

**T.C**  
**D CLE ÜN VERS TES**  
**FEN B L MLER ENST TÜSÜ**

**BAS L TÜRÜ BAZI M KROORGAN ZMALAR ÜZER NE**  
**A IR METALLER N B YOSORPS YONU**

**Ayten DEM RO LU**

**YÜKSEK L SANS TEZ**

**K MYA ANAB L M DALI**

**D YARBAKIR**  
**UBAT 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 temizlenmesi 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 mertebeye 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 grafiğine 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 derişimi ( $\Delta G$ ), entalpi derişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi derişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

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

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

**ANAHTAR KELİMELER:** 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 ( $\Delta G$ ), enthalpy change ( $\Delta H$ ) and entropy change ( $\Delta S$ ) 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.

## TE EKKÜR

Bu çalı ma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Sayın Doç. Dr. Yasemin BULUT'un danı manlı ında yürütülmü tür. Çalı malarım esnasında gösterdi i yakın ilgi ve deste inden dolayı sonsuz te ekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalı malarım sırasında kar ıla tı ım güçlükleri çözmemde bana yardımcı olup yol göstererek, bilgilerinden faydalanmamı sa layan Sayın. Doç. Dr. Zübeyde BAYSAL'a desteklerini gördü üm; Doç. Dr. Sait ERDO AN'a, Dr. Cezmi KAYAN, Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN, Ar . Gör. Nermin MER Ç ve Kadir Serdar ÇEL K,

Annem, ailem ve e ime sonsuz te ekkürlerimi sunarım.

## Ç NDEK LER

### Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>TE EKKÜR</b> .....	<b>V</b>
<b>Ç NDEK LER</b> .....	<b>VI</b>
<b>Ç ZELGELER L STES</b> .....	<b>X</b>
<b>EK LLER N L STES</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. G R</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL B LG LER</b> .....	<b>5</b>
2.1. ÇEVRE K RL L .....	5
2.1.1. Çevre Kirlili ine Genel Bakı .....	5
2.1.2. Su Kirlili i.....	5
2.1.3. Su Standartları .....	7
2.2. A IR METALLER .....	9
2.2.1. A ır Metallerin nsan Sa lı ı 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. ADSORPS YON HAKKINDA GENEL B LG LER .....	14
2.3.1. Adsorpsiyon Termodinami i.....	16
2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi .....	16
2.3.3. Adsorpsiyon zotermeleri .....	17
2.3.4. Freundlich zoterm Denklemi .....	20
2.3.5. Langmuir zoterm Denklemi.....	21

2.3.6.	Adsorpsiyon Uygulamaları .....	22
2.4.	B YOSORPS YON .....	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
<b>3.</b>	<b>ÖNCEK ÇALI MALAR .....</b>	<b>32</b>
<b>4.</b>	<b>DENEYSEL ÇALI MALAR .....</b>	<b>36</b>
4.1.	KULLANILAN K MYASAL ALET VE C HAZLAR.....	36
4.2.	ADSORPLAYICININ HAZIRLANMASI.....	36
4.3.	K NET K ÇALI MALAR.....	37
4.3.1.	Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması .....	38
4.4.	ADSORPS YON ZOTERMLER .....	39
4.5.	ADSORPS YON TERMOD NAM .....	40
4.6.	ADSORPS YON AKT VASYON ENERJ S .....	41
4.7.	ADSORPS YON REKABET .....	41
4.8.	ADSORBENT DOZU ETK S .....	42
4.9.	pH ETK S .....	42
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE TARTI MA.....</b>	<b>60</b>
5.1.	K NET K ÇALI MALARIN DE ERLEND R LMES .....	60
5.2.	ADSORPS YON ÇALI MALARININ DE ERLEND R LMES .....	62
5.3.	TERMOD NAM K HESAPLAMALARIN DE ERLEND R LMES .....	63
5.4.	ADSORPS YON REKABET N N DE ERLEND R LMES .....	63



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

## Ç ZELGELER L STES

### Sayfa No

<b>Çizelge 1. 1.</b> Su kirlili ine neden olan çe itli sektörler ve payları .....	2
<b>Çizelge 1. 2.</b> Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları.....	4
<b>Çizelge 2.1.</b> Akarsuların ihtiva etti i çözünmü oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması.....	9
<b>Çizelge 2. 2.</b> A ır metallerin insan sa lı na etkileri .....	11
<b>Çizelge 2.3.</b> A ır metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılan bazı yosunlar.....	27
<b>Çizelge 2.4.</b> Bazı a ır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan mantar türleri .....	28
<b>Çizelge 2.5.</b> Bazı a ır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan bakteriler.....	29
<b>Çizelge 4. 1.</b> Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri.....	43
<b>Çizelge 4. 2.</b> Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı.....	44
<b>Çizelge 4. 3.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri .....	45
<b>Çizelge 4. 4.</b> Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni(II) miktarı .....	45
<b>Çizelge 4. 5.</b> Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-birinci merteye verileri .....	46
<b>Çizelge 4. 6.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-birinci merteye verileri .....	46
<b>Çizelge 4. 7.</b> Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-ikinci merteye verileri .....	47
<b>Çizelge 4. 8.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-ikinci merteye verileri .....	47
<b>Çizelge 4. 9.</b> Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kineti i psödo-birinci ve ikinci merteye hız sabitleri .....	48
<b>Çizelge 4.10.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-birinci ve ikinci merteye hız sabitleri.....	48
<b>Çizelge 4. 11.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm verileri .....	49
<b>Çizelge 4. 12.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	50
<b>Çizelge 4. 13.</b> Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon termodinamik sabitleri .....	50

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

## EK LLER L STES

### Sayfa No

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

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

## 1. G R

Son yıllarda nüfustaki hızlı artı , enerji ve besin yetersizli i, düzensiz kentle me, insanların a ırı tüketim iste i ve ba döndürücü bir hızla geli en teknolojik ilerlemeler, çevre kirlili i sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmi tir<sup>1</sup>.

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik geli meler, insanlı ın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel- nicel yönden oldukça farklı atıklar olu turmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtımı yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kurulu larına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kurulu larının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sa layacak arıtım süreçlerine yönelik geni bilimsel ara tırmalar yapılmaktadır<sup>2</sup>.

Çevre kirlili ini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kurulu larının ba nda, atık sularında a ır metal içeren kurulu lar gelmektedir. İgili endüstri kurulu ları, süreçleri gere i çe itli a ır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, nikel, kur un, krom, arsenik ve gümü gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir<sup>3</sup>.

Toksik metaller sık sık endüstriyel sektörler tarafından çevreye bo altılmakta ve bu bo altım taze su kaynaklarının ve deniz sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Dünyanın belirli bölgelerinde bu kirlilik hala artmaktadır. Çizelge 1. 1'de farklı endüstriyel sektörlerin su kirlili i üzerindeki etkileri verilmi tir. Çizelgede görüldü ü gibi kirlili in genelinde (% 85'den fazla) 4 endüstri sektörü; kimyasallar, petrol, ka ıt ve ba lıca metaller sorumludur<sup>4-6</sup>.

Su kirlili inin en büyük kaynaklarından biri a ır metal kirlili idir ve a ır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli

oldukları ya da birçok ya am formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel ya amda birçok uygulamaları vardır. Bunları arasında krom, nikel, antimon ve mangan yer almaktadır. Bu nedenle kirli sular çevreye bo altılmadan önce a ır metal konsantrasyonunun dü ürülmesi gerekir<sup>7-10</sup>.

**Çizelge 1. 1.** Su kirlili ine neden olan çe itli sektörler ve payları

Sektör	%	Sektör	%
Kereste	0,01	Elektrik	0,09
Makina	0,01	Çelik/kil/cam	0,10
Ta ıma araçları	0,01	Besin	0,53
Tekstil	0,02	Di erleri	1,97
Plastik	0,04	Ba lıca metaller	2,41
Deri	0,04	Petrol	3,21
Metal imalathaneleri	0,05	Ka ıt	8,13
Foto rafik malzemeler	0,06	Kimyasallar	83,32

Atık sulardan metal iyonlarının uzakla tırılması ve suların temizlenmesi için kimyasal çöktürme, iyon de i tirme, adsorpsiyon, membran ile ayırma i lemleri ve elektrokimyasal çöktürme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.2’de verilmi tir<sup>11</sup>. Ancak bunların ço unun maliyet i lemleri göz önüne alındı ında ekonomik olmadıkları ve yeteri kadar temizlemedikleri dü ünülmektedir. Genellikle arzu edilen kaliteyi sa lamak için de i ik tekniklerin kombinasyonu kullanılır. Bu nedenle zararlı atıkların i lenmesi için daha ekonomik, yerel biyokimyasal bozunabilir kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin geli imi için uygun oldu u öngörülmektedir<sup>5-10</sup>.

Adsorpsiyon suda çözünmü , görünmeyen ve de i ik kökenli organik veya anorganik atık maddelerin giderimi için uygulanmaktadır. Sorplayıcı malzemelerin kar ıla tırılmasında maliyet önemli bir parametredir. Son zamanlarda bir çok çalı mada, a aç kabu u, zengin tanin içerikli materyaller, lignin, çitosan, ölü biyokütleler, deniz yosunu, ksantan, zeolitler, killer, modifiye yün ve pamuk, kum,

kemik jelatin boncuk ve yemi kabukları gibi düük maliyetli sorplayıcılar kullanılmı tır<sup>11</sup>. Düük maliyetli sorplayıcı do ada bol miktarda bulunan, yan ürün ya da ba ka bir endüstrinin atık ürünü olarak tanımlanır. Ancak adsorpsiyon kapasiteleri küçüktür<sup>12</sup>.

Bu çalı mada, 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 uzakla tırmak amacıyla kullanıldı. Yapılan ön denemeler sonucunda, *Bacillus subtilis* ile nikel iyonu adsorpsiyonu çalı lmasına karar verildi. Bu nedenle bu çalı mada Basil türü bakteri olan *Bacillus subtilis* ile sulu çözeltiden nikel iyonunun adsorpsiyonu incelendi. Üretilen bakteriler ile belirli artlarda adsorpsiyon çalı maları yapıldı. Kinetik çalı malar yapılarak denge süresi belirlendi. Kinetik veriler psödo birinci ve ikinci mertbe hız denklemlerinde de erlendirilerek hız sabitleri ve aktifle me enerjisi hesaplandı.

Adsorpsiyon çalı malarında metal iyonun ba langıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, adsorplayıcı dozu ve pH etkisi incelendi. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermeleri çizildi. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinde de erlendirilerek bu modellere ait izoterm sabitleri bulundu. Adsorpsiyon termodinami i incelenerek adsorpsiyon serbest enerjisi ( $G^0$ ), entalpisi ( $H^0$ ) ve entropisi ( $S^0$ ) hesaplandı. Ayrıca adsorpsiyon rekabeti ve desorpsiyon çalı maları da yapıldı.



**Çizelge 1. 2.** Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları<sup>11</sup>

Metot	Avantajları	Dezavantajları	M <sup>3</sup> baına tüketilen enerji
Etkisizleştirme/ Çöktürme	*Önemli konsantrasyonlarda metal iyonlarını içeren yüksek akı hızlı akımlara uygulanabilir.	*%50 nem içeren büyük hacimli çamurların ürünü *Çözünür oldu undan, 0,1-3 ppm kalıcı iyon konsantrasyonu ile sınırlıdır *Çöktürmeden önce Cr <sup>+6</sup> 'yı Cr <sup>+2</sup> 'ye indirmek gerekir *Organometalik bileşiklerin aralığında etkisi azalır.	2,1-3,7 kWh
iyon de iştirme	*Metal iyonlarını seçici olarak ekstrakte eder *Akımları temizleme hızı yüksektir *Rejenerasyonu kolaydır	*Yüksek akı hızı ya da yüksek metal içeriğinde etkisi daha azdır *Tanecikler, yükseltgenler vb. içeriklerin öncelikle temizlenmesi gerekir *Yüksek fiyat *Bazı iyon de iştiricilerin çevirim ömürlerinin sonunda atılan atık olması	0,3 kWh
Aktif kömür kullanımı	*Akımlardaki organik kirliliklerin temizlenmesi için etkilidir	*Bir saatte iştirilen akımın hacmi kullanılan aktif karbonunun 3 katı kadardır. *Pirolizle karbonun rejenerasyonu sırasında yaklaşık %10'u kaybolur *Maliyeti, doğal adsorplayıcılardan yüksektir	0,3 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 <sup>2</sup> baına akı 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 artları *Akı hızı 0,2 M <sup>3</sup> /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 nitratla tırılması ya da nitrat giderilmesi için etkilidir *Diğer metotlarla iştirilen 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.	0,3 kWh

## **2. GENEL B LG LER**

### **2.1. ÇEVRE K RL L**

#### **2.1.1. Çevre Kirlili ine Genel Bakı**

Endüstriyel ça iki yüzyıl önce ba lamı ve bu ça da nüfus 1 milyardan 6 milyara çıkmı tır. Bununla beraber bu ça da yeni teknolojiler de geli mi ve beraberinde çevre sorunlarını getirmi tir<sup>13</sup>.

Çevre sorunları ilk defa 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sa lı ı komitesince ele alınmı ve bu konuda çok önemli bir de bildiri yayınlanmı tır. Bu bildiri de her insanın temiz havaya, suya ve topra a ihtiyacı oldu u ve bunların sadece bir grup insanın de il, bütün insanların ortak hazineleri oldu u, bir kimsenin bilmeyerek de olsa bunları kirletemeyece i vurgulanmı tır. Ancak bu bildirinin gerekleri ilgili otoritelerce yeterince uygulanamamı tır. Birle mi Milletler Çevre Te kilatı tarafından 1972 yılında Stockholm’de düzenlenen “Dünya Çevre Sorunları Konferansı” ile çevre konusu ilk kez uluslararası düzeyde ele alınmı olup bu konferansın sonucunda çevre konuları tüm dünyada iyice duyulmu ve bu sorunlara de inilmeye ba lanmı tır. Çevreye zarar veren atıklar, kaynakları bakımından üç grup altında toplanabilir; tehlikeli atıklar, evsel atıklar ve özel atıklar<sup>14</sup>.

#### **2.1.2. Su Kirlili i**

Su kirlili i, su kayna nın kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde de i mesi ekinde gözlenen ve do rudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sa lı nda, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına ba lı olarak, su kalitesinde dü me ve suyun di er amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının bo altılmasını ifade etmektedir<sup>15</sup>.

Dünya Sa lık Örgütü (WHO) tarafından verilen sınıflandırmaya göre, yüzeysel sularda kirlili e neden olabilecek unsurlar unlardır<sup>11-17</sup>.

1. Bakteriler, virüsler ve di er hastalık yapıcı canlılar

2. Organik maddeler
3. Endüstriyel atıklar
4. Yağlar ve benzeri maddeler
5. Sentetik deterjanlar
6. Radyoaktivite
7. Ziraî 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 deneysel yapılmı ve bazı standartlar çıkarılmıtır. Bu standartlar başlıca iki gruba ayrılır<sup>11</sup>.

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

Temiz su kavramı, suyun kullanımı amacına başlı olarak de iir. 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-vahşiy yaşam suyu

Herhangi bir su örne i, bu amaçlardan biri için çok kirli olabilirken, diğ er amaçlı kullanıma uygun d üebilir<sup>17</sup>.

Devletler durumlarına ve imkânlarına göre akarsuları için çeşitli kanunlar veya konuyu aydınlatmayı amaçlayan yazılı metinler çıkarmılardır. Bunlardan en çok dikkat çekenlerden biri, 1965 yılında ABD’de çıkarılan ve akarsuları, içlerinde çözünmü 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 verilmi tir.

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

Akarsu Grubu	ÇOK (mg/L)	Kullanılacak yerler	Koliformları (100 mL'de)
A	5 (en az)	çeme ve evlerde her amaç için	50 (en çok)
B	4 (en az)	Spor i lerinde balıkçılıkta içme hariç her i te	500 (en çok)
C	4 (en az)	Temas edilmeyen hallerde, balıkçılıkta, gezinti vs.	5000 (en çok)
D	3 (en az)	Tarım, endüstri sayılan yerlerin dı ında	-

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 uygulamalarda birçok uygulamaları vardır. Bunlar arasında krom, nikel, antimon ve mangan yer almaktadır<sup>7, 8</sup>.

## 2.2. A İR METALLER

“Metal” sözcü ü, anlamı aramak olan eski Yunanca bir kökten gelmekte ve metallerin ba langıçta ne denli bulunur olduklarını gösterir<sup>18</sup>. Metaller, bilinen en de erli maddeler arasındadır. nsano lu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Ba ka bir deyi le metaller medeniyetlerin geli mesinde büyük rolü olan maddelerdir<sup>19</sup>.

A ır metaller terimi yo unlu u  $5 \text{ g/cm}^3$ ’den daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılan bir terimdir<sup>20</sup>. A ır metaller genellikle metal kaplama endüstrisi, otomobil endüstrisi, elektriksel ve elektronik materyallerin üretilmesi ve kullanılması, boru, boya, silah ve lastik endüstrilerinde kullanılır. Di er kirleticilerle kar ıla tırıldı ında metallerin daha önemli olması bu maddelerin sulu ortamda biyolojik olarak ayrı amamasından kaynaklanır. A ır metaller besin zincirine girerek canlı dokularda birikebilmektedir. Bu durum besin zinciri yoluyla insanlara kadar ula malarına neden olmaktadır. Hemen hemen bütün metaller; su içinde ya ayan organizmaların yanı sıra, maruziyet seviyesi yeterince yüksekse insanlar için de toksik etki gösterirler. Bu nedenle insan sa lı ı ve su ekosistemleri üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı metal iyonları çe itli yöntemlerle su ve atık sulardan giderilmelidir<sup>21,22</sup>.

### 2.2.1. A ır Metallerin nsan Sa lı ı Üzerindeki Etkileri

Son zamanlarda a ır metallerin hem en önemli, hem de en tehlikeli maddeler oldu u belirtilmektedir. Bazı ara tırmacılar, a ır metal kirlenmesini en ciddi çevre problemi olarak de erlendirmektedirler. Endüstri atıklarından kaynaklanan a ır metallerin, su kirlili inde oynadıkları rol büyüktür. Bu metaller; insan, hayvan ve bitki için tehlike arz etmektedir. Besin zinciri ve özellikle su ile insan vücuduna giren bu a ır metaller ciddi hastalıklara, hatta ölüme yol açmaktadırlar (Çizelge 2. 2)<sup>23</sup>.

**Çizelge 2. 2. A ır metallerin insan sa lı na etkileri<sup>23</sup>**

A ır Metaller	Olumsuz Etkiler	Sa lık Problemi
Kur un, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Demir, Eter, Benzen, Formaldehit, Trikloretlen	Nörolojik Etkiler	IQ2DQ Gerileme, Okul aktivitesinde azalma, Dikkat toplama güçlü ü, Unutkanlık, A ırı huzursuzluk, Davranı bozuklukları, itme azlı ı, Kur un nöropatisi, Ensefalopati, Koma, Ölüm
Nikel, Alüminyum, Eter, Formaldehit	Solunum sistemi üzerine etkileri	Öksürük, Nefes darlı ı, Siyanoz (Morarma), Retrosetral A rısı, Ta ikardi, Ölüm
Civa, Krom, Fosfor, Demir, Benzen, Anilin, Ksiler	Hematolojik etkiler	Öksürük, Nefes darlı ı, Siyanoz (Morarma), Retrosternal a rısı, Ta ikardi, Ölüm
Kur un, Sülfonal, Ksilen	Endokrin etkileri	Vitamin D metabolizmasında bozulma hücre geli imi ve maturasyonunda bozulma
Kur un, Civa, Krom, Nikel, Fosfor, Anilin, Fenol, Formaldehit, Trikloretlen	Renal etkiler	Renal tübüler disfonksiyon kronik interstisyel nefropati ürik asit atılımında azalma bun ve serumkreatinin artı ı aminoasiduri, glikozüri, fosfatüri
Kur un,	Reprodiktif etkiler	Dü ük do um a ırlı ı, prematüre do um spontan abortus, sperm sayısı ve motilesinde azalma
Kur un,	Kan basıncına etkileri	Sistolik kan basıncında artı
Kur un, Civa, Krom, Nikel, Trikloretlen	Karsinojik etkiler	Farelerde böbrek timörü insanda akci er kanseri
Nikel, Benzen, Anilin, Fenol, Formaldehit, silen	Dermatolojik etkiler	Ka ıntı, Kızarıklık, Kanama, Deride parestezi (Duyu algılamasında sapma)

### 2.2.2. Nikel

Nikel çok eski ça lardan beri bilinen ve bugün de çok kullanılan, gümü rengine, kimyâda “Ni” sembolüyle gösterilen metaldir. Nikel, mîlattan önceki medeniyetlerde ala ım hâlinde kullanılmı tır. 1751 yılına kadar nikelin saf metal olarak elde edildi i bilinmiyordu. Bu târihte A.F. Cronstedt, nikeli saf olarak nikkolit (NiAs) ihtiva eden cevherden elde etmi tir<sup>24</sup>.

Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları klorür, sülfat ve nitrattır. Çokluk bakımından yer kabuğunun yirmi dördüncü elementidir. Yer kabuğunu meydana getiren maddeler içinde % 0,016 kadardır. Nikelin en önemli kaynağı, kükürt ihtiva eden cevherlerdir<sup>25</sup>.

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 sahip 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  $1455^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $2900^\circ\text{C}$ , özgül (spesifik) ısı  $118^\circ\text{C}$ 'da  $0.1095 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ , erime gizli ısı  $73,8 \text{ cal/g}$  dir. Atom ağırlığı  $58,71$  dir. Nikel bileşikleri daha çok  $(2+)$  değerliklidir. Stisnai olarak  $1+$ ,  $3+$  ve  $4+$  değerlikli olabilir<sup>26</sup>.

Nikel yer kabuğunda  $58-94 \text{ mg/kg}$  arasında değerleri en oranlarda bulunur. Sudaki doğal nikel miktarı çok düşüktür. Amerika'da yapılan çalışmalarda bu miktar  $4,8 \text{ } \mu\text{g/L}$  olarak belirlenmiştir. Nikel miktarı kayalarda  $2-60 \text{ mg/kg}$ , çiftlik toprağında  $5-500 \text{ mg/kg}$ , kömürdeki nikel oranı ise  $2 \text{ g/kg}$  olarak saptanmıştır<sup>27</sup>.

### **2.2.2.1. Nikelin vücuda alınma yolları**

Nikelin vücuda alınma yolları solunum, su içme veya beslenme yolu ile olabilir. Dış ortam havasındaki nikel derinliği  $10-20 \text{ ng/m}^3$ , günlük solunum kapasitesi  $20 \text{ m}^3$  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  $3-15 \text{ } \mu\text{g}$  nikel alması olasıdır. Solunum yolu ile günlük olarak alınabilecek nikel miktarı  $0,05-5 \text{ mg}$  limitleri arasında değerleri gösterir. Nikelin akciğerlerden emilimi hızla gerçekleşir ve akciğerlerde biriken partiküller yine buradan absorbe edilir.

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

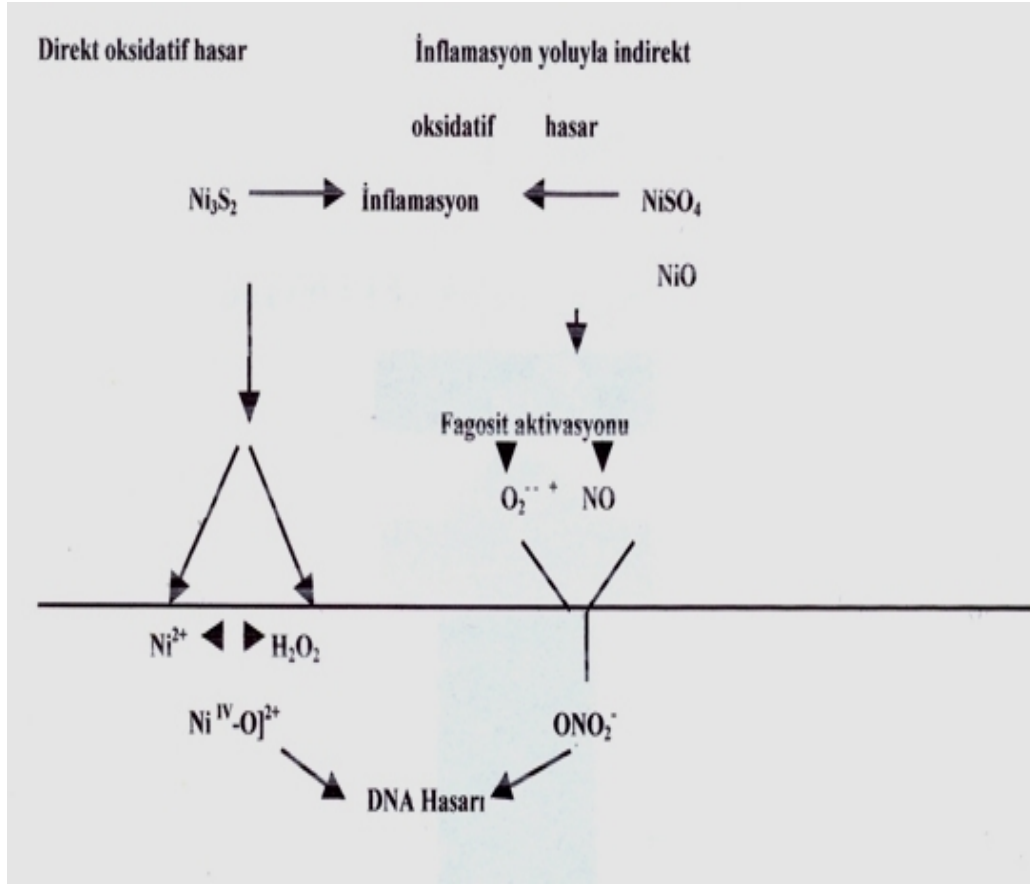


Genelde bitkisel besinler, hayvansal besinlerden daha fazla miktarda nikel içerir. Absorbe olan nikel ilk önce kan dolaımına geçer. Normal artlarda insan vücut sıvılarındaki nikel miktarı kanda 4,5 µg/kg, idrarda 2,7 µg/kg, akci erde 7,4 µg/kg, böbrekte 13,6 µg/kg olarak belirlenmiştir. Emilen nikelin bir kısmı da saçta birikir. Fizyolojik stres ve çe itli hastalıklar, nikel metabolizma kineti ini etkiler<sup>27</sup>.

#### **2.2.2.2. Nikelin etki mekanizması**

Nikel bile ikleri, *Uluslararası Kanseri Ara tırmaları Ajansı (IARC)* tarafından Grup 1 insan karsinojenik ajanı olarak de erlendirilmiştir. Nikelin direkt ve indirekt yolla verdiği in vivo hasar ekil 2.1' de gösterilmiştir.

Kanser hastalıklarında serum nikel deri imi artmaktadır. Nikel bile ikleri, 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 bile iklerinin DNA hiper-metilasyonuna, histon de-asetilasyonuna ve kromatin kondensasyonuna sebep olduğu belirtilmektedir<sup>27</sup>.

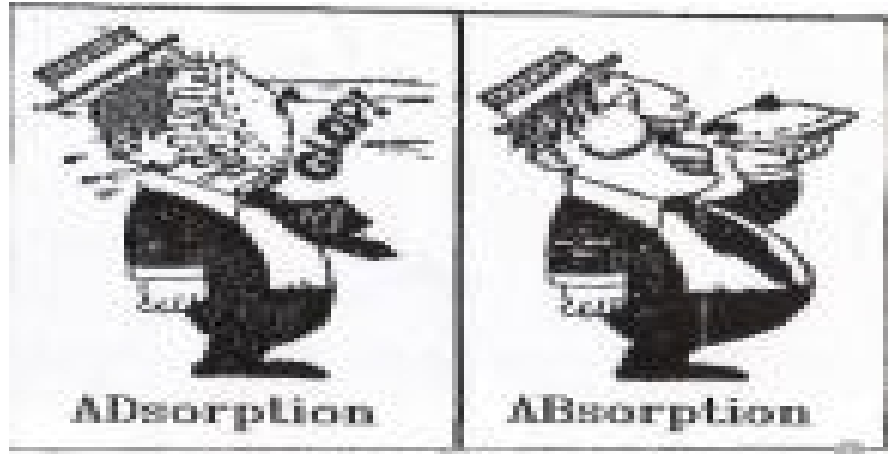


**ekil 2. 1.** Nikel'in direkt ve indirekt yolla verdiği in vivo oksidatif hasar<sup>19</sup>.

### 2.3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Katı ya da sıvı yüzeylerine de makte 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 değişimi olarak da tanımlanabilir<sup>11</sup>.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denklemini olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çözünen maddelerin bir faz yüzeyinde de ilde özümlenerek o fazın yapısına girmesine absorpsiyon denir (ekil 2.2). Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeylerden ayrılmasına ise desorpsiyon denir<sup>28,29</sup>.

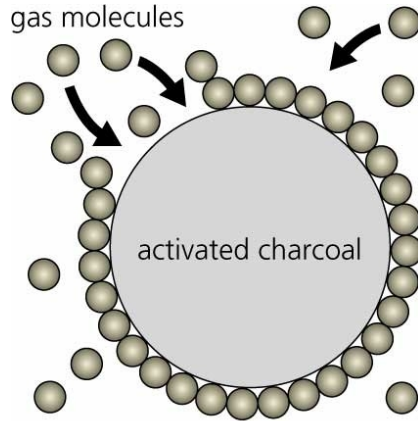


ekil 2.2. Adsorpsiyon ve absorpsiyon

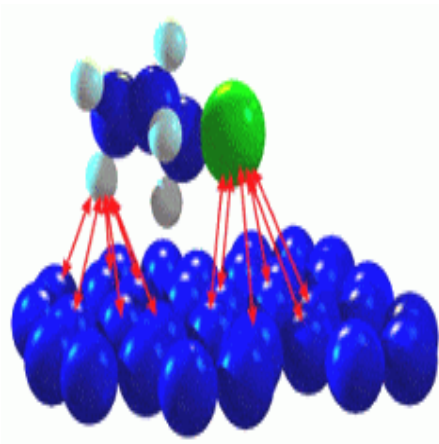
Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden oldu undan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi,  $G$  çözünen zaman eksi artelidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldi inden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi,  $S$  çözünen zaman eksi artelidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin çözünen zaman eksi arteli olması,

$H = G + T - S$  e itli i uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi de i iminin yani adsorpsiyon entalpisi,  $H$ 'ın ço u zaman eksi i aretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi i aretli olması adsorpsiyon olayının ısı salan yani ekzotermik oldu unu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamı kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkile melerden do maktadır<sup>30</sup>. Kimyasal etkile menin güçlü oldu u ve düzensizli in arttı ı adsorpsiyon sistemlerinde endotermik adsorpsiyona da rastlanmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  civarında olan etkile meler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon,  $-200 \text{ kJmol}^{-1}$  civarında olan etkile meler sonundaki tutunmalara kimyasal adsorpsiyon denir ( ekil 2.3.a ve b). Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon ekinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı dü ük olup, adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal ba ve genellikle de kovalent ba olu maktadır<sup>28</sup>.



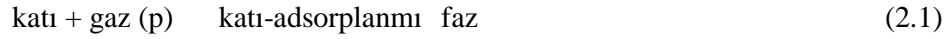
**ekil 2.3.a.** Fiziksel adsorpsiyon



**ekil 2.3.b.** Kimyasal adsorpsiyon

### 2.3.1. Adsorpsiyon Termodinami i

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi de i imi, entropi de i imi, serbest enerji de i imi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi<sup>31</sup>.



eklinde yazılabilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmı fazın  $\mu_a$  kimyasal potansiyeli, gazın  $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$  kimyasal potansiyeline e it olaca ndan sırayla

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

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

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

e itlikleri yazılabilir.

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

### 2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorplanan miktar, çe itli birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ya da deri iminin ve sıcaklı m fonksiyonudur. Adsorpsiyonda bu üç de i kenden biri sabit tutularak çe itli karakteristik e riler elde edilir.

Basınç sabit tutuldu unda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca sıcaklı a ba lı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla de i imini veren e rilere adsorpsiyon izobarı denir.

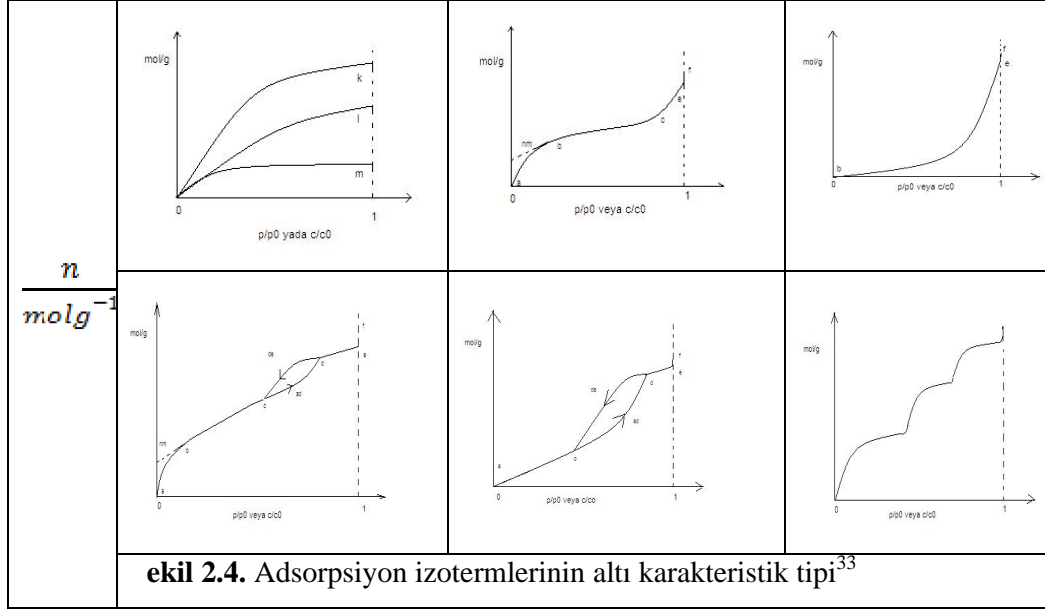
Adsorplanan gaz hacmi sabit tutuldu unda adsorpsiyon basıncının sıcaklı a ba lı olarak de i imini gösteren e rilere ise adsorpsiyon izokoru denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani mono moleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir<sup>32</sup>.

### 2.3.3. Adsorpsiyon zotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde deri imine ya da basıncına ba layan grafi e adsorpsiyon izotermi denir. zoterm sabit sıcaklıkta denge ko ullarının grafi idir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi ekilde izotermi den anla ılabilir, ama izotermi den adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözeneklili ini anlamak için de adsorpsiyon izotermi den yararlanılır<sup>32</sup>.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi den ekil 2.4'te görüldü ü gibi ematik olarak çizilen 6 tip izoterm e risinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi den bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. ekildeki  $p/p^0$  ba ıl denge basıncını,  $c/c^0$  ise ba ıl denge de i imini göstermektedir. Buradaki  $p^0$  doygun buhar basıncını  $c^0$  ise doygun çözültinin deri imini yani çözünürlü ünü göstermektedir. Aynı izotermi den  $p/p^0$  yerine  $p$  denge basıncı ve  $c/c^0$  yerine de  $c$  denge deri imi alınarak da çizilebilir. ekildeki  $p/p^0 = 1$  yada  $c/c^0 = 1$  de erlerinde adsorplanan madde yı ın olarak ayrıldı ında izoterm e rileri dikey olarak yükselmeye ba lamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindi inde adsorpsiyon tamamlanmı demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalı acak olursak;



1) Monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m e rilerine benzemektedir. Di er taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k e risine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise m e risine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandı nda gözenekler tümüyle doldu undan adsorpsiyon tamamlanmı olacaktır. Di er taraftan, adsorplama gücü dü ük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandı nda adsorpsiyon tamamlanmı olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermileri arasındaki yükseklik farkı dı nda eklen birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermi k, l ve m e rilerinden birine yakın olarak ortaya çıkar.

2) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yo unla ma ısısından daha büyük olan ve kılcal yo unla manın az oldu u adsorpsiyon izotermi bu e riye benzemektedir. zoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yo unla ma tamamlanmaktadır. zoterm b noktasından sonraki do rusal kısmını uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yakla ık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindi inden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yı ın halde ayrılır.

3-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  ısından daha küçük olan ve kılcal  $q_{st}$  unla manın az oldu u adsorpsiyon izotermi bu e riye benzemektedir. Adsorplama gücü çok dü ük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. E rinin gidi inden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası de ildir.

4-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  ısından daha büyük olan ve kılcal  $q_{st}$  unla manın çok oldu u adsorpsiyon izotermi bu e riye benzemektedir. ekilde görüldü ü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum, dar a ızlardan dolan gözeneklerin tam olarak bo almamasıyla açıklanabilmektedir. zotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  olmaktadır. Kılcal  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  tamamlandıktan sonra gözeneklerin a ızlarındaki çukur yüzeyler de boylu boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yı n olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve makrogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yakla ık olarak bulunmaktadır.

5-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  ısından daha küçük olan ve kılcal  $q_{st}$  unla manın çok oldu u adsorpsiyon izotermi bu e riye benzemektedir. zotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal  $q_{st}$  unla  $q_{st}$  olmaktadır. Adsorplanma gücü dü ük 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 benzemektedir<sup>33</sup>.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve di er adsorpsiyon verilerini de erlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmi tir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu e itliklerden biri



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

#### 2.3.4. Freundlich izoterm Denklemi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derinlik veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen empirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorptanıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derinlikle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artı gösterir. Bu durumu göstermek için Freundlich denklemi kullanılır<sup>11</sup>.

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

veya

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

eklenmektedir. Bunlardan birincisi çözültiden adsorpsiyona, ikincisi ise gaz fazından adsorpsiyona uygulanır. Burada V adsorplanan madde miktarını; C ve P sırasıyla, adsorptanıcı ile dengede bulunan çözültinin derinliği ve gazın basıncıdır. k ve n terimleri sabit olup, k terimi adsorptanıcının adsorplama kapasitesi ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma derinliği ile orantılıdır. k'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekte seyretmesi ile n'nin büyük olması ise izotermin düşük basınçta keskin köşeli yapması ile sonuçlanır. k ve n terimleri denklemin çizgisel halinden hesaplanabilir<sup>11</sup>.

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

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

#### 2.3.5. Langmuir izoterm Denklemi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymulu a varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka olmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz<sup>28</sup>.

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 kapsamaktadır<sup>33</sup>.

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 dissosiyasyondadır; dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir<sup>28</sup>.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri  $\theta$  ise; kaplanan yüzey  $\theta S$ ; serbest yüzey de  $(1 - \theta)S$ 'dir. Eğer P ile gazın basıncı,  $k_1$  ve  $k_2$  ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı 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 dönü türülebilir ve P de erlerine kar ılık P/V de erleri grafi e geçirildi inde e imi  $1/V_m$  ve kayması  $1/V_m b$  olan bir do ru elde edilir<sup>11</sup>.

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

$V_m$  sıcaklı a ba lı de ildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelli indeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklı a ba lıdır ve;

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

Langmuir denklemindeki b sabiti büyük ise adsorpsiyon dü ük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin kö e yapar. Bu durumda adsorplayıcının adsorplama yetene i, dü ük denge basıncı aralı nda iyi demektir.  $V_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geni 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 kar ılık gelir<sup>33</sup>.

### 2.3.6. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çe itli 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 ( eker ve ya ların) renklerin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorplayıcıdır. Kum filtreleri ile suların temizlenmesi, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır<sup>11</sup>.

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 köpükün 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 sağlarlar<sup>11</sup>.

## 2.4. BİYOSORPSİYON

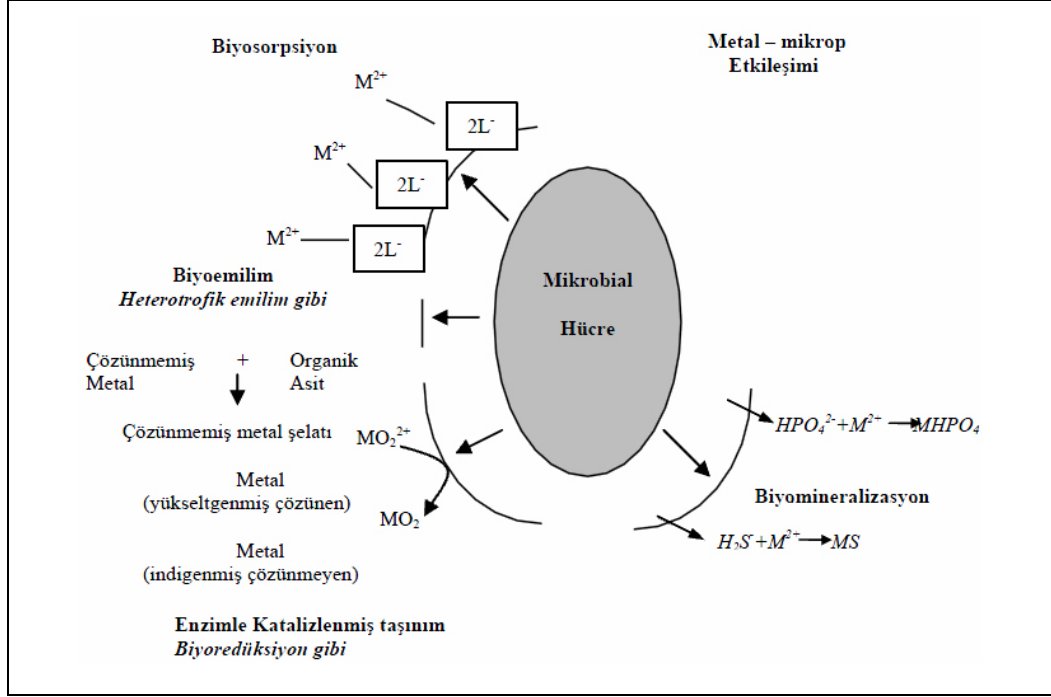
Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksit maddelerin alınımı olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütle ile özdeşleştirilmektedir<sup>34</sup>.

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 olması ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile verimli metal giderilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir<sup>26</sup>.

Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilen, 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<sup>35,36</sup>.

Ağır metal gideriminde kullanılacak olan mikroorganizmaların iyi bir biyosorbent olmasının yanı sıra ekonomik olarak üretilmesi de önemlidir<sup>37</sup>.

Biyosorpsiyon veya biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesidir. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Ayrıca metal iyonlarıyla bağlayabilen; 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 tutulabilirler<sup>38</sup>. Bölüm 2.5'te metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizması tematik olarak gösterilmiştir<sup>39</sup>.



ekil 2.5. Metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşim mekanizmaları<sup>39</sup>

## 2.4.1 Metal Biosorpsiyonunda Kullanılan Organizmalar

A ır metallerin gerek endüstriyel atık sulardan ve gerekse a ır metal ile kirlenmi /kirlletilmi çevresel su kaynaklarından uzakla tırılmasında çe itli kimyasal ve fiziksel süreçler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin ekonomik olmayı ları ve elde edilen arıtım düzeyinin yeterli olmaması nedeniyle bu alanda önemli bir potansiyele sahip mikroorganizmaların etkin bir ekilde kullanıldı ı ve tercih edildi i görülmektedir. Bu amaçla çe itli bakterilerin, yosunların, mantar ve mayaların kullanıldı ı bilinmektedir. Bu mikroorganizmaların sahip oldukları biyomoleküller gerek canlı ve gerekse ölü biyokütlelerin yüksek bir metal ilgisine sahip olmasını sa lamakta ve dolayısıyla çok yüksek bir biyosorpsiyon kapasitesi sunmaktadırlar<sup>40</sup>.

### 2.4.1.1. Yosunlar

Yosunlar denizdeki çamur alg grubunun en büyü üdür. Bu canlıların yeryüzünde geni yüzeylerde bulunması nedeniyle biosorbiyon alanında kullanılıp bu alan için çe itli avantajları bulunmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü biosorsiyon

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 iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan yosunlar görülmektedir.

**Çizelge 2.3.** Ağır metal iyonlarının 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 a s t</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

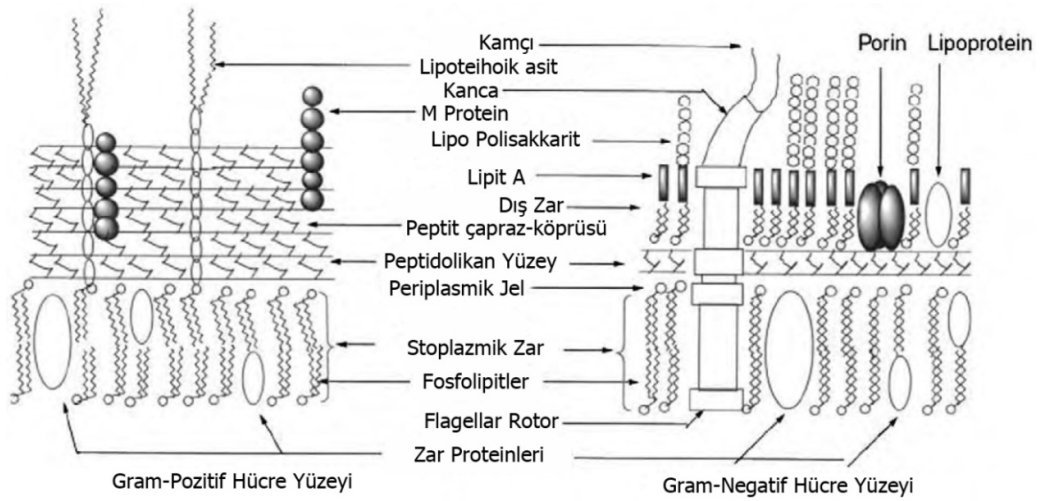
Mantarların çoğu filamentous veya hyphal büyüme gösterir. Mantar hücre duvarları kendi kuru ağırlığının % 90 ölçüsünde amino ya da amino olmayan polisakkaritlerden oluşarak çoklu-laminant mimarisi eklindedir. Mantar hücre duvarı iki amaçlı bir sistem olan kitin çerçevesinin bir amorf polisakkarit matris üzerine gömülü olarak bulunur. Hücre duvarlarındaki polisakkaritler zengin glikanlar gibi glikoproteinler ( -1-6 ve -1-3 D-glikoz artıkları bağlanımı ), kitin ( -1-4 bağı N-asetil-D-glikozamin), çitosan ( -1-4 D- glikozamin bağı), mannanlar ( -1-4 bağı lantılı mannoz) ve fosformannanlardır. Çizelge 2.4'te bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan mantar türlerini görülmektedir<sup>40</sup>.

**Çizelge 2.4.** Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan mantar türleri<sup>40</sup>.

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 arasındaki farkları ekil 2.6'da verilmiştir<sup>52</sup>.



**ekil 2.6.** Gram pozitif ve gram negatif bakteriler



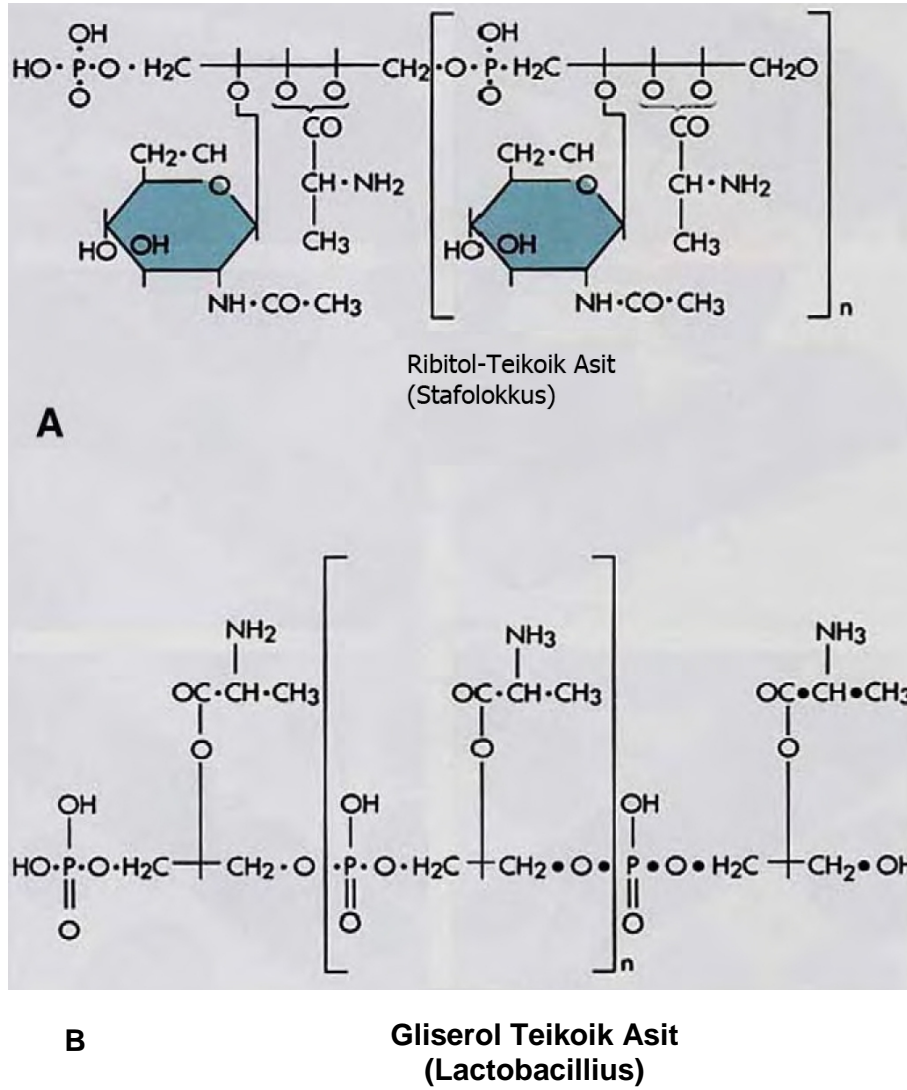
Gram (+) bakterilerde hücre duvarının % 50-90'ını peptidoglikan (mukopeptid, glikopeptid, murein tabakası) oluşturur. Bu madde hücre duvarının sağlam ve sert olmasını sağlar. Peptidoglikan N-asetil muramik asit (NAMA) moleküllerinin, birbirini takip eden sıralar halinde, 1 – 4 glikozidik bağlarla birleşiminden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

**Çizelge 2.5.** Bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan bakteriler<sup>40</sup>

<b>Bakteri türü</b>	<b>Metal iyonu</b>	<b>Referans</b>
<i>Bacillus polymyxa</i>	Cu	54
<i>Bacillus coagulans</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 ekşi yüklerle yüklenirler. Teikuronik asitler fosfat açısından zengindirler ve hexuronik asidin lineer zincirlerinden oluşmaktadır. Teikonik asidin miktarı ve teikuronik asitler kültürel durumlara bağlıdır<sup>41</sup>. *B. subtilis*'te teikoik asit ve *B. licheniformis*'te teikuroik asidin yanında teikronik asidin metal bağlamada görev alan birincil alan olduğu bulunmuştur<sup>59</sup>.

Hücre duvarı teikoik asitler sadece gram pozitif bakterilerde bulunurlar ve yapıları ekil 2.7'te görülmektedir. Teikoik asitleri fosfat polimer poliollerden oluşur. Polioller zincirlerinde bulunan gruplar D-alanin, N-asetilglikozamin, N-asetilgalaktozamin ve glikozdur. Bunlar kuvvetli antijeniktir<sup>59</sup>.



ekil 2.7. Teikoik asidik hücre duvarının yapısı<sup>41</sup>

#### 2.4.2. *Bacillus subtilis*

*Bacillus subtilis*; oksijenli solunum veya geçici oksijenli solunum yapan, 20-30 derecede üreyen bir bakteri cinsidir. *Bacillus subtilis* çubuk ekinde, ısıya dayanıklı, endospor olu turan gram pozitif bir bakteridir genelde toprakta bulunur.

ekil 2.8.a *Bacillus subtilis*'in petri kutusundaki üremesini ve ekil 2.8.b'de *Bacillus subtilis*'in çubuk eklini 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* yo un bir ekilde çalı ılmı tır<sup>60, 61</sup>.

Bula ma kayna ı: Toz, toprak, su gibi temel alanlarda yerle tiklerinden besin maddelerine kolaylıkla bula ırlar. Özellikle sütte ço aldıkları zaman kazeini parçalayarak zehirli maddeler açığa çıkarırlar. Di er besin maddelerinde üredikleri zaman toksin olu tururlar. Kuluçka süresi: 2-18 saat



**ekil 2.8.a** *Bacillus subtilis* bakterisinin üreme ekli **ekil 2.8.b** *Bacillus subtilis* bakterisinin genel ekli

### 2.4.3. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Ölü biyokütle ile biyosorpsiyonun avantajları:

Ölü biyokütle ile biyosorpsiyon büyümeden ba ımsızdır. Besiyeri ortamında hücrelerin ço altılması için pahalı besinlere gerek yoktur. Böylece, besin eklenmesi ya da olu an metabolik ürün problemi mevcut de ildir ve ölümcül toksisite olu turmaz. Fermantasyon endüstrilerinden fermantasyondan sonra ortaya çıkan atıklar biyokütle olarak kullanılabilir<sup>62</sup>.

Hücreler ölü olduğu için, pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonunun geniş aralığında çalışmak mümkündür. Enerji metalin miktarı ve enerji kazanım için önemli ise ve enerji biyokütle çok ise metal yüklü biyokütle yakılabilir ve daha ileriki amaçlara gerek kalmaz, böylelikle metalin geri salınımı ve enerji kazanımını mümkün olabilir<sup>63</sup>.

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 bulunduğu bölgeleri gal edildiğinde erken doygunluk problemi gerçekleşebilir ve bu durumda daha ileriki uygulamalar öncesi desorpsiyon gerçekleştirilmesi gerekir. Hücrelerde metabolizma olmadığı için, biyolojik yöntemin geliştirilmesi 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 değildir<sup>64</sup>.

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 yoktur<sup>65</sup>.

### 3. ÖNCEK ÇALI MALAR

**Salam ve arkadaşları (1995)** Aır metallerin endüstri atıklarından uzakla tırılmasında etkili olan organizma türleri ve metal biyosorpsiyonu çalı ılmı lar. Bu çalı mada mikroorganizmalarla metal adsorpsiyonunda, kullanılan biyolojik süreçler ve metal biyosorpsiyonunun moleküler temeli ile ilgili bilgiler toplanmı tır<sup>66</sup>.

**Kıvanç ve arkadaşları (1996)** Krom içeren endüstriyel atık sudan izole edilen *Bacillus subtilis* ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu ara tırmı lar. Ayrıca adsorpsiyon üzerine pH ve ba langıç iyon konsantrasyonu etkisini inceleyerek optimum ko ulları belirlemi ler<sup>67</sup>.

**Kaewchai ve Prasertsan (2002)** Hem polimer üreten üç termotolerant bakteri (*Bacillus subtilis* WD 90, *Bacillus subtilis* SM 29 ve *Enterobacter agglomerans* SM 38) adsorpsiyon çalı malarında kullanılarak onların biyoflokulantlarını hem de Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının aır metalleri için adsorpsiyon kapasitelerini incelemi ler. pH ve aır metal konsantrasyonunun etkisini ara tırmı lar. *E. agglomerans* SM 38'in kuru hücreleri tarafından Ni(II) ve Cd(II) iyonları adsorpsiyonu için optimum pH'ı sırasıyla 7,0 (% 25,5 uzakla tırma) ve 8,0 (% 32 uzakla tırma) olarak tespit etmi lerdir. *Bacillus subtilis* WD 90 ve *Bacillus subtilis* SM 29 için optimum pH: 8,0'de Ni uzakla tırılması sırasıyla; % 27 ve % 25 olarak ve Cd(II) iyonları uzakla tırılması sırasıyla; % 28 ve % 28,5 olarak bulmu lar<sup>68</sup>.

**Nourbakhsh ve Arkada ları (2002)** *Bacillus sp* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının çalkalama yöntemine göre biyosorpsiyonunu ara tırmı lardır. Farklı konsantrasyonlarda Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren karı ımlar ile 27 °C'de ve pH: 4,0-7,0 arasında adsorpsiyon çalı maları yapmı lar<sup>69</sup>.

**Özdemir ve Arkadaşları (2003)** Aktif çamurdan izole edilen *Ochobactrum anthropi* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmırlar. Öncelikle pH etkisi, metal konsantrasyonu ve etkileme zamanının etkisini incelemiştirlerdir. Optimum adsorpsiyon pH değerlerini; krom, kadmiyum ve bakır için sırasıyla; 2,0, 8,0 ve 3,0 olarak belirlemiştirler<sup>70</sup>.

**Al-Garni (2005)** Hem kapsülsüz (*Citrobacter freundii*) hem de kapsüllü (*Klebsiella pneumoniae*) gram pozitif bakterilerin kurun biyosorpsiyonunu incelemiştirler. BaLangıç metal iyonu konsantrasyonu, biyokütle miktarı ve etkileme zamanının kurun biyosorpsiyonunu etkilediğini belirlemiştirler. Test edilen iki bakterinin optimum biyosorpsiyon parametreleri; pH: 4,0, baLangıç 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 adsorpsiyon etkinliklerini artırdığını rapor etmişlerdir<sup>71</sup>.

**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 incelemiştirler. 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 etmişlerdir. 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 etmişlerdir. Sonuç olarak seçilen üç alg türünün hem renk hem de ağır metal adsorpsiyonunda etkili olduklarını rapor etmişlerdir<sup>72</sup>.

**Ahin 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 etmişler. *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 bulmuşlar<sup>73</sup>.

**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 işlemlerde önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşler<sup>74</sup>.

**Aslan ve Arkadaşları (2007)** Bazı metal iyonlarının biyosorpsiyonunda alg, mantar, maya, bakteri v.b. çeşitli mikrobiyal biyokütelleri kullanmışlar. Bu biyokütlenin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Cr (VI) için adsorpsiyon kapasiteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisini incelemişler<sup>75</sup>.

**Do ru 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. Başlı 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<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır<sup>76</sup>.



## 4. DENEYSEL ÇALI MALAR

### 4.1. Kullanılan Kimyasal, Alet ve Cihazlar

Bakteri üretimi için HCl, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Nutrient Broth ve agar Fluka'dan temin edilmiştir. Watson Marlow 323, inkübatör (sanyo), Vorteks , (fisons whırlı mixer), magnetik karı tırıcı (hotplate hs 31), Etüv (Nüve EN 400), Dijital göstergeli hassas terazi (geg, avey, 0,0001), Otoklav (Hiclave hv -50 L) kullanıldı.

Çalkalama i leminde Nüve ST 400 markalı çalkalayıcı, santrifüleme i lemlerinde (Hettich EBA III) markalı santrifüz kullanıldı. pH ayarları Metler Toledo markalı pH metre ile yapıldı. Ni(II) iyonunun analizi için Perkin Elmer 400 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

Bu çalı mada Ni(II) çözeltisi için Merck ticari markalı nikel nitrat Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 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.

Çalı mada Fen Fakültes, kampus alanındaki topraklardan izole edilen ve ODTÜ Ref-Gen Teknopark'ta te hisi 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 ba langıç deri imi 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 deri imi belirlendi. Yapılan bu ön denemeler sonucunda Ni(II) nin *B. subtilis* ile adsorpsiyonu detaylı olarak incelendi ba landı.

#### 4.3. Kinetik Çalı malar

Ba langıç deri imi ( $C_0$ ) 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) karı ımdan 1 ml alınıp, uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra santrifüjlendi ve AAS'de Ni(II) deri imi belirlendi. Zamana kar ı denge deri imi ve adsorplanan madde miktarı ( $q_t$ ) hesaplanarak grafi e geçirildi ve böylece kinetik veriler elde edildi. Çizelge 4.1-2 ve ekil 4.1-2  $q_t$  a a ıdaki 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 ba langıç ve t zamanda kalan denge konsantrasyonu (mg/L), V çözelti hacmi (L) ve m adsorplayıcı miktarını (g) göstermektedir.

Aynı çalı ma ba langıç deri imi 100 mg/L olan Ni(II) çözeltisi ile 25, 35 ve 45 °C'de yapılarak sıcaklı ın etkisi incelendi (Çizelge 4. 3-4 ve ekil 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 de erlendirilerek, adsorpsiyon hız sabitleri bulundu <sup>77</sup>.

Psödo-birinci mertebe hız denklemi:

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

eklinde 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  $\log (q_d - q_t)$  de erleri grafi e geçirildi ekil 4.5-6 ve do ruların e im ve kayma de erlerinden hız sabitleri ve  $q_d$  de erleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10).

Psödo-ikinci mertebe hız denklemi:

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

eklinde 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  $t/q_t$  de erleri grafi e geçirildi ekil 4.7-8 ve do ruların e im ve kayma de erlerinden hız sabitleri ve  $q_d$  de erleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10)

#### 4.4. Adsorpsiyon zotermleri

Ba langıç deri imi ( $C_o$ ) 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 deri imi ( $C_d$ ) belirlendi. Ba langıç deri iminden denge deri imi çıkarılıp adsorplayıcı miktarına bölünerek gram adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı ( $q$ ) hesaplandı. Çizelge 4.11'deki veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermleri çizildi ( ekil 4. 9).

Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinde değerlendirildi<sup>11</sup>.

Freundlich adsorpsiyon denklemi:

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

eklinde olup çizgisel hali ise;

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

eklindedir.

Langmuir adsorpsiyon denklemi ise:

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

eklinde olup çizgisel hali ise;

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

eklinindedir. 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 izotermi çizildi. Freundlich tipi çizgisel izoterm ekil 4.10 Langmuir tipi çizgisel izoterm ise ekil 4.11'de verilmiştir. ekil 4.10-11'deki doğruların 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 ( $\Delta G^0$ ), Langmuir sabiti olan 'b' denklem (4.8)'de değerlendirilerek hesaplandı<sup>77</sup> (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<sup>77, 78</sup>.

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

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

Farklı sıcaklıklardaki  $G^\circ$  de erlerinden yararlanılarak denklem (4. 10) gere i  $1/T$ 'ye kar ı  $\ln b$  grafi i ekil 4.12 çizilerek do runun e im ve kayma de erinden  $H^\circ$  (entalpi) ve  $S^\circ$  (entropi) de erleri hesaplandı (Çizelge 4.13).

#### 4.6. Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisi

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{pi}$ ), Arrhenius denkleminde (4. 11) de erlendirilerek  $1/T-\ln k_{pi}$  grafi i çizildi ( ekil 4.12)  $k_{pi}$  adsorpsiyon hız sabiti (pseudo ikinci mertebe hız sabiti), R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK) ve T sıcaklı ı (K) ifade etmektedir. Grafi in e iminden 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

Ba langıç deri imleri 100 mg/L olan metal iyonu çözeltilerinden toplam hacim 20 mL olacak ekilde hazırlanan Ni(II)-Cd(II), Ni(II)-Pb(II), Ni(II)-Cu (II) ve Ni(II)-Cu (II)- Cd(II)-Pb(II) kar ı ımları 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 deri imi ( $C_d$ ) belirlendi. Ba langıç deri iminden denge deri imi çıkarılıp adsorplayıcı miktarına bölünerek gram adsorplayıcı ba ına 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) ba langıç deri imi 100 mg/L olan 10 ml Ni(II) çözeltili, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm hızla, denge süresince çalkalandı. Daha sonra sanrifüjlendi. Uygun seyretmeler yapıp, AAS'de analiz edilerek adsorplanan miktar ve % A de erleri hesaplandı (Çizelge 4.16) ( ekil 4.13, 14).

#### 4.9. pH Etkisi

Ni (II) nin *B.subtilis* üzerine pH 'ın etkisini incelemek için ba langıç deri imi 100 mg/L olan çözeltiler 0.1 M HCl ve NaOH kullanılarak farklı pH (2, 4, 6, 8, 10 ve 12) de erlerine ayarlanıp 0,1 g *B.subtilis* ile 25°C sıcaklıkta, 200 rpm hızla, denge süresince çalkalandı ve denge deri imleri belirlendi (Çizelge 4.17). Ba langıç deri imi 100 mg /L olan çözeltinin pH de eri 7,24 olarak ölçüldü.

## Ç ZELGELER L STES

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 <sub>d</sub> (mg/L)				
	C <sub>o</sub> =25 mg/L	C <sub>o</sub> =50 mg/L	C <sub>o</sub> =100 mg/L	C <sub>o</sub> =150 mg/L	C <sub>o</sub> =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 deri imli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı  
(T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)

t (dak)	q <sub>t</sub> (mg/g)				
	C <sub>o</sub> =25 mg/L	C <sub>o</sub> =50 mg/L	C <sub>o</sub> =100 mg/L	C <sub>o</sub> =150 mg/L	C <sub>o</sub> =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  
(C<sub>o</sub> = 100 mg/L, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)

t (dak)	C <sub>d</sub> (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 deriimli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetiği i pseudo-birinci merteye 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 kineti i 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 ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-ikinci mertebe verileri (T=25°C, V=25 mL, m=0,2 g, hız=200 rpm)

t (dak)	t/ $q_t$				
	$C_o=25$ mg/L	$C_o=50$ mg/L	$C_o=100$ mg/L	$C_o=150$ mg/L	$C_o=200$ mg/L
0	0.00	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 kineti i psödo-ikinci merteye verileri ( $C_o = 100$  mg/L,  $V=25$  mL,  $m=0,2$  g, hız= $200$  rpm)

t (dak)	t/q <sub>t</sub>		
	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 ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kineti i psödo-birinci ve ikinci merteye hız sabitleri

C <sub>o</sub> (mg/L)	psödo-birinci merteye sabitleri			psödo-ikinci merteye sabitleri		
	k <sub>pb</sub> (1/dak)	q <sub>d</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>pi</sub> (g/mgdak)	q <sub>d</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
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 kineti i 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 <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>d</sub> (mg/L)	q (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
				log C <sub>d</sub>	log q	C <sub>d</sub>	C <sub>d</sub> /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 <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
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	G <sup>o</sup> (kJ/mol)	H <sup>o</sup> (kJ/mol)	S <sup>o</sup> (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<sub>a</sub>

T (K)	k <sub>pi</sub>	1/T	ln k <sub>pi</sub>	E <sub>a</sub> (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)

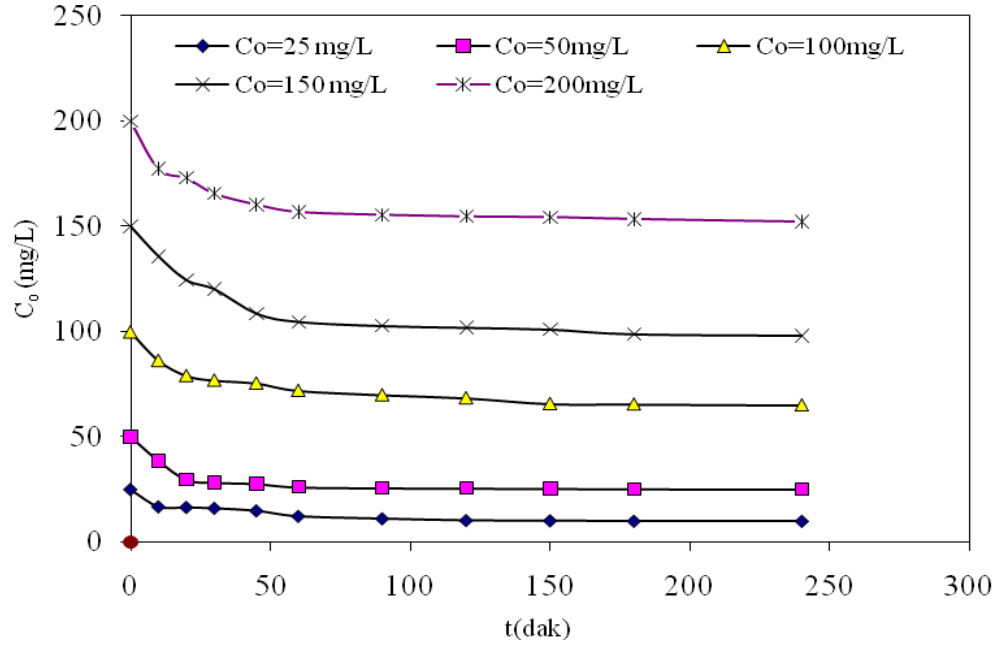
m (g)	Cd (mg/L)	q (mg/g)	% A
0.05	69.66	7.59	30.34
0.1	51.67	6.04	48.33
0.2	25.44	4.66	74.56
0.4	19.43	2.52	80.57

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)

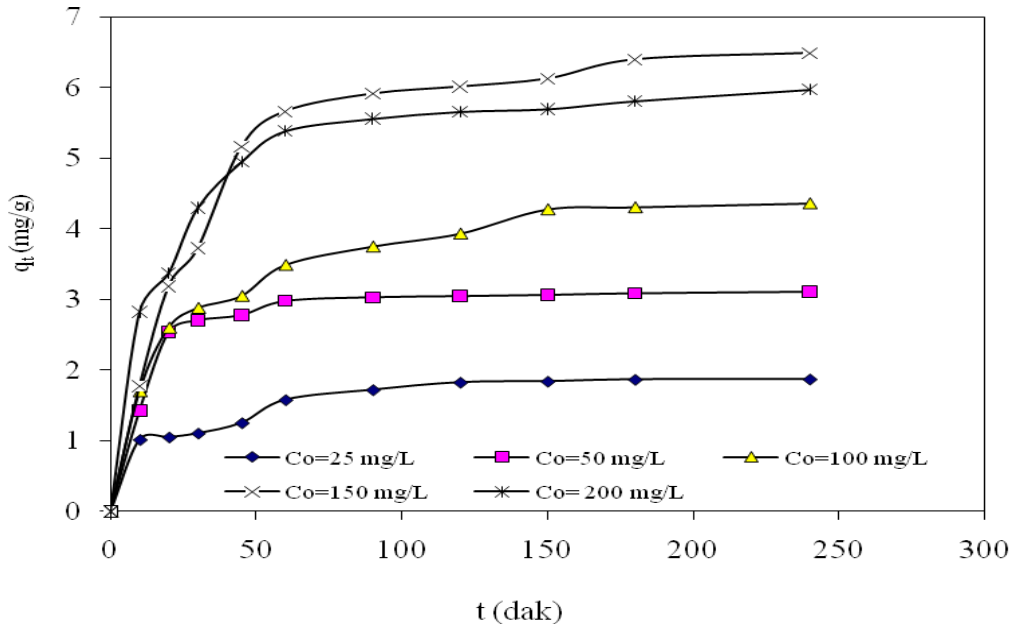
pH	q <sub>1</sub> (mg/g)	q <sub>2</sub> (mg/g)
2	0.01	8.49
4	2.73	7.53
6	3.61	6.34
8	4.16	4.16
10	0.06	9.58
12	0.02	9.99



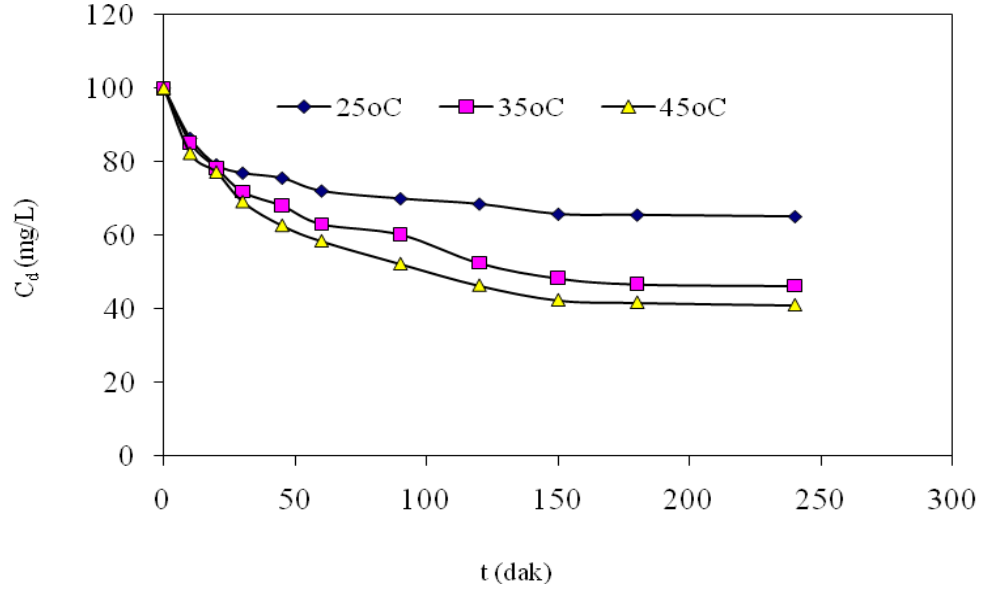
## EK LLER L STES



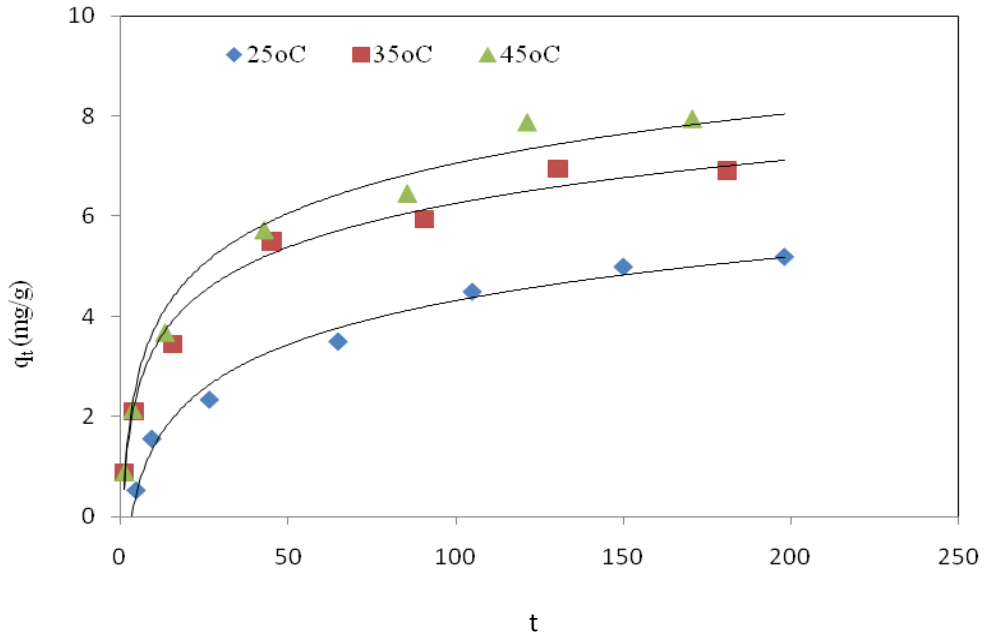
ekil 4. 1 Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kinetik verileri (T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)



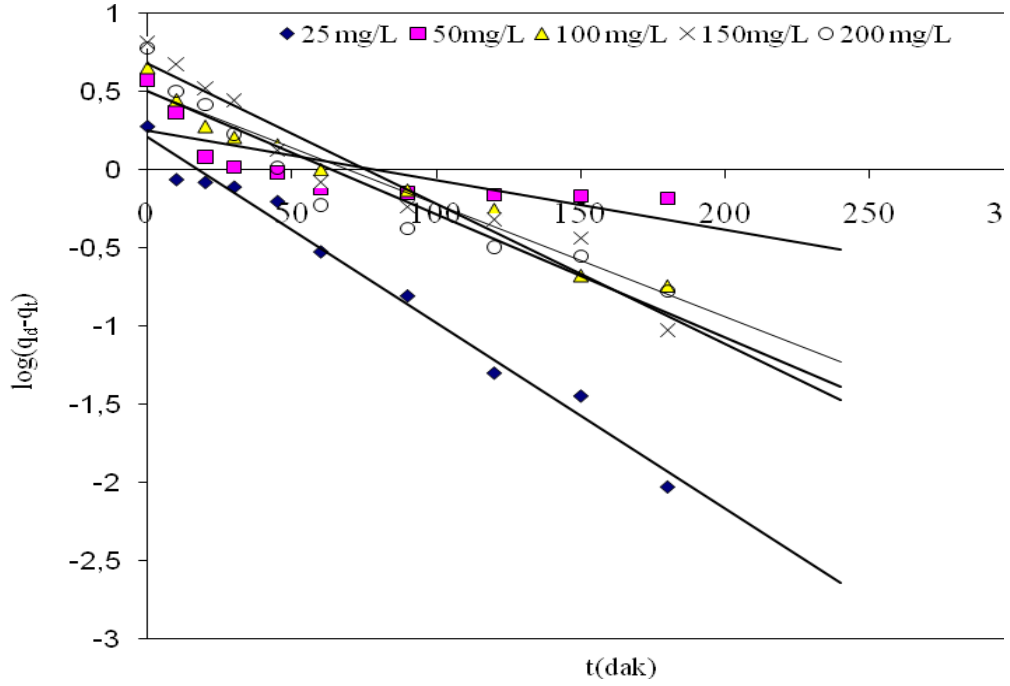
ekil 4. 2 Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden adsorplanan Ni(II) miktarı (T= 25°C, V=25 mL, m=0,2g, hız=200 rpm)



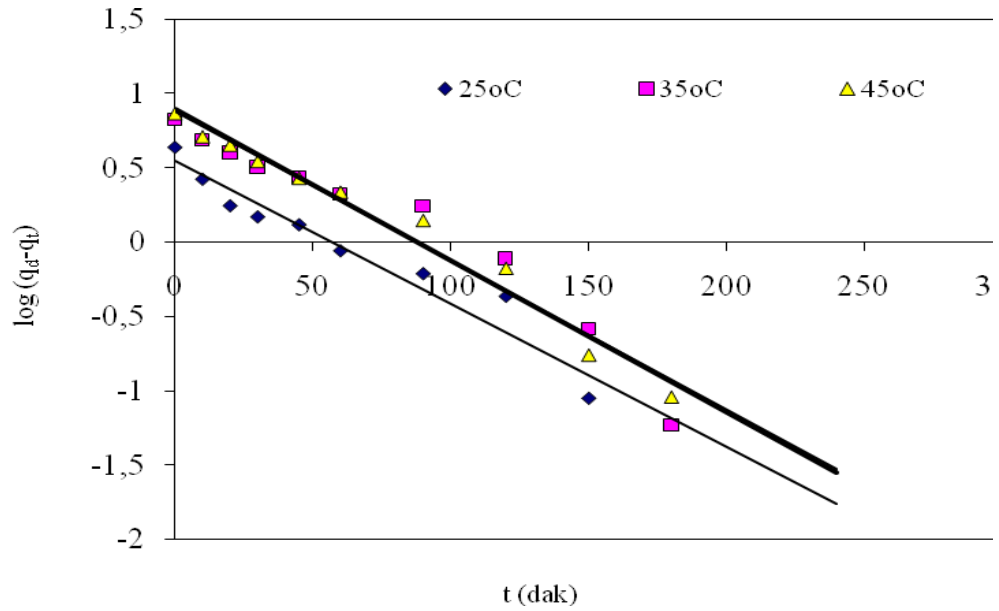
ekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri  
( $C_o= 100$  mg/L,  $V=25$  mL,  $m=0,2$  g, hız= $200$  rpm)



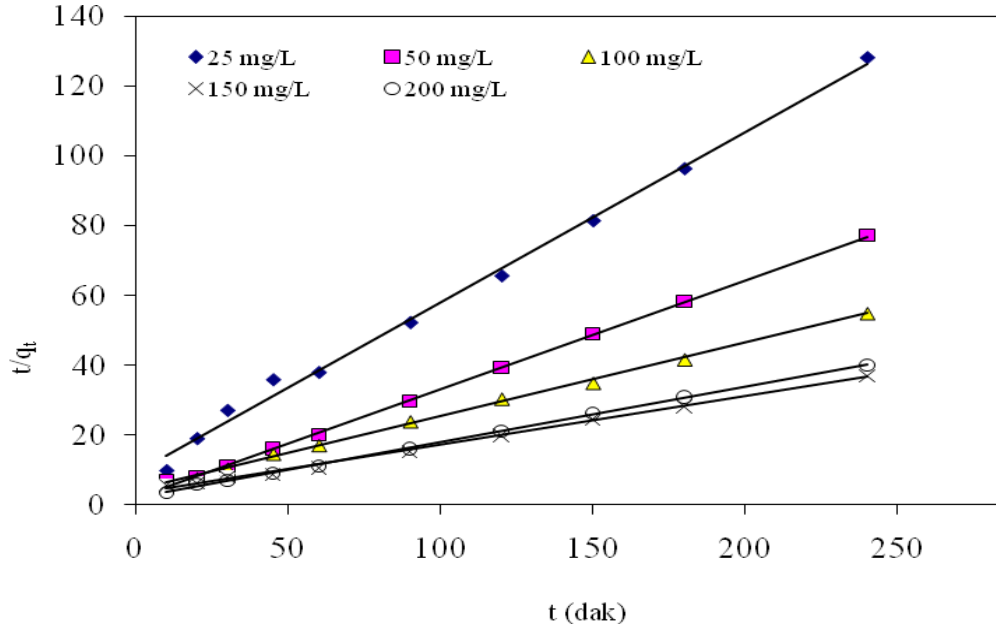
ekil 4. 4.Farklı sıcaklıklarda adsorplanan Ni (II) miktarı  
( $C_o= 100$  mg/L,  $V=25$  mL,  $m=0,2$  g, hız= $200$  rpm)



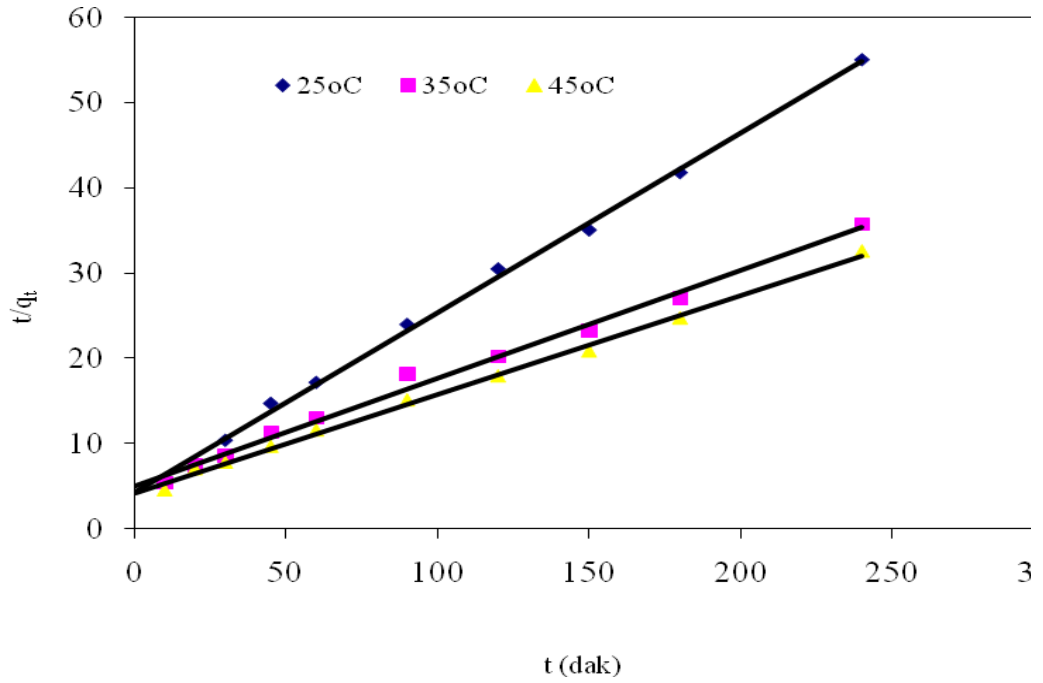
ekil 4.5. Farklı ba langıç deri imli çözeltilerden Ni(II)'nin adsorpsiyon kineti i psödo-birinci mertbe çizimleri (25°C, V=10 mL, m=0,1 g, hız=200 rpm)



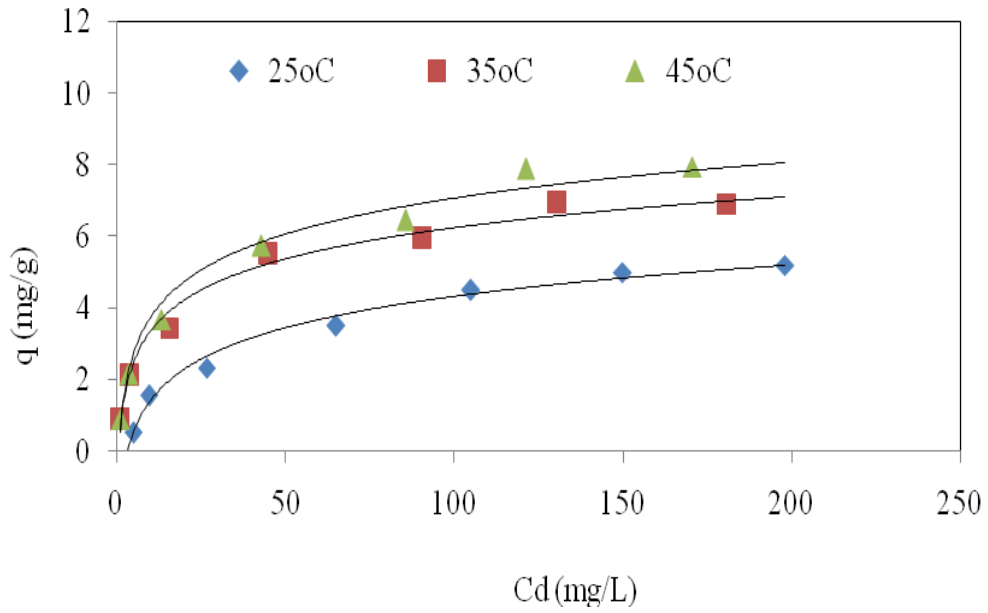
ekil 4.6.Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kineti i psödö- birinci mertbe çizimleri ( $C_0= 100$  mg/L, V=25 mL, m=0,2 g, hız=200 rpm)



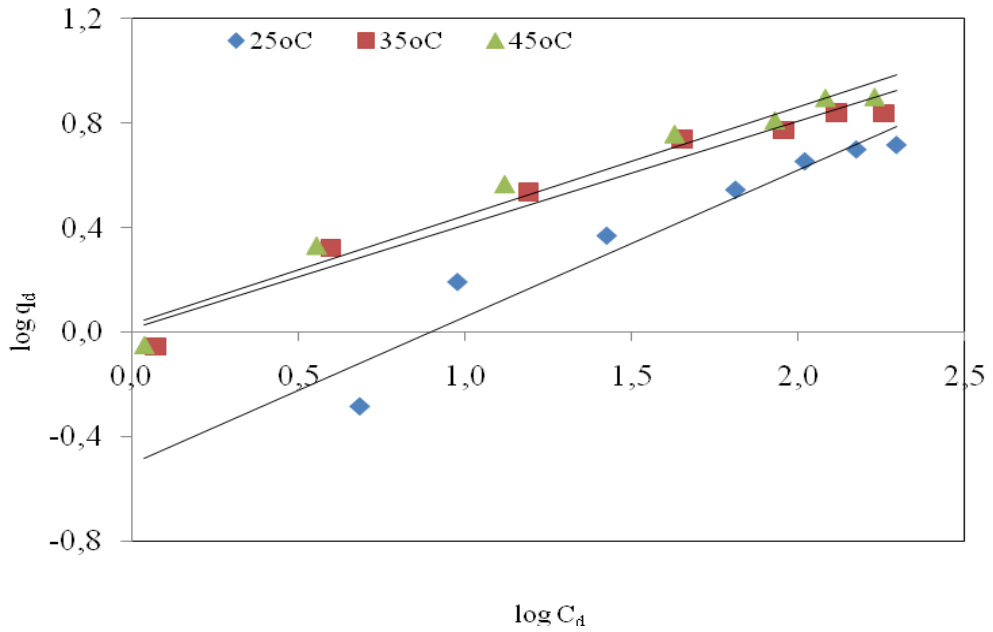
ekil 4.7 Farklı başlangıç derişimli çözeltilerden Ni(II)'nin 25°C'de adsorpsiyon kinetiğini psödo-ikinci merteye çizimleri ( $C_0= 25, 50, 100, 150, 200$  mg/L,  $V=10$  mL,  $m=0,1$  g, hız=200 rpm)



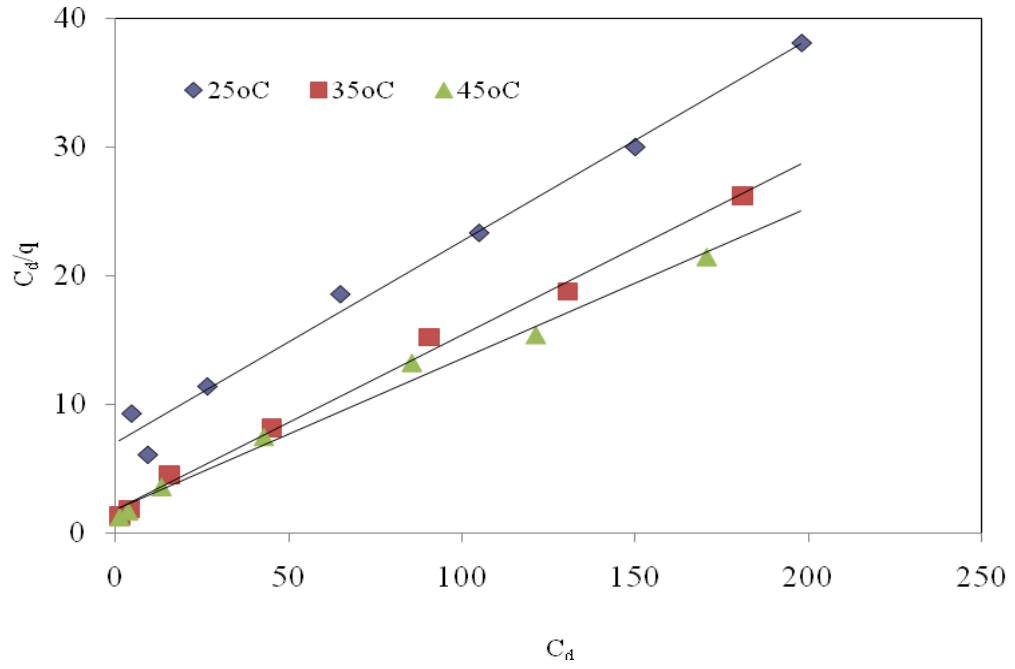
ekil 4.8 Farklı sıcaklıklarda Ni (II) 'nin adsorpsiyon kinetiğini psödo- ikinci merteye çizimleri ( $C_0= 100$  mg/L,  $V=25$  mL,  $m=0,2$  g, hız=200 rpm)



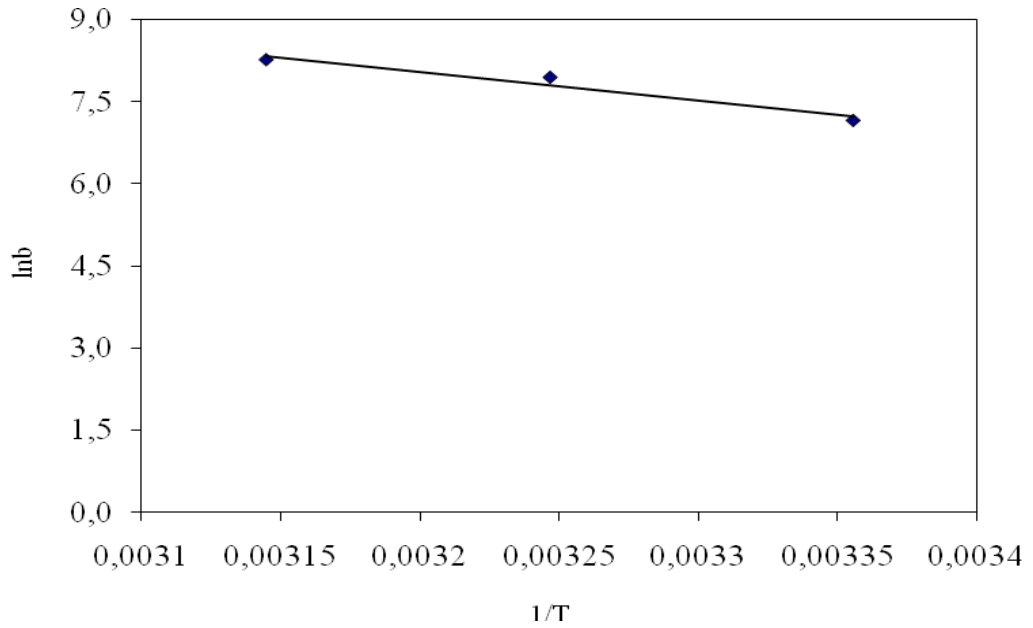
ekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi (V= 10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm)



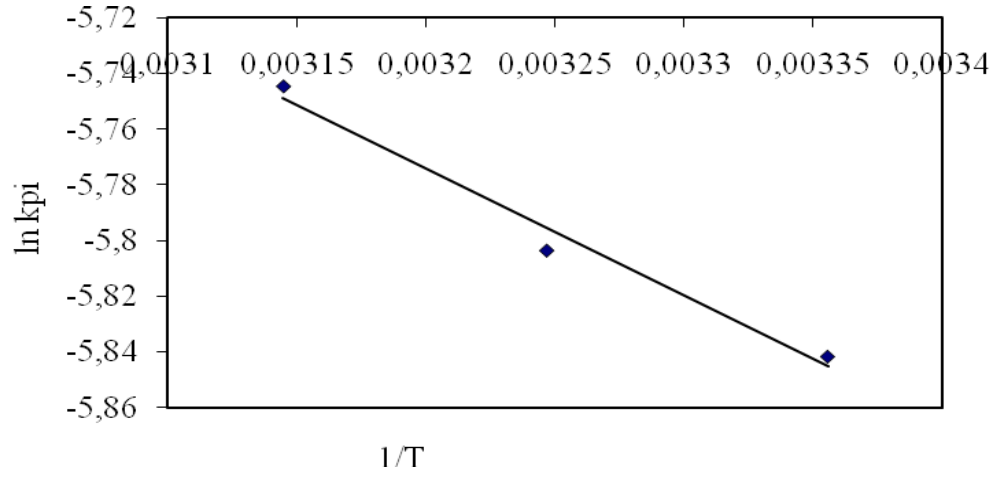
ekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi (Freundlich tipi çizgisel hali (V= 10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm )



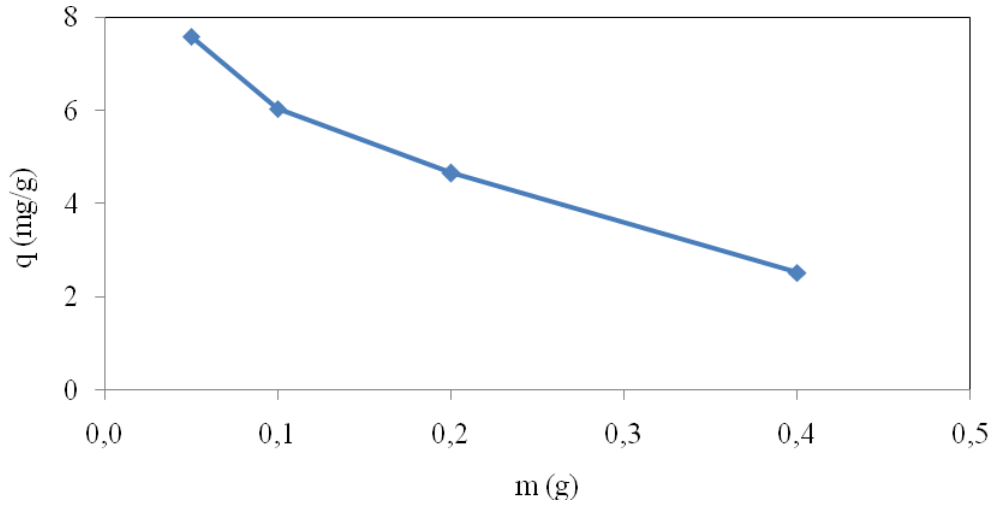
ekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel hali (V= 10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm )



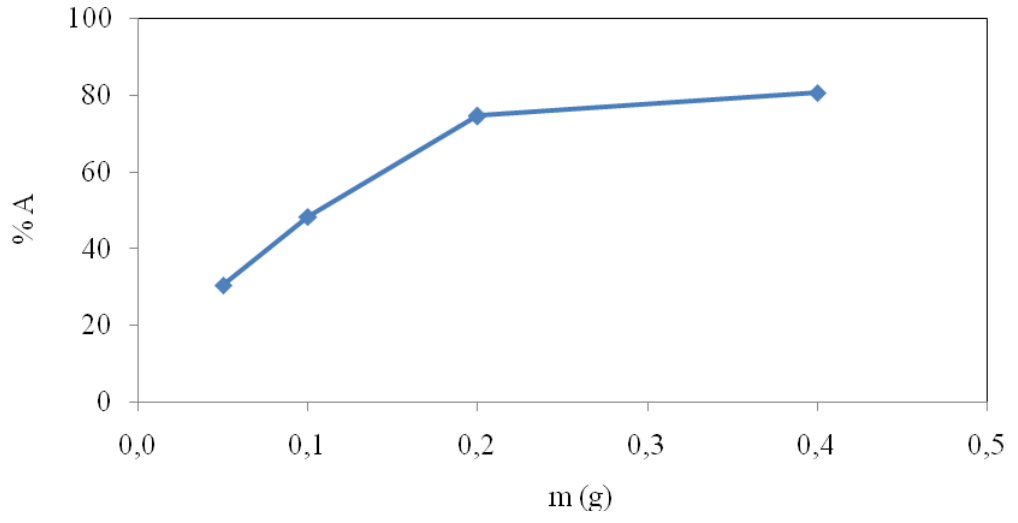
ekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin adsorpsiyonu için  $1/T-\ln b$  çizimi (V=10 ml, m= 0,1 g ve hız 200 rpm )



ekil 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)



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



ekil 4.15 25 °C'de Ni(II) adsorpsiyonuna adsorbent dozu etkisi %A – m(g) grafi i



## 5. SONUÇ VE TARTI MA

Bu çalı mada sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzakla tırılması amacı ile *Bacillus subtilis* bakterisi kullanıldı. Adsorpsiyon i lemlerinde maliyet önemli bir parametre oldu undan adsorplayıcı olarak dü ük maliyetli adsorplayıcılar tercih edilmektedir. Tala , yemi kabukları, yosunlar, mantarlar gibi bakteriler de bu gruba girmektedir. Bu nedenle adsorplayıcı olarak *Bacillus subtilis* kullanıldı.

### 5.1. Kinetik Çalı maların De erlendirilmesi

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

ekil 4.1 ve 4.2 incelendi inde farklı ba langıç deri imli çalı maların hepsinde ba langıçta adsorpsiyonun çok hızlı oldu u görülmektedir. Bunun sebebi ba langıçta adsorpsiyon için uygun yüzey alanının fazla olmasıdır. Zamanla bu yerler dolmaya ba lar ve adsorpsiyon hızı azalır. ekil ve çizelgelerden görüldü ü gibi farklı ba langıç deri imli çalı maların 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 de i me görülmektedir.

*Bacillus subtilis* ile Ni(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklı ın etkisi kinetik olarak incelendi. Bunun için ba langıç deri imi 100 mg/L olan çözeltilerle 25, 35 ve 45 °C'de aynı kinetik çalı ma yapıldı. ekil 4.3 – 4.4, Çizelge 4.3 – 4.4 incelendi inde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttı ı 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 artı Ni(II)'nin *Bacillus subtilis* üzerindeki adsorpsiyonun endotermik oldu unu gösterir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun artması, dü ük sıcaklıklardan ba layarak sıcaklı ın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların geni lemesiyle

biyosorpsiyon hızı artmış olması ekinde açıklanabilir. Aynı sonuç literatür<sup>79</sup> de görülmü tür.

Farklı ba langıç deri imlerde oldu u gibi farklı sıcaklıklarda da adsorpsiyon, ba langıçta hızlı cereyan etmekte ancak dengeye gelmesi 150 dakikayı bulmaktadır. Bu nedenle daha sonraki deneylerde denge süresi 150 dakika olarak belirlendi.

Metal iyonlarının uzakla tırılması ile ilgili de i ik sorpsiyon kinetik modelleri vardır<sup>80-82</sup>. Psödo birinci mertebe kinetik i lemi tersinir reaksiyonlar ile sıvı ve katı faz arasında kurulan dengelerde kullanılır. Psödo-birinci mertebe hız denklemini Lagergren tarafından geli tirilmi ve yaygınca kullanılmı tır. Ancak son zamanlarda Ho ve McKay sorpsiyon sisteminin psödo-ikinci mertebe hız denklemini ile açıklanabilece ini belirtmi lerdir. Literatürde psödo-birinci mertebe hız denkleminin uygulandı ı birçok çalı ma belirtilmi tir<sup>82,83</sup>. Bu uygulamalarda, ba langıçtaki adsorpsiyon kineti i psödo-birinci mertebe hız denklemini ile iyi bir uyum göstermekle beraber adsorpsiyonun yaklaşık % 40'ı gerçekle tikten sonra bu uyum azalmaktadır. Birçok ara tırmacı bunu tam olarak açıklayamamı lardır. Bazıları, bir ba langıç difüzyon i lemini takip eden yüzey bile i i olu umu ile bazıları da psödo-birinci mertebe reaksiyonlarının birçoklu serisi olmasına ba lamı lardır

Bu çalı mada da farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklardaki kinetik veriler psödo-birinci ve ikinci mertebe hız denklemlerinde de erlendirilerek kinetik veriler elde edildi. Çizelge 4.5-8'deki veriler yardımı ile ekil 4.5-8'teki do rular çizildi. Bu do ruların e im ve kayma de erleri psödo-birinci ve ikinci mertebe hız denklemlerinde (Denklem 4.2-3) de erlendirilerek bu modellere ait hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 4.9-10).

Belirlenen hız sabitleri farklı birimlerde oldu undan kıyaslanamaz ancak iki model için  $R^2$  de erleri kıyaslanabilir.  $R^2$  de erleri incelendi inde farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kineti inin daha çok psödo- ikinci mertebe modeline uydu u ve  $R^2 > 0.99$  oldu u görülmektedir. Farklı sıcaklıklardaki psödo-birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri ( $k_{pb}$  ve  $k_{pi}$ ) Çizelge 4.10'da görüldü ü

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 uyduğunu göz önüne alınarak 25, 35 ve 45 °C'deki hız sabitleri Arrhenius denkleminde (4. 11) değerlendirildi. Çizelge 4.14'teki veriler ile ekil 4.13'teki doğru çizildi. Doğrunun eğiminden aktifleşme enerjisi ( $E_a$ ) 3.837 (kJ/mol) olarak hesaplandı.

## 5.2. Adsorpsiyon Çizelgilerinin 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) etkilendirildi. 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 izotermeler çizildi ( ekil 4.9).

Bu adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich (denklem 4.5) ve Langmuir (denklem 4.7) denklemlerinde değerlendirildi. Freundlich modeli için  $\log C_d$ 'ye karşılık  $\log q$ , Langmuir modeli için  $C_d$ 'ye karşılık  $C_d/q$  değerleri hesaplandı (Çizelge 4.11). Bu veriler kullanılarak farklı sıcaklıklarda *Bacillus subtilis* üzerinde Ni(II) adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuirçizelgisel hali ekil 4.10 ve 11'de doğruların eğim ve kayma değerlerinden 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 olduğunu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun daha çok Langmuir modeline uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık artıkça  $n$  ve  $b$  değerleri arttı gibi adsorpsiyon kapasitesi olan  $Q_m$  değeri de 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 De erlendirilmesi

Farklı sıcaklıklardaki b Langmuir sabiti denklem 4.8'de de erlendirilerek metal iyonunu farklı sıcaklıklarda *Bacillus subtilis* üzerinde adsorpsiyonuna ait serbest enerji de eri hesaplandı. Çizelge 4.13'ten  $G^0$  de erinin negatif ve sıcaklık arttıkça azaldı ı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon olayının kendili inden oldu unu gösterir.  $G^0$  de eri 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırası ile -17, 748, -20,341 ve -21,844 kJ/ mol olarak hesaplandı. Benzer çalı malar literatürlerle uyum içindedir<sup>78, 84</sup> görülmü tür. Yine farklı sıcaklıklardaki b de erleri ile denklem 4.10 da de erlendirilerek  $1/T$ 'ye kar ı  $\ln b$  grafi i çizildi ( ekil 4.12). ekildeki do runun e im ve kayma de erlerinden entalpi (  $H$ ) ve entropi (  $S$ ) hesaplandı (Çizelge 4.13).

$H$  ve  $S$  de erleri sırası ile 43,46 kJ/mol ve 205,971 j/molK olarak bulundu.  $H$ 'ın pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik oldu unu gösterir.  $S$ 'in pozitif olması ise adsorpsiyon esnasında düzensizli in arttı mı gösterir. Oysa teorik olarak fiziksel adsorpsiyon olayında negatif  $H$  ve  $S$  de erleri beklenmektedir. Adsorpsiyon i lemi sadece fizisorpsiyon olsaydı sistemin entalpi de i imi ekzotermik olurdu. Ancak gerçekte enerji;

- 1) Metal iyonlarının ve adsorbe edilen türlerin adsorplayıcının yüzeyindeki (oksijenlenmi komplekslerin ) dehidrasyonunda;
- 2) Adsorbe edilenlerin desorpsiyonunda;
- 3) Gözeneklerin ölçülerinin de i mesinde;
- 4) çsel kütle difüzyon hızının artmasında kullanıldı ı varsayıldı ndan  $H$  de eri pozitif çıkmaktadır<sup>81</sup>.  $S$ 'in pozitif olması ise hem adsorplayıcının aktif merkezindeki hem de adsorplananı saran ve düzenli bir yapı te kil eden çözücü moleküllerinin (negatif  $S$ ), iyon adsorpsiyonu sonucu ana çözücüye salınmasına (pozitif  $S$ ) ba lanabilir. Benzer sonuçlar literatürde<sup>81, 85-87</sup> görülmü tür.

### 5.4. Adsorpsiyon Rekabetinin De erlendirilmesi

*Bacillus subtilis* ile Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) nin ikili ve dörtlü karı m halindeki adsorpsiyon deneylerinden elde edilen % A ve q de erleri Çizelge 4.15'te

görülmektedir. kili karı ımlarda Ni(II) için q de erleri göz önüne alındı nda 3 farklı karı ımdan farklı de erler görülmektedir.

Ni(II) ve Cu(II) karı ımında Ni(II) nin % 59,62 si adsorplanırken Pb ile olan karı ımında % 54,22'ye, Cd ile olan karı ımında ise % 25'e dü mektedir. Bu Ni(II) adsorplandı ı yerlerde di er metal iyonlarının ve daha baskın bir ekilde adsorplandı mını gösterir. Ni(II) ve Pb(II). Ni(II) ve Pb(II) karı ımda adsorplan miktarlar arasındaki fark (5,442 – 6,376 mg/g) 0,934 iken, Ni(II)-Cu(II) karı ımda fark biraz artmakta (1,432 mg/g) dır. Ni(II)-Cd(II) karı ımında 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 de i tirme mekanizması oldu u dü ünülürse iyon de i tirme reaksiyonlarında bazı iyonlar di erlerine göre kuvvetle tutulurlar. Genellikle yükü büyük olan iyonlar ve aynı yüke sahip olanlar arasında ise iyon yarıçapı büyük olanlar daha kuvvetle tutulurlar<sup>11</sup>.

Metal iyonları yarıçapları sırası Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Cu(II) ekilindedir. Yapılan dörtlü karı ımdaki adsorpsiyon sırası ise Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Cu(II) eklinde olup yarıçapı sırası ile uyumludur.

##### **5.5. Adsorbent Dozu Etkisinin De erlendirilmesi**

Ba langıç konsantrasyonu 100 mg/L olan Ni(II) çözeltilisi farklı miktarlardaki (0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 gr) adsorplayıcılarla etkile tirilerek adsorbent dozu etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.16'da görülmektedir. Adsorbent dozu 0.05 gramdan 0,4 grama arttı nda %A de eride % 30,34'ten % 80,57'ye artmaktadır. Ancak q de eri 7,59'dan 2,52 mg/g'a azalmaktadır. % adsorpsiyonun artması beklenen bir durumdur çünkü adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorpsiyona uygun yerler artmakta ve buna ba lı olarak adsorpsiyon da artmaktadır.

Birim gram bağına adsorplanan metal iyonu miktarı olan  $q$ 'nın azalması ise adsorpsiyona uygun yerlerin dolmadığını yani boş olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar literatür'de görülmüştür<sup>77, 84</sup>.

### 5.6. *Bacillus subtilis* Üzerinde pH Etkisinin Değerlendirilmesi

Ba langıç derimi 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 derimi 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) derimini beklenenden az olmasıdır. Çünkü düşük pH değerlerinde NiCl<sub>2</sub> olarak yüksek pH'larda ise Ni(OH)<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonları hücreye bağlanmak için pozitif yüklü metal iyonları ile rekabet ettiklerinden hızı azaltıcı etki gösterirler. Ayrıca OH<sup>-</sup> ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından çözelti içindeki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler<sup>88</sup>.

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

- Farklı bağımlı derimli Ni(II) çözeltileri ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun bağımlı 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 kJ/mol olarak hesaplandı
- Adsorpsiyon izotermelerinin daha çok Langmuir modeline uyduğu belirlendi

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

## KAYNAKLAR

1. Donmez, R., **2006**. Do al Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kur un (II) iyonunun Absorpsiyonunun Yüksek Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi. Manisa.
2. U urlu, 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 carboxly 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., Mohai, 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 *Quercus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*, **1999**, 110, 277-283

11. Bulut, Y., **2003** Çe itli Bitkisel Atıklar Üzerinde A ır Metal Adsorpsiyon Kineti i ve Dengesinin ncelenmesi, 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 E itimi ve Kimyasal Çevre Kirlili i, *Ekoloji*, **1994**, 13, 14-16

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

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

16. Çevre Notları, T. C. Çevre Bakanlığı 1, Mart **1998**. Ankara

17. GAP Bölgesel Çevre Ara tırması- Dicle Havzası Projesi-I. A ama Nihai Raporu, Aralık **1993**, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır

18. Tez , Z., *Bilimde ve Sanayide Kimya Tarihi*, Nobel Yayın Da ıtım, **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. nönü 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., Engörür 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](http://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) iyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi; Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2007, 25, 209-222,

27. Atık Sulardan Ayrılabilir 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, . Ü. İletişim Fak. Basımevi ve Film Merkezi, 1994, İstanbul.

29. Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1999. Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitabevi, 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 Çe itli Hazırlama Ko ullarında 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 bisorbents 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., a maz, S., *Saccharomyces cerevisiae* Hücreleri ile A ır 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., Fen, J.B., Iron adsorbtion 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.** Sa lam, N., Cihangir, N.,. A ır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, **1995**, 11, 157-161
- 67.** Kıvanç, M., Kunduho lu, B., Malkoço lu, B., Eski ehir çme ve Kullanma Sularının Bakteriyojik Kirlili i, 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, Ilhan, 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 aqueous solutions by biosorption processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **2007**, 2, 209-222

**76.** Do ru, M., Gul-Guven, R., Erdo an, 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.** Anrudhan, 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.** Jan, 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.** Anrudhan, T. S., Raji, C. Chromium(VI) adsorption by sawdust carbon : Kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*, **1997**, 4, 228-236.

**87.** Anrudhan, 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) yonlarının ki Kademeli Kesikli Kaptan *Cladophora crispata* ile Giderilmesi; *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, **1998**, 35, 209-221