48.94	35.04	24.49	26.32
180	96.22	58.30	41.75	28.14	30.97
240	128.00	77.17	54.97	36.99	40.17

Çizelge 4. 8. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci mertebe verileri ($C_o = 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)

t (dak)	t/q _t		
	T=25°C	T=35°C	T=45°C
10	5.86	5.42	4.52
20	7.67	7.40	7.02
30	10.40	8.54	7.77
45	14.72	11.30	9.64
60	17.17	13.02	11.55
90	23.97	18.14	15.07
120	30.48	20.22	17.89
150	35.04	23.26	20.82
180	41.75	27.06	24.70
240	54.97	35.75	32.54

Çizelge 4. 9. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri

C _o (mg/L)	psödo-birinci mertebe sabitleri			psödo-ikinci mertebe sabitleri		
	k _{pb} (1/dak)	q _d (mg/g)	R ²	k _{pi} (g/mgdak)	q _d (mg/g)	R ²
25	0.0283	1.067	0.9770	0.026	2.05	0.9959
50	0.0074	1.017	0.5930	0.0447	3.21	0.9992
100	0.0166	1.038	0.9651	0.0104	4.74	0.9982
150	0.0207	1.049	0.9404	0.0121	6.28	0.9993
200	0.0182	1.043	0.9000	0.0059	7.19	0.9964

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri

T (°C)	psödo-birinci mertebe sabitleri			psödo-ikinci mertebe sabitleri		
	k_{pb} (1/dak)	q_d (mg/g)	R^2	k_{pi} (g/mgdak)	q_d (mg/g)	R^2
25	0.0221	3.55	0.9619	0.0029	4.74	0.9982
35	0.0230	7.41	0.9364	0.0031	7.9	0.9934
45	0.0270	7.76	0.9751	0.0032	8.63	0.9966

Çizelge 4. 11. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm verileri
(V=10 mL, m=0,1g, hız=200 rpm, t=150 dak)

T (°C)	C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
				log C _d	log q	C _d	C _d /q
25	10	4.82	0.52	0.68	-0.28	4.82	9.27
	25	9.48	1.55	0.98	0.19	9.48	6.12
	50	26.65	2.34	1.43	0.37	26.65	11.39
	100	65.00	3.50	1.81	0.54	65.00	18.57
	150	105.00	4.50	2.02	0.65	105.00	23.33
	200	150.00	5.00	2.18	0.70	150.00	30.00
	250	198.00	5.20	2.30	0.72	198.00	38.08
35	10	1.18	0.88	0.07	-0.05	1.18	1.34
	25	3.96	2.10	0.60	0.32	3.96	1.88
	50	15.57	3.44	1.19	0.54	15.57	4.52
	100	45.04	5.50	1.65	0.74	45.04	8.20
	150	90.57	5.94	1.96	0.77	90.57	15.24
	200	130.56	6.94	2.12	0.84	130.56	18.80
	250	180.93	6.91	2.26	0.84	180.93	26.19
45	10	1.09	0.89	0.04	-0.05	1.09	1.22
	25	3.58	2.14	0.55	0.33	3.58	1.67
	50	13.17	3.68	1.12	0.57	13.57	3.58
	100	42.73	5.73	1.63	0.76	42.73	7.46
	150	85.41	6.46	1.93	0.81	85.41	13.22
	200	121.20	7.88	2.08	0.90	121.20	15.38
	250	170.50	7.95	2.23	0.90	170.50	21.45

Çizelge 4. 12. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri

T (°C)	Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	K (1/dak)	n	R ²	Q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
25	0.28	1.72	0.8237	6.40	0.022	0.9874
35	0.915	2.72	0.8655	7.38	0.048	0.9946
45	0.711	2.03	0.9526	8.50	0.066	0.9895

Çizelge 4. 13. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon termodinamik sabitleri

(V=25 mL, m=0,2 g , hız=200 rpm)

T (K)	1/T	ln b	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	0.00336	7.164	-17.748	43.46	205.971
308	0.00325	7.944	-20.341		
318	0.00314	8.262	-21.844		

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyonu için E_a

T (K)	k _{pi}	1/T	ln k _{pi}	E _a (kJ/mol)
298	0,0029	0,003356	-5,843	3,807
308	0,0031	0,003247	-5,776	
318	0,0031	0,003145	-5,776	

Çizelge 4.15. Ni(II)'nin adsorpsiyon rekabeti verileri (V=20 ml, T=25 °C, hız= rpm, t=150 dak)

	Ni		Pb		Cd		Cu	
	q(mg/g)	%A	q(mg/g)	%A	q(mg/g)	%A	q(mg/g)	%A
Ni(II)-Pb(II)	5,442	54,22	6,376	63,76	-	-	-	-
Ni(II)-Cd(II)	2,572	25	-	-	5.036	50	-	-
Ni(II)-Cu(II)	5.982	59,62	-	-	-	-	7.414	74.14
Ni(II)-Pb(II)- Cd(II)-Cu(II)	4.68	46.80	4,84	48,42	4,76	47,64	4,63	46,26

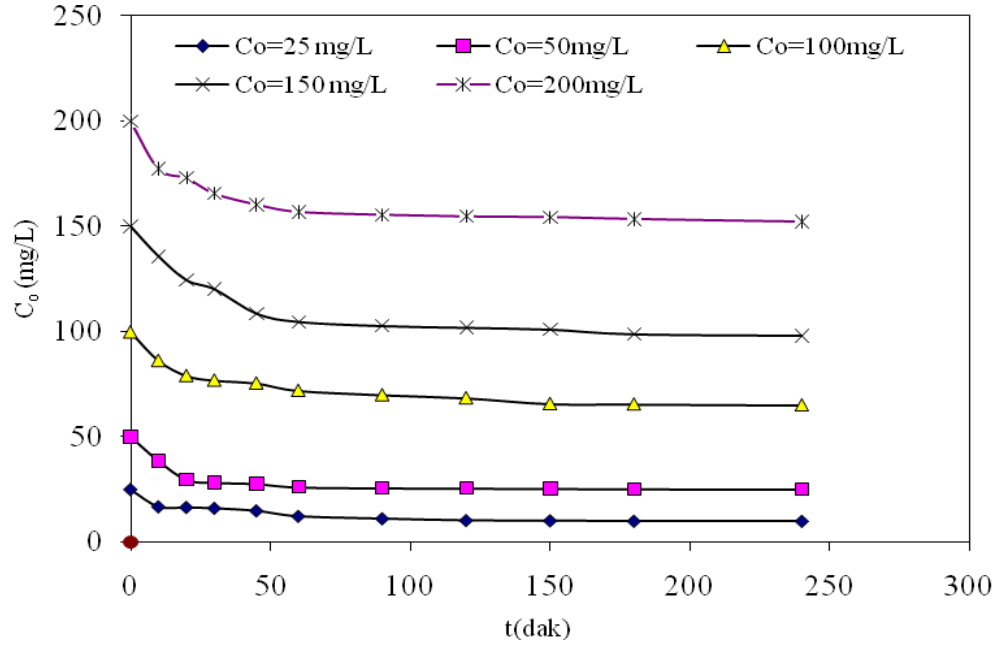
Çizelge 4.16. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi
(Co=100 mg/L, V=10 ml, T=25 °C, hız= rpm, t=150 dak)

m (g)	Cd (mg/L)	q (mg/g)	% A
0.05	69.66	7.59	30.34
0.1	51.67	6.04	48.33
0.2	25.44	4.66	74.56
0.4	19.43	2.52	80.57

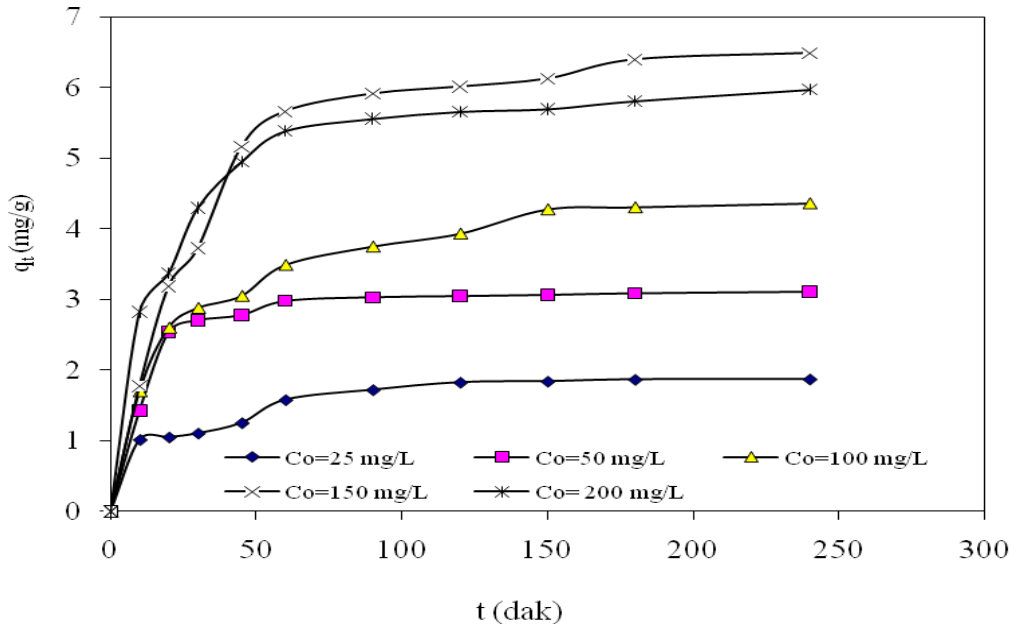
Çizelge 4.17. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonunda pH etkisi
(Co=100 mg/L, V=10 ml, T=25 °C, hız= rpm, t=150 dak m= 0,1 gram)

pH	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)
2	0.01	8.49
4	2.73	7.53
6	3.61	6.34
8	4.16	4.16
10	0.06	9.58
12	0.02	9.99

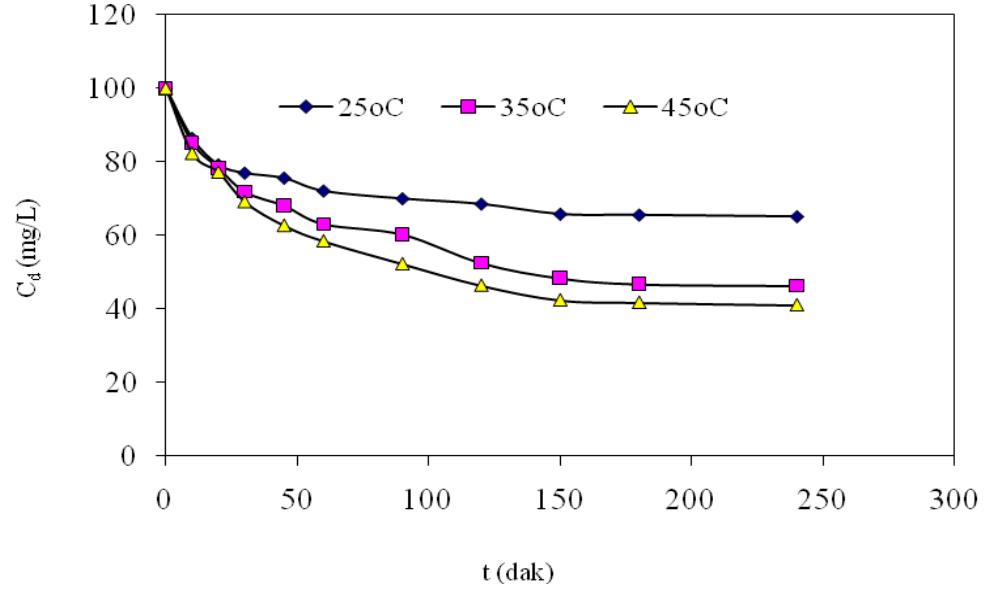
ŞEKİLLER LİSTESİ



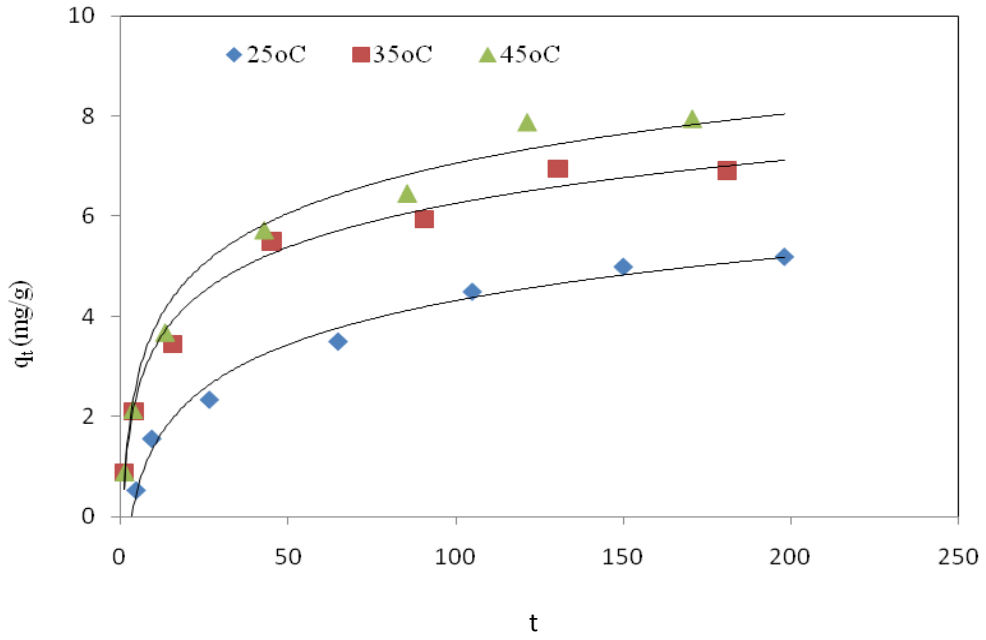
Şekil 4. 1 Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri (T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)



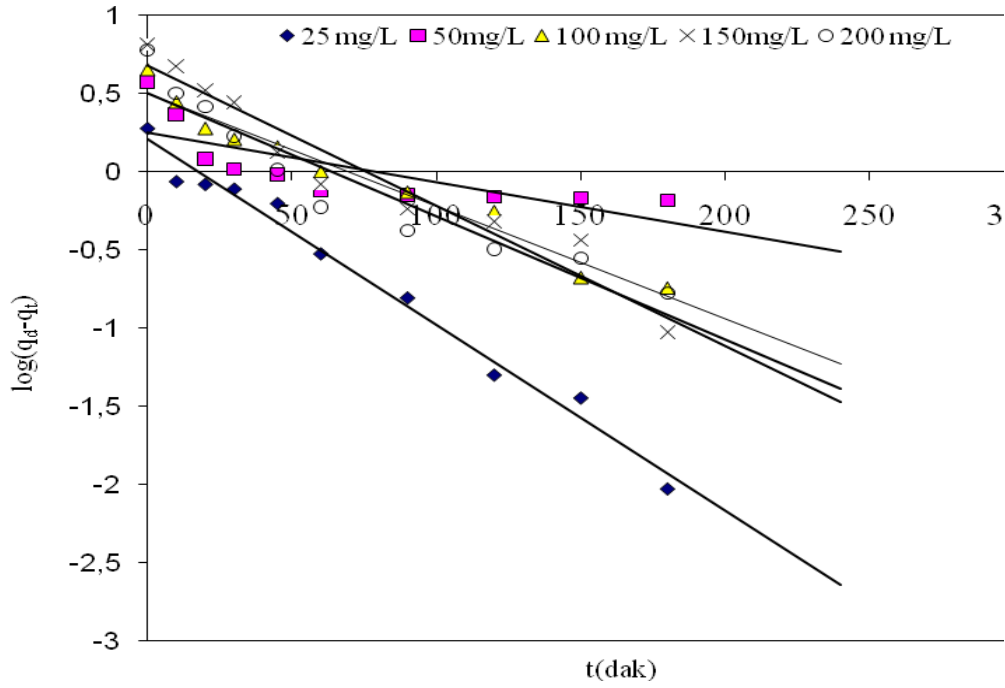
Şekil 4. 2 Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı (T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)



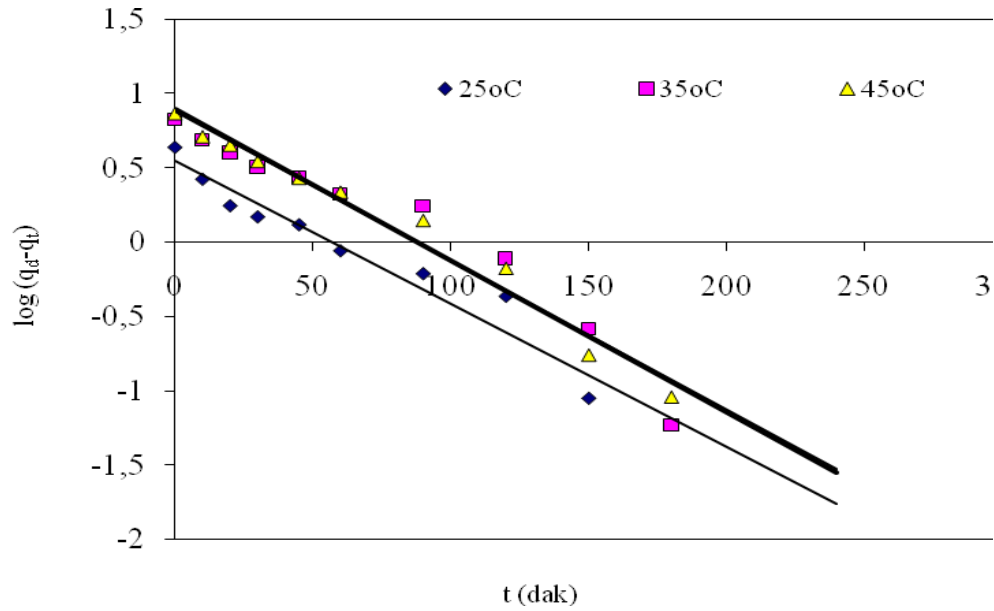
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri
($C_0 = 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)



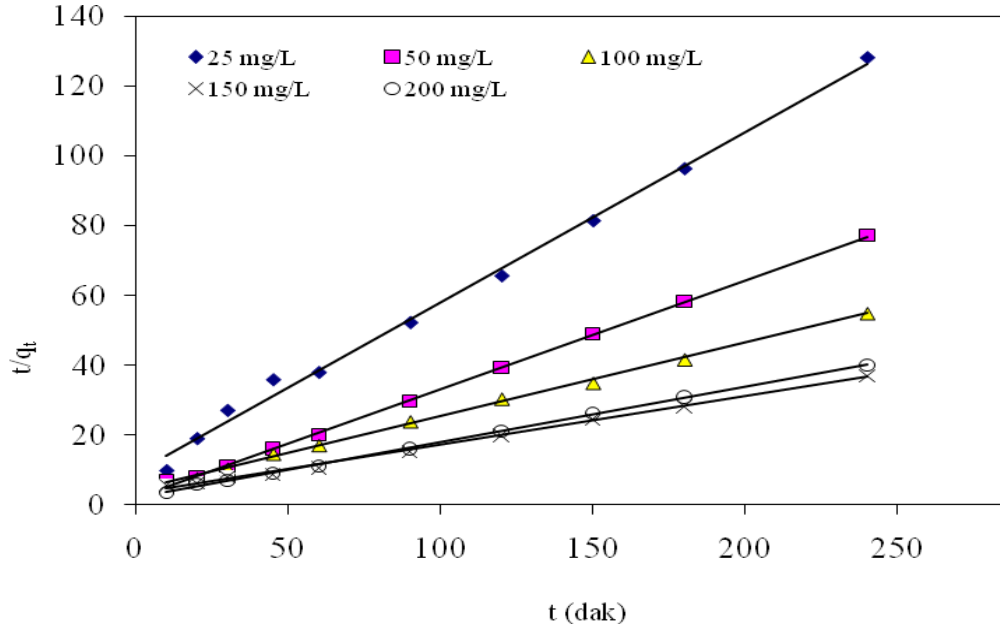
Şekil 4. 4.Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni (II) miktarı
($C_0 = 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)



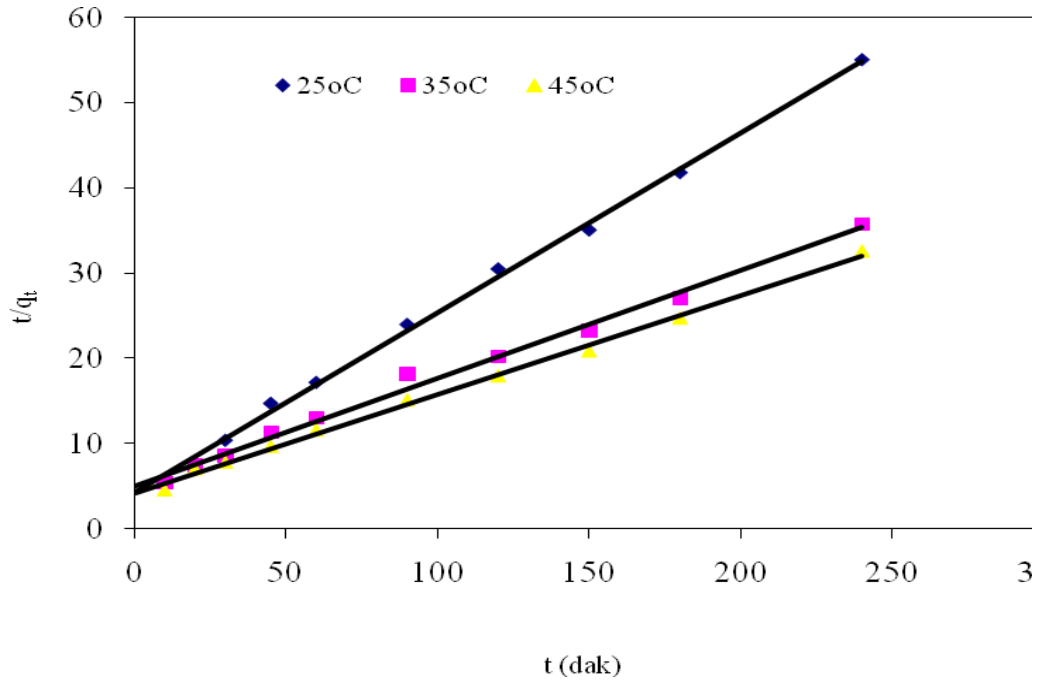
Şekil 4.5. Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci mertbe çizimleri (25°C, V=10 mL, m=0,1 g, hız=200 rpm)



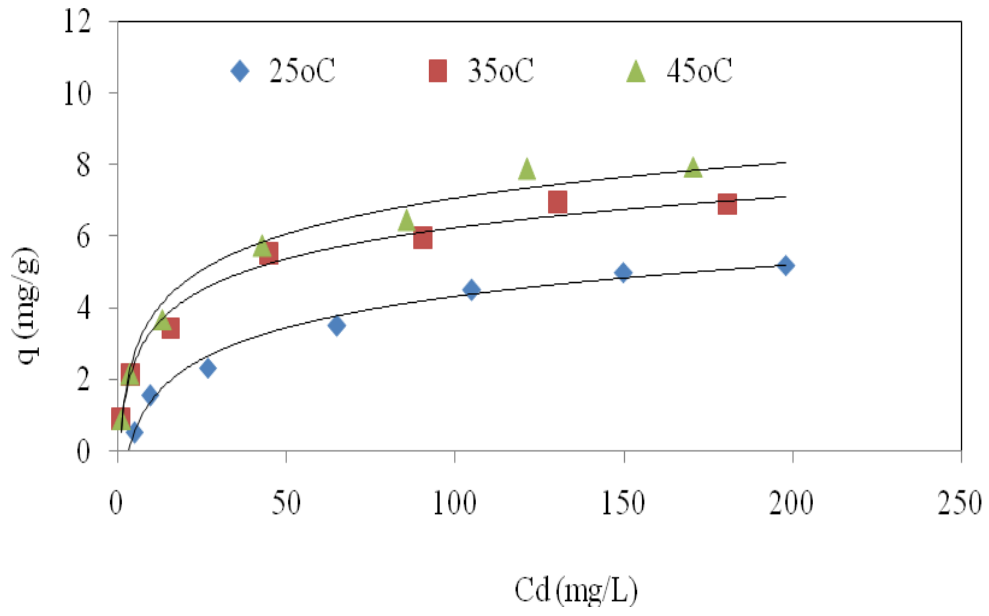
Şekil 4.6.Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kinetiği psödö- birinci mertbe çizimleri ($C_0= 100 \text{ mg/L}$, V=25 mL, m=0,2 g, hız=200 rpm)



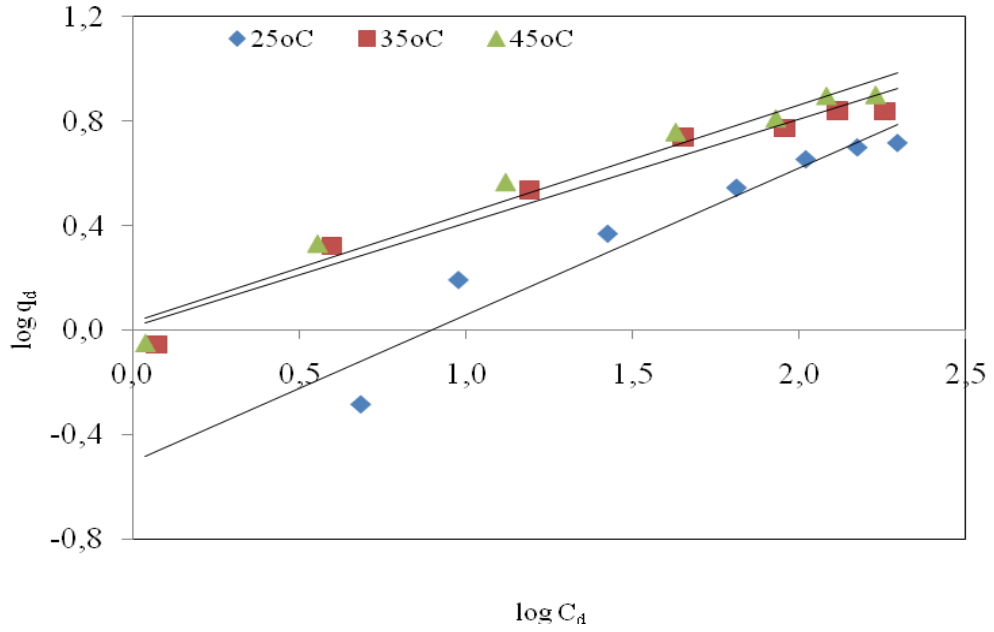
Şekil 4.7 Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kinetiğı psödo-ikinci merteye çizimleri ($C_0= 25, 50, 100, 150, 200$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0,1$ g, hız=200 rpm)



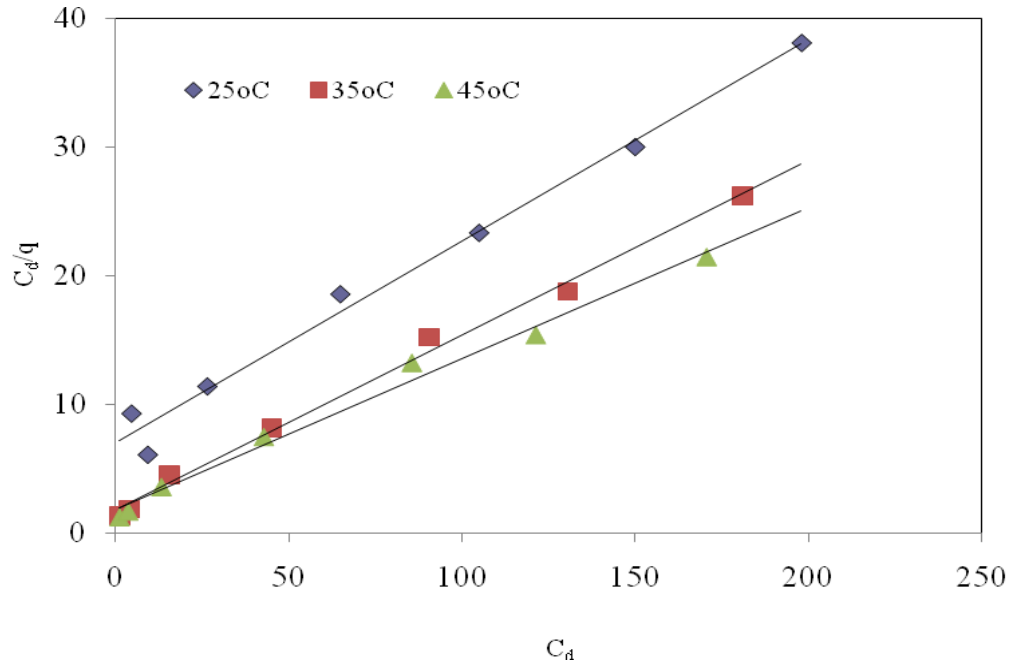
Şekil 4.8 Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kinetiğı psöd- ikinci merteye çizimleri ($C_0= 100$ mg/L, $V=25$ mL, $m=0,2$ g, hız=200 rpm)



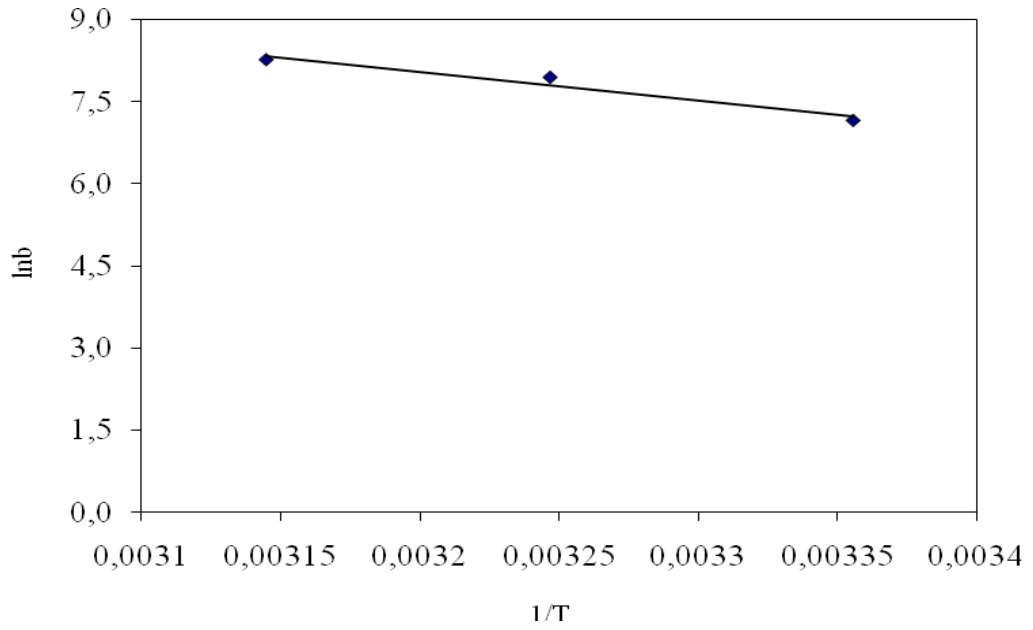
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi (V= 10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm)



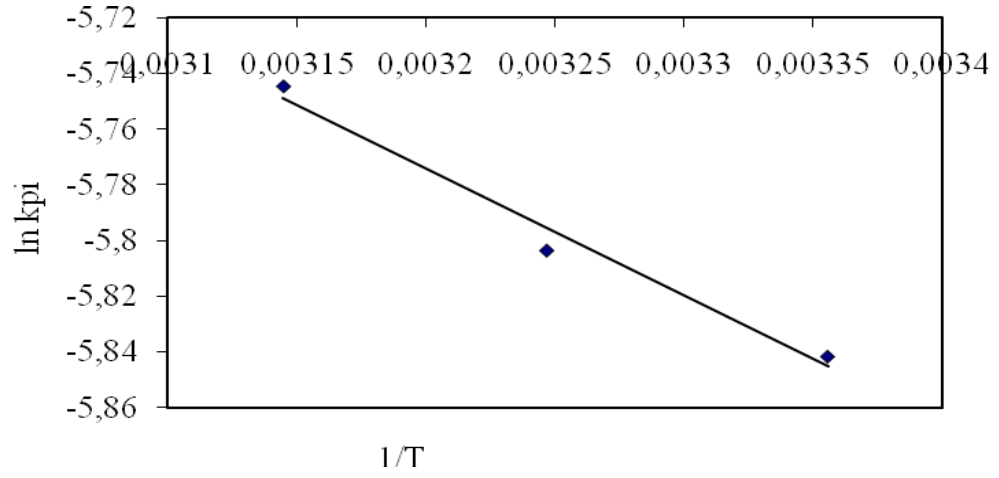
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi (V= 10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm)



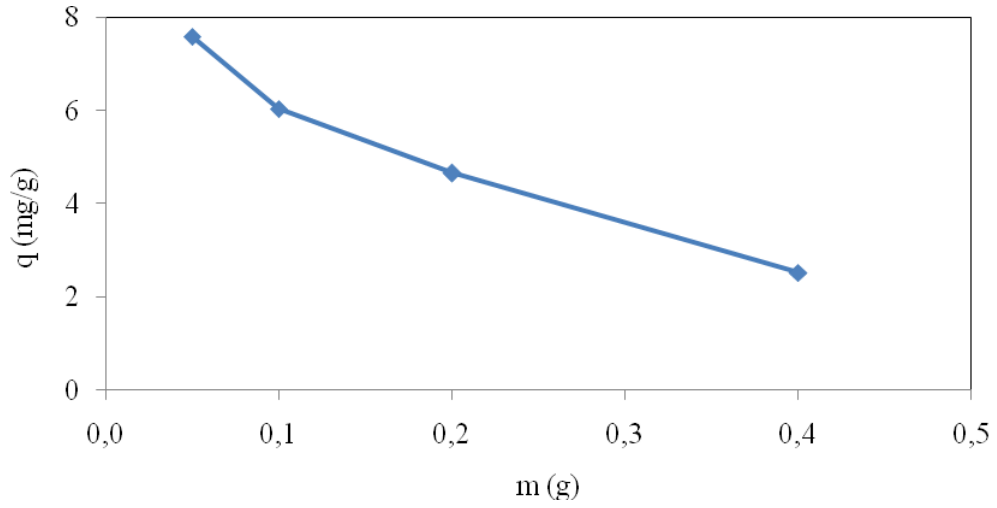
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel hali ($V= 10$ ml, $m= 0,1$ g ve hız 200 rpm)



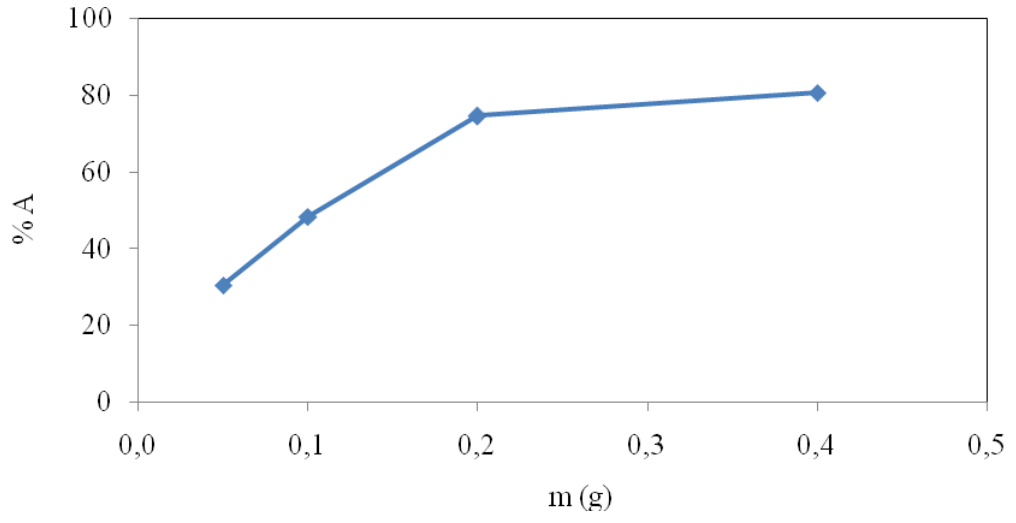
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyonu için $1/T-\ln b$ çizimi ($V=10$ ml, $m= 0,1$ g ve hız 200 rpm)



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda Ni (II)'nin adsorpsiyonu için $1/T$ - $\ln k_{pi}$ çizimi
($V=10$ ml $m= 0,1$ g ve hız 200 rpm)



Şekil 4.14. 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi $q(mg/g)$ - $m(g)$ grafiği



Şekil 4.15 25 °C’de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi %A – m(g) grafiği

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile *Bacillus subtilis* bakterisi kullanıldı. Adsorpsiyon işlemlerinde maliyet önemli bir parametre olduğundan adsorplayıcı olarak düşük maliyetli adsorplayıcılar tercih edilmektedir. Talaş, yemiş kabukları, yosunlar, mantarlar gibi bakteriler de bu gruba girmektedir. Bu nedenle adsorplayıcı olarak *Bacillus subtilis* kullanıldı.

5.1. Kinetik Çalışmaların Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon süreci öncelikle kinetik olarak incelendi ve denge süresi belirlendi. Farklı başlangıç konsantrasyonlu (25, 50, 100, 150, 200mg/L) çözeltilerle yapılan kinetik incelemede zamanla denge derişimi azalmakta (Çizelge 4.1) ve adsorplanan Ni(II) miktarı artmaktadır (Çizelge 4.2).

Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde farklı başlangıç derişimli çalışmaların hepsinde başlangıçta adsorpsiyonun çok hızlı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi başlangıçta adsorpsiyon için uygun yüzey alanının fazla olmasıdır. Zamanla bu yerler dolmaya başlar ve adsorpsiyon hızı azalır. Şekil ve çizelgelerden görüldüğü gibi farklı başlangıç derişimli çalışmaların hepsinde 240 dakika sonra adsorplanan miktarın hemen hemen yarısından fazlası ilk 10-20 dakika arasında adsorplanmaktadır. 90 ve 150 dakika arasında adsorpsiyon miktarında önemli bir değişme görülmektedir.

Bacillus subtilis ile Ni(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi kinetik olarak incelendi. Bunun için başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözelti ile 25, 35 ve 45 °C'de aynı kinetik çalışma yapıldı. Şekil 4.3 – 4.4, Çizelge 4.3 – 4.4 incelendiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. 20. dakikada adsorplanan miktar 25 °C de 2.61 mg/g iken 45 °C de 2.85 mg/g'e artmaktadır. 150. dakikada ise 4.28 mg/g'dan 7.21 mg/g'a artmaktadır. Adsorpsiyon miktarındaki bu artış Ni(II)'nin *Bacillus subtilis* üzerindeki adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun artması, düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle

biyosorpsiyon hızı artmış olması şeklinde açıklanabilir. Aynı sonuç literatür⁷⁹ de görülmüştür.

Farklı başlangıç derişimlerde olduğu gibi farklı sıcaklıklarda da adsorpsiyon, başlangıçta hızlı cereyan etmekte ancak dengeye gelmesi 150 dakikayı bulmaktadır. Bu nedenle daha sonraki deneylerde denge süresi 150 dakika olarak belirlendi.

Metal iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili değişik sorpsiyon kinetik modelleri vardır⁸⁰⁻⁸². Psödo birinci mertebe kinetik işlemi tersinir reaksiyonlar ile sıvı ve katı faz arasında kurulan dengelerde kullanılır. Psödo-birinci mertebe hız denklemi Lagergren tarafından geliştirilmiş ve yaygınca kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda Ho ve McKay sorpsiyon sisteminin psödo-ikinci mertebe hız denklemi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Literatürde psödo-birinci mertebe hız denkleminin uygulandığı birçok çalışma belirtilmiştir^{82,83}. Bu uygulamalarda, başlangıçtaki adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci mertebe hız denklemi ile iyi bir uyum göstermekle beraber adsorpsiyonun yaklaşık % 40'ı gerçekleştikten sonra bu uyum azalmaktadır. Birçok araştırmacı bunu tam olarak açıklayamamışlardır. Bazıları, bir başlangıç difüzyon işlemini takip eden yüzey bileşimi oluşumu ile bazıları da psödo-birinci mertebe reaksiyonlarının birçoklu serisi olmasına bağlamışlardır

Bu çalışmada da farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklardaki kinetik veriler psödo-birinci ve ikinci mertebe hız denklemlerinde değerlendirilerek kinetik veriler elde edildi. Çizelge 4.5-8'deki veriler yardımı ile Şekil 4.5-8'teki doğrular çizildi. Bu doğruların eğim ve kayma değerleri psödo-birinci ve ikinci mertebe hız denklemlerinde (Denklem 4.2-3) değerlendirilerek bu modellere ait hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10).

Belirlenen hız sabitleri farklı birimlerde olduğundan kıyaslanamaz ancak iki model için R^2 değerleri kıyaslanabilir. R^2 değerleri incelendiğinde farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiğinin daha çok psödo- ikinci mertebe modeline uyduğu ve $R^2 > 0.99$ olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklardaki psödo-birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri (k_{pb} ve k_{pi}) Çizelge 4.10'da görüldüğü

gibi sıcaklık artıkça artmaktadır. Yani sıcaklık artıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Bu da Ni(II)'nin *Bacillus subtilis* ile adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon hızının daha çok psödo-ikinci mertebe hız modeline uyduğu göz önüne alınarak 25, 35 ve 45 °C'deki hız sabitleri Arrhenius denkleminde (4. 11) değerlendirildi. Çizelge 4.14'teki veriler ile Şekil 4.13'teki doğru çizildi. Doğrunun eğiminden aktifleşme enerjisi (E_a) 3.837 (kJ/mol) olarak hesaplandı.

5.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Farklı başlangıç derişimli (10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg) Ni(II) çözeltileri farklı 3 sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) belli bir miktar bakteri ile belirlenen denge süresince (150 dak) etkileştirildi. Denge derişimine (C_d) karşılık 1 gram adsorplayıcı üzerinde adsorlanan metal iyonu miktarı (q) değerleri hesaplanacak adsorpsiyon izoterm verileri elde edildi (Çizelge 4.11) ve izotermier çizildi (Şekil 4.9).

Bu adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich (denklem 4.5) ve Langmuir (denklem 4.7) denklemlerinde değerlendirildi. Freundlich modeli için $\log C_d$ 'ye karşı $\log q$, Langmuir modeli için C_d 'ye karşı C_d/q değerleri hesaplandı (Çizelge 4.11). Bu veriler kullanılarak farklı sıcaklıklarda *Bacillus subtilis* üzerinde Ni(II) adsorpsiyonun Freundlich ve langmuirçizelgisel hali Şekil 4.10 ve 11'de doğruların eğim ve kayma değerinden bu modellere ait sabitler hesaplandı. Çizelge 4.12'deki R^2 değerleri kıyaslandığında üç farklı sıcaklıktada Langmuir denklemi için R^2 değerinin Freundlich denklemindeki R^2 değerinden büyük olduğu görölmektedir. Bu da adsorpsiyonun daha çok Langmuir modeline uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık artıkça n ve b değerleri arttığı gibi adsorpsiyon kapasitesi olan Q_m değeride artmaktadır. 25 °C'de 6,40 mg/g olan Q_m , 35 °C'de 7,38 ve 45 °C'de 8,50 mg/g'a artmaktadır. b sabiti Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklık artıkça artmaktadır.

5.3. Termodinamik Hesaplamaların Değerlendirilmesi

Farklı sıcaklıklardaki b Langmuir sabiti denklem 4.8'de değerlendirilerek metal iyonunu farklı sıcaklıklarda *Bacillus subtilis* üzerinde adsorpsiyonuna ait serbest enerji değeri hesaplandı. Çizelge 4.13'ten G değerinin negatif ve sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon olayının kendiliğinden olduğunu gösterir. G^0 değeri 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırası ile -17, 748, -20,341 ve -21,844 kJ/ mol olarak hesaplandı. Benzer çalışmalar literatürlerle uyum içindedir^{78, 84} görülmüştür. Yine farklı sıcaklıklardaki b değerleri ile denklem 4.10 da değerlendirilerek $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiği çizildi (Şekil 4.12). Şekildeki doğrunun eğim ve kayma değerlerinden entalpi (H) ve entropi (S) hesaplandı (Çizelge 4.13).

H ve S değerleri sırası ile 43,46 kJ/mol ve 205,971 J/molK olarak bulundu. H 'ın pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu gösterir. S 'in pozitif olması ise adsorpsiyon esnasında düzensizliğin arttığını gösterir. Oysa teorik olarak fiziksel adsorpsiyon olayında negatif H ve S değerleri beklenmektedir. Adsorpsiyon işlemi sadece fizisorpsiyon olsaydı sistemin entalpi değişimi ekzotermik olurdu. Ancak gerçekte enerji;

- 1) Metal iyonlarının ve adsorbe edilen türlerin adsorplayıcının yüzeyindeki (oksijenlenmiş komplekslerin) dehidrasyonunda;
- 2) Adsorbe edilenlerin desorpsiyonunda;
- 3) Gözeneklerin ölçülerinin değişmesinde;
- 4) İçsel kütle difüzyon hızının artmasında kullanıldığı varsayıldığından H değeri pozitif çıkmaktadır⁸¹. S 'in pozitif olması ise hem adsorplayıcının aktif merkezindeki hem de adsorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin (negatif S), iyon adsorpsiyonu sonucu ana çözücüye salınmasına (pozitif S) bağlanabilir. Benzer sonuçlar literatürde^{81, 85-87} görülmüştür.

5.4. Adsorpsiyon Rekabetinin Değerlendirilmesi

Bacillus subtilis ile Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) nin ikili ve dörtlü karışım halindeki adsorpsiyon deneylerinden elde edilen % A ve q değerleri Çizelge 4.15'te

görülmektedir. İkili karışımlarda Ni(II) için q değerleri göz önüne alındığında 3 farklı karışımdan farklı değerler görülmektedir.

Ni(II) ve Cu(II) karışımında Ni(II) nin % 59,62 si adsorplanırken Pb ile olan karışımında % 54,22'ye, Cd ile olan karışımında ise % 25'e düşmektedir. Bu Ni(II) adsorplandığı yerlerde diğer metal iyonlarının ve daha baskın bir şekilde adsorplandığını gösterir. Ni(II) ve Pb(II). Ni(II) ve Pb(II) karışımında adsorplan miktarlar arasındaki fark (5,442 – 6,376 mg/g) 0,934 iken, Ni(II)-Cu(II) karışımında fark biraz artmakta (1,432 mg/g) dır. Ni(II)-Cd(II) karışımında ise adsorplanan Cd(II) miktarı hemen hemen adsorplanan Ni(II) miktarının (2,572 mg/g) 2 katı kadardır.

Metal iyonlarının *Bacillus subtilis* üzerinde adsorpsiyonunun iyon değiştirme mekanizması olduğu düşünülürse iyon değiştirme reaksiyonlarında bazı iyonlar diğerlerine göre kuvvetle tutulurlar. Genellikle yükü büyük olan iyonlar ve aynı yüke sahip olanlar arasında ise iyon yarıçapı büyük olanlar daha kuvvetle tutulurlar¹¹.

Metal iyonları yarıçapları sırası Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Cu(II) şeklindedir. Yapılan dördü karışımdaki adsorpsiyon sırası ise Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Cu(II) şeklinde olup yarıçapı sırası ile uyumludur.

5.5. Adsorbent Dozu Etkisinin Değerlendirilmesi

Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan Ni(II) çözeltisi farklı miktarlardaki (0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 gr) adsorplayıcılarla etkileştirilerek adsorbent dozu etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.16'da görülmektedir. Adsorbent dozu 0.05 gramdan 0,4 grama arttığında %A değeride % 30,34'ten % 80,57'ye artmaktadır. Ancak q değeri 7,59'dan 2,52 mg/g'a azalmaktadır. % adsorpsiyonun artması beklenen bir durumdur çünkü adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorpsiyona uygun yerler artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon da artmaktadır.

Birim gram başına adsorplanan metal iyonu miktarı olan q 'nın azalması ise adsorpsiyona uygun yerlerin dolmadığını yani boş olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar literatür'de görülmüştür^{77, 84}.

5.6. *Bacillus subtilis* Üzerinde pH Etkisinin Değerlendirilmesi

Başlangıç derişimi 100 mg/l olan çözeltiler istenen pH değerine 0.1 M HCl ve NaOH ile ayarlandı. Sonra pH değerleri ölçüldü. Daha sonra adsorpsiyon işlemine tabi tutulduktan sonra denge derişimi ölçüldü ve farklı pH'larda adsorplanan Ni(II) miktarı hesaplandı (Çizelge 4.17). Çizelgede görüldüğü gibi farklı pH'larda beklenenden farklı, daha yüksek q değerleri elde edildi. Bunun sebebi çözeltideki Ni(II) derişimini beklenenden az olmasıdır. Çünkü düşük pH değerlerinde NiCl_2 olarak yüksek pH larda ise Ni(OH)_2 olarak çökmüştür.

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

Düşük pH'larda hücre yüzey yükü pozitifdir ve H_3O^+ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif yüklü metal iyonları ile rekabet ettiklerinden hızı azaltıcı etki gösterirler. Ayrıca OH^- ve H_3O^+ iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından çözelti içindeki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler⁸⁸.

Sonuç olarak sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının *Bacillus subtilis* üzerinde adsorpsiyon çalışmaları;

- Farklı başlangıç derişimli Ni(II) çözeltileri ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği,
- Sıcaklık arttıkça adsorplanan Ni(II) iyonu miktarı arttı
- Yaklaşık 150 dakikada adsorpsiyon dengesi kuruldu,
- Adsorpsiyonun kinetiğinin pseudo ikinci mertebe modeline uygun bulundu
- Aktiflenme enerjisi 3,837 ki/mol olarak hesaplandı
- Adsorpsiyon izotermelerinin daha çok Langmuir modeline uyduğu belirlendi

- Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla arttı
- Adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif ve sıcaklıkla azaldığı görüldü,
- Metal iyonları arasında adsorpsiyon rekabeti gözlemlendi
- Adsorbent dozu arttıkça adsorpsiyon arttı.

KAYNAKLAR

1. Donmez, R., **2006**. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) iyonunun Absorpsiyonunun Yüksek Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi. Manisa.
2. Uğurlu, M., Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electroagulation method .G.U. journal of Science **2004**, 17, 85-99
3. Gaballah, I., Kılbertus, G., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration, **1998**, 62, 241-286
4. Marchetti, V., Clement, A., Gerardin, P., Loubnoux, B. Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxyl group for removal of cadmium(II) from water. Wood Science and Technology, **2000**, 34, 167-173.
5. Low, K. S., Lee, C. S. , Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, Process Biochemistry, **2000**, 36, 59-64
6. Jain, C. K., Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga; Adsorption models and kinetics. Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques, **2001**, 46,3, 419-434
7. Dorris, K. L., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper, Journal of Hazardous Materials, **2000**, B80, 33-42.
8. Al-Asheh, S., Banat, F., Mohaı, F., Sorption of copper and nickel by spent animal bones. Chemosphere, **1999**, 39, 2087-2096

9. Gaballah, I., Kılbertus, G., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, **1998**, 62, 241-286

10. Prasad, M. N. V., Freitas, H., Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quecus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*, **1999**, 110, 277-283

11. Bulut, Y., **2003** Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği ve Dengesinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır

12. Tsezos, M., Volesky, B., Bisorption of Uranium and Thorium. *Biotechnology and Bioengineering.*, **1981**, 23, 583-604.

13. Pehlivan, Çevre Eğitimi ve Kimyasal Çevre Kirliliği, *Ekoloji*, **1994**, 13, 14-16

14. Ceylan, S., Şanlı, Y. Çevre ve Besin Kirlenmesi. *Gıda Bil. Teknol. Derg.*, 1980, 3, 76-92

15. Volesky, B., May, H., Holan, Z.R., Cadmium bisorption by *Sacccomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioeng.* **1993**, 41, 826-289

16. Çevre Notları, T. C. Çevre Bakanlığı, Mart **1998**. Ankara

17. GAP Bölgesel Çevre Araştırması- Dicle Havzası Projesi-I. Aşama Nihai Raporu, Aralık **1993**, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır

18. Tez , Z., Bilimde ve Sanayide Kimya Tarihi, Nobel Yayın Dağıtım, **2000**, Ankara

19. Gündüz, T. , Çevre Sorunları, Gazi Kitapevi, **1998**, Ankara

20. Yıldırım, N., 2004. Farklı Konsantrasyonlarda Kadmiyumum Beyaz Çürükçül Fungus *Phanerochaete chrysosporium*'un Antioksidatif Enzim Aktiviteleri ve Glutaton Seviyesi Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi. Malatya.

21. Coral, M.N.U., Korkmaz, H., Arıkan, B., Coral, G., Plasmid Mediated Heavy Metal Resistance in *Enterobacter spp.* Isolated from Sofulu Landfill, in Adana, Turkey., Ann. Microbio. 2005, 55, 175-179

22. İleri, R., Sümer, B., Şengörür B., Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermilerinin Araştırılması, Çevre Dergisi, 1993, 7, 39-45

23. Gülay, Y., Arslan, Y. Mimar; <http://www.yapex.com/haberdetay.asp?id=600>"; 2008

24. <http://www.turkcebilgi.com/nikel/ansiklopedi>; 2008

25. www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf

26. Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A., N. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi; Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2007, 25, 209-222,

27. Atık Sulardan ağır Metal Giderme Yöntemleri; <http://akademikarama.blogspot.com/2009/01/akademik-arama.html>"; 2009

28. Berkem, A. , R. , Baykut, S. , Berkem, M., L. , Fizikokimya Cilt II, İ. Ü. İletişim Fak. Basımevi ve Film Merkezi, 1994, İstanbul.

29. Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1999. Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara

30. Allow, B. , J. , Ayres, D. , C. , Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic and Professional, 1993, Glasgow

31. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 1997, Sy 634-635.
32. Güzel, F., **1991**. Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
33. P.W, Atkins., Physical Chemistry, Freeman, New York, NY, **2002**
34. Vijayaraghavan, K., Yun., Y.S., Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology Advances, **2008**, 26, 266-291
35. Scott, CD., Removal of dissolved metals by plant tissue. Biotechnol. Bioeng. **1992**, 1064-1668
36. Costa, A.C.A., S.G.F. Leite; Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera*. Biotechnol Lett, **1991** 559-562
37. Çabuk, A., Akar, T., Kotluk, Z., Şaşmaz, S., *Saccharomyces cerevisiae* Hücreleri ile Ağır Metal Giderimi ve Metal Toleransı; Osmangazi Üniversitesi, OrLab on-Line Mikrobiyoloji Dergisi **2007**, 5, 1–7
38. Gupta, G., Keegan, B., Bioaccumulation and Biosorption of Lead by Poultry Litter Microorganisms. Poultry Science. **1997**, 77, 400-404
39. Lloyd, J. R., Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals. Microbiology Today, **2002**, 29, 67-69
40. Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V. S., Bondili, J. S., Suryanarayana, V. and Venkateshwar P. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. African Journal of Biotechnology, **2007**, 6, 2924-2931
41. Jianlong,W., Can C., Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnology Advances **2009**, 27, 195-226

42. Farrell, J. , Campell , L.L Advan .Microbial Physiol., **1969**, 3, 83.
43. Volesky, B, Holan, ZR Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. **1995**, 11, 235-250
44. Vijayaraghavan, K, Yeoung-Sang, Y., Chemical Modification and Immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution. Ind. Eng. Chem. Res. **2007**, 46, 608-617
45. Yeoung, Y, Donghee, P, Park, J.M., Volesky, B., Biosorption of trivalent chromium on the seaweed biomass. Environ. Sci. Technol. **2001**, 35, 4353-4358.
46. Park, D, Yeoung-Sang, Y., Jong, M.P., Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* Chemosphere **2005**, 60, 1356-1364
47. Haluk, C., Ulki, Y., Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system kinetics. Water S.A., **2001**, 27, 15-20.
48. Barros, L.M., Macedo GR, Duarte ML, Silva EP, Lobato A., Biosorption of Cd using the fungus *A. niger*. Braz J. Chem. Eng. **2003**, 20, 229-239.
49. Bhainsa, K.C., deSouza, S.F., Biosorption of uranium (VI) by *Aspergillus fumigatus*. Biotechnol. Tech. **1999**, 13, 695-699.
50. Ruchi, G., Saxena, R.K., Rani, G., Fermentation waste of *Aspergillus terreus*: A promising copper bio-indicator. Process Biochem. **2003**, 39, 1231-1235.
51. Niu, H., Volesky, B., Characteristics of Au biosorption from cyanide solution. J. Chem. Tech. Biotechnol. **1999**, 74, 778-784.
52. Wightman, P.G., Fein, J.B., Iron adsorption by *Bacillus subtilis* bacterial cell walls. Chemical Geology. **2004**, 14, 854-865

53. Loderro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R., Sastre de Vicente. Physicochemical studies of Cd (II). Biosorption by the invasive algae in Europe, *Sargassum muticum*. Biotechnol. Bioeng. **2004**, 88, 237-247.
54. Philip, L., Venkobachr, C., An insight into mechanism of biosorption of Cu by *B. polymyxa*. Indian J. Environ. Pollut. **2001**, 15, 448-460.
55. Srinath, T., Garg, S.K., Ramteke, PW., Biosorption and ellusion of Cr from immobilized *Bacillus coagulans* biomass. Indian J Exp. Biol. **2003**, 41, 986-990
56. Weon, B., Cindy, H., Wu ,J.K., Ashok, M., Wilfred, C., Enhanced Hg Biosorption by bacterial cells with surface-displayed. Environ. Microbiol. **2003**, 69, 3176-3180.
57. Churchill, S.A., Walters, J.V., Churchill, P.F., Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. J. Environ. Eng. **1995**, 121, 706-711.
58. Muraleedharan, T.R., Iyengar, L., Venkobachar, C., Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. Curr. Sci. **1991**, 61: 379-385.
59. Gupta, G., Keegan, B., Bioaccumulation and Biosorption of Lead by Poultry Litter Microorganisms. Poultry Science. **1997**, 77,400-404
60. <http://www.dailytech.com/Scientists+Use+Bacteria+to+Store+Data/article6262.htm>, Mart 2007
61. Crabtree, K.T, Hinsdil, R.D., Fundamental Experiments in microbiology, W.G. Saunders Company, **1993**
62. Stanley, L.C., Ogden, K.L., Biosorption of copper (II) from chemical mechanical planarization wastewaters. J. Environ. Manage. **2003**, 69, 289-297.

- 63.** Tewari, N., Vasudevan, B.K., Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. Biochemical Eng J. **2005**, 23, 185-192.
- 64.** Ahluwalia, S.S., . Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, Bioresource Technology, **2007** , 98, 12, 2240-2243.
- 65.** Bayramoglu, G., Celik, G., Yalcin, E., Yilmaz, M., Arica, MY., Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr(VI) removal efficiencies from aqueous medium. J. Hazard. Materials, **2005**, 119, 219-229
- 66.** Sağlam, N., Cihangir, N., Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, **1995**, 11, 157-161
- 67.** Kıvanç, M., Kunduhoğlu, B., Malkoçoğlu, B., Eskişehir İçme ve Kullanma Sularının Bakteriyolojik Kirliliği, Ekoloji Çevre Dergisi, **1996**, 19, 19-21.
- 68.** Kaewchai, S., Prasertsan, P., Biosorption of heavy metal by thermotolerant polymer-producing bacterial cells and the bioflocculant. Songklanakarin J.Sci. Technol. **2002**, 24, 421-430.
- 69.** Nourbakhsh, M., Kılıçarslan, S., İlhan, S., Ozdag, H. Biosorption of Cr(VI), Pb(II) and Cu(VI) ions in industrial waste water on *Bacillus sp.* Chem. Eng. Journal. **2002**, 85, 351-355
- 70.** Ozdemir, G., Ozturk, T., Ceyhan, N., Isler, R., Cosar T., Heavy Metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum andropi* producing exopolisaccharide in activated sludge. Bioresource Technology. **2003**, 90, 71-74
- 71.** Al-Garni, S.M., Biosorption of lead by Gram-positive capsulated and non-capsulated bacteria, Water SA. **2005**, 31, 789-796

72. Elmacı, A., Yona, T., Ozengin, N., Biosorption Characteristics of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II), and Lead (II) from Aqueous Solutions by *Chara sp. Cladophora sp.* Water Environ. Res., **2007**, 79, 1000-1005

73. Sahin, Y., Ozturk, A., Biosorption of Chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. Process Biochemistry., **2005**, 40, 1895-1901

74. İanis, M., Tsekova, K., Vasileva, S.,. Copper biosorption by *Penicillium cycloium*, equilibrium and modelling study. Biotechnol. & Biotechnol. Eq., **2006**, 20, 195-201

75. Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A., Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueoussolutions by biosorption processes, Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, **2007**, 2, 209-222

76. Doğru, M., Gul-Guven, R., Erdoğan, S.,. The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination J. Hazard. Mat., **2007**, 149, 166-173.

77. Bulut, Y., Aydın, H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on eheat shells, Elsevier, **2006**, 194, 259-267

78. Bulut, Y., Tez, Z., Removal of heavy metals from aqueous by sawdust adsorption, Science Direct, **2006**, 19, 160-166

79. 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 **2004**, 238, 51–58

80. Low, K. S. , Lee, C. S. , Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain Process Biochemistry, **2000**, 36, 59-64.

- 81.** Anirudhan, T. S. , Shubha, K. P., Raji, C., Immobilization of heavy metals from aqueous solutions using polyacrylamide grafted hydroustin (IV) oxide gel having carboxylate functional groups. *Water Research*, , **2001**, 35 (1), 300-310.
- 82.** Mckay, G., Ho, Y. S., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, **1998**, 34, 451-465.
- 83.** Mckay, G, Otterburn, M., S., Sweeney, A. G.,. The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents- III. Silica: Rate Processes, *Water Res.* **1980**, 14, 15-20.
- 84.** Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M., Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass, *Elsevier* **2009**, 161, 62-67
- 85.** Jain, C. K., Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga, Adsorption models and kinetics. *Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques*, **2001**, 46 (3), 419-434
- 86.** Anirudhan, T. S., Raji, C. Chromium(VI) adsorption by sawdust carbon : Kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*, **1997**, 4, 228-236.
- 87.** Anirudhan, T. S., Raji, C. Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide-grafted sawdust. *Indian Journal of Chemical Technology*, **1997**, 4, 157-162
- 88.** Ozer, A., Ozer, D., Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı *Cladophora crispata* ile Giderilmesi; *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, **1998**, 35, 209-221