T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDA BAZI TOKSİK METALLERİN BİYOSORBSİYON YÖNTEMİYLE UZAKLAŞTIRILMASI

Mehmet Fırat BARAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Şubat 2017

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Mehmet Fırat BARAN tarafından yapılan "**Sularda bazı toksik metallerin biyosorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması**" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Sait ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Kemal GÜVEN

Üye : Doç. Dr. M.Zahir.DÜZ (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Ersin KILINÇ

Üye : Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 24/02/2017

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

24/ 02 /2017

Doç. Dr. Sevtap SÜMER EKER

Enstitü Müdürü V.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü AnalitikKimya Anabilim Dalı öğretim üyesi sayın hocam Doç. Dr. M.Zahir DÜZ danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmalarım esnasında hem laboratuvarda hem de ihtiyaç duyduğum her konuda bilgi ve deneyimlerini esirgemediği için kendilerine sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Diğer taraftan, her türlü değerli bilgi ve tecrübelerini her zaman bizimle paylaşan Anabilim Dalı Başkanımız sayın hocam Prof.Dr. Ömer YAVUZ olmak üzere, aynı laboratuarı paylaştığım değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma desteklerinden ötürü teşekkür ediyorum.

Bu çalışmaya laboratuvar imkanı sağlayan Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına ve bu teze emeği geçen tüm Fen Fakültesi çalışanlarına teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimin deneysel aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Dicle Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof.Dr.Fikret UYAR, laboratuar çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen Hüsamettin AYGÜN, Serhat UZAN,Ayşe GÖRGEÇve Gurbet GÖKALP'a teşekkür ederim.

İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezine SEM-EDAX analizlerinde yardımlarından dolayı teşekkür ediyorum.

Finansal olarak destek sağlayan **FEN.15.018** no'lu Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne(DÜBAP) teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında her zaman beni destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR		I
İÇİNDEKİLER		II
ÖZET		VII
ABSTRACT		VIII
ÇİZELGE LİSTESİ		IX
ŞEKİL LİSTESİ		XIV
EK LİSTESİ		XXV
KISALTMA ve SİMGELER		XXVII
1.	**GİRİŞ**	1
2.	**KAYNAK ARAŞTIRMASI**	5
2.1.	Toksik Metaller	5
2.1.1.	Kurşun (Pb)	7
2.1.2.	Demir (Fe)	8
2.1.3.	Nikel (Ni)	8
2.1.4.	Kadmiyum (Cd)	10
2.1.5.	Bakır (Cu)	11
2.1.6.	Çinko (Zn)	11
2.2.	Toksik Metallerin Karakterleri	12
2.3.	Toksik Metal Gideriminde Kullanılan Yöntemler	12
2.3.1.	İyon Değiştirme	12
2.3.2.	Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)	12
2.3.3.	Elektrodializ	12
2.3.4.	Kimyasal Çökelme	13
2.3.5.	Adsorpsiyon	13
2.3.6.	Biyosorbsiyon	14
2.3.6.1.	Biyosorbent Materyali	17
	-Algler	18
	-Mantar ve Mayalar	19
	-Bakteriler	19
	-*Bacillus* Cinsi	21
	-*Bacillussubtilis*	21
	-*Bacilluslicheniformis*	21
2.3.6.2.	Biyosorbsiyon İçin Metal Seçimi	22

2.3.6.3.	Biyosorbsiyon Mekanizmaları……...	22
2.3.6.4.	Biyosorbsiyona Etki Eden Faktörler……..	25
2.4.	Biyosorbsiyon İşlemlerinde Yararlanılan Cihazlar……	27
2.4.1.	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi…….	27
2.4.2	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)……..	28
2.4.3.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)……...	29
2.4.4.	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)…….	30
3.	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**……...	33
4.	**MATERYAL ve METOT**……	45
4.1.	Materyal…….	45
4.1.1.	Kullanılan Cihazlar……	45
4.1.1.1.	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS)…….	45
4.1.1.2.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)…….	46
4.1.1.3.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)……...	46
4.1.1.4.	FourierTransformInfrared (FTIR-ATR)……..	47
4.1.1.5.	pH Metre……	47
4.1.1.6.	Santrifüj Cihazı……..	47
4.1.1.7.	Çalkalayıcı…….	47
4.1.1.8.	Hassas Terazi…….	47
4.1.1.9.	TGA ve DTA Cihazı……..	47
4.1.1.10.	Etüv……	48
4.1.1.11.	Kullanılan Saf Su Cihazı……	48
4.1.2.	SEM ve EDAX Cihazı……...	48
4.1.3.	Kullanılan Diğer Materyaller…….	48
4.2.	Metot……..	48
4.2.1.	Besiyerlerinin Hazırlanması……..	48
4.2.1.1.	Katı Besiyeri……...	48
4.2.1.2.	Sıvı Besiyeri……..	49
4.2.2.	Bakteri Üretimi ve Hazırlanması……	49
4.2.3.	Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Stok Çözeltilerin Hazırlanışları……..	49
4.2.4.	Stok Çözeltilerin Hazırlanması…….	49
4.2.4.1.	Kadmiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L……...	49
4.2.4.2.	Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L……	50
4.2.4.3.	Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L……	50
4.2.4.4.	Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L……..	50

4.2.4.5.	Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L……..	50
4.2.4.6.	Nikel Stok Çözeltisi, 1000 mg/L…..……..	50
4.2.5.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler……	50
4.2.5. 1.	Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1M……..	50
4.2.5.2.	Nitrik Asit Çözeltisi, 1M……	51
4.2.5.3.	Hidroklorik Asit (HCI) Çözeltileri (0.05, 0.1, 0,5 M)……..	51
4.2.5.4.	Nitrik Asit (HNO_3) Çözeltileri (0.05, 0.075, 0.1,M)……..	51
4.2.5.5.	Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisi (1M)……	51
4.3.	Biyosorbsiyon Kinetiği…….	51
4.3.1.	Adsorbsiyon kapasitesi Tayin Yöntemi……	53
4.3.2.	Adsorbsiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması……..…	54
4.3.2.1.	Pseudo-First Derece Hız Denklemi……..…..	54
4.3.2.2.	Pseudo-Second Derece Hız Denklemi…….….	54
4.3.3.	Adsorpsiyon İzotermleri……	55
4.3.3.1.	Langmuir İzotermi (1918)..……	55
4.3.3.1.	Freundlich İzotermi (1906)……...	56
4.4.	Aktivasyon Enerjisi ve Adsorbsiyon Termodinamiğinin Hesaplanması…...	57
4.5.	Çalışmada Kullanılan Parametreler……	59
5.	**BULGULAR ve TARTIŞMA**…….	61
5.1.	Biyosobsiyonda Kullanılan Metallere Ait Veriler……..	61
5.1.1.	Cu(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri……	61
5.1.1.1.	Cu(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	61
5.1.1.2.	Cu(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	68
5.1.1.3.	Cu(II) İçin Aktivasyon Enerjisi verileri……	70
5.1.1.4.	Cu(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri……	72
5.1.1.5.	Cu(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri…….	77
5.1.1.6.	Cu(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri…….	79
5.1.2.	Cd(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri……	81
5.1.2.1.	Cd(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	81
5.1.2.2.	Cd(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	88
5.1.2.3.	Cd(II) İçin Aktivasyon Enerjisi verileri…….	90
5.1.2.4.	Cd(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri……	92
5.1.2.5.	Cd(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri……..	97
5.1.2.6.	Cd(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri……	99
5.1.3.	Pb(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri……	101

5.1.3.1.	Pb(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	101
5.1.3.2.	Pb(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	108
5.1.3.3.	Pb(II) İçin Aktivasyon Enerjisi verileri……..	110
5.1.3.4.	Pb(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri…….	112
5.1.3.5.	Pb(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri……..	117
5.1.3.6.	Pb(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri…….	119
5.1.4.	Zn(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri……..	121
5.1.4.1.	Zn(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	121
5.1.4.2.	Zn(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	128
5.1.4.3.	Zn(II) için Aktivasyon Enerjisi verileri……	130
5.1.4.4.	Zn(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri……..	132
5.1.4.5.	Zn(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri…….	137
5.1.4.6.	Zn(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri…….	139
5.1.5.	Ni(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri……	141
5.1.5.1.	Ni(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	141
5.1.5.2.	Ni(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	148
5.1.5.3.	Ni(II) İçin Aktivasyon Enerjisi verileri……	150
5.1.5.4.	Ni(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri…….	152
5.1.5.5.	Ni(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri……..	157
5.1.5.6.	Ni(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri…….	159
5.1.6.	Fe(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri…….	161
5.1.6.1.	Fe(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri……	161
5.1.6.2.	Fe(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması……	168
5.1.6.3.	Fe(II) İçin Aktivasyon Enerjisi verileri……	170
5.1.6.4.	Fe(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri…….	172
5.1.6.5.	Fe(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri…….	177
5.1.6.6.	Fe(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri….	179
5.2.	Düşük Konsantarasyonlarda Metal İyonu Biyosorbsiyonu……	181
5.3.	Biyosorbsiyon Rekabeti…….	182
5.4.	BiyosorbentlerinAdsorblamış Olduğu Metal İyonlarının Geri Kazanımı….	185
5.5.	Kullanılan Biyosorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliği……	187
5.6.	Atık Su ve İçme Sularında Çoklu Metal Biyosorbsiyonu……..	187
5.7.	FTIR Spektrometresi ile Bakteri ve Bakteri Toksik Metal Etkileşiminin Karakterizasyonu…….	191
5.7.1.	B1 biyosorbentine ait FTIR Spektroskopisi Verileri…….	191

5.7.2.	F1 biyosorbentine ait FTIR Spektroskopisi Verileri……..…….	193
5.7.3.	Fs biyosorbentine ait FTIR Spektroskopisi Verileri……..….....	195
5.8.	Sertifikalı Atık Su CRM Değerleri……	196
5.9.	Termal Analizlere Ait (TGA ve DTA) Verilerin Değerlendirilmesi…….	197
5.9.1.	B1 Biyosorbentinin TGA ve DTA Verileri……...	198
5.9.2.	F1 Biyosorbentinin TGA ve DTA Verileri…….……..	199
5.9.3.	FsBiyosorbentinin TGA ve DTA Verileri……..…….....	200
5.10.	B1, FI ve Fs Biyosorbentlerine Ait Verileri……...	201
6.	**SONUÇ ve TARTIŞMA**……..	207
7.	**KAYNAKLAR**…….	217
	EKLER…….	235
	ÖZGEÇMİŞ…….	247

ÖZET

SULARDA BAZI TOKSİK METALLERİN BİYOSORPSİYON YÖNTEMİYLE UZAKLAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Mehmet Fırat BARAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2017

Günümüzde toksik metal kirliliği en önemli çevre sorunlarından biridir ve toksik metal kirliliğinden en çok etkilenen doğal sistemlerin başında sular gelmektedir. Toksik metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında genellikle kimyasal çöktürme, hiperfiltrasyon, iyon değiştirme, uçurma, elektrokimyasal uygulamalar gibi geleneksel metotlar kullanılmaktadır. Ancak bu metotlar sularda, özellikle düşük konsantrasyonlardaki metallerin gideriminde yeterince etkili değildir ve uygulamadaki yüksek maliyetleri ekonomik açıdan oldukça düşündürücüdür. Son yıllarda toksik metallerin gideriminde biyolojik orijinli bakteri, alg ve mantar gibi organizmaların biyosorbent olarak kullanıldığı biyosorpsiyon yöntemi sözü edilen problemler göz ününe alınınca geleneksel metotlara güçlü bir alternatif olmaktadır. Çünkü biyosorpsiyon yöntemi ile sulardaki toksik metaller, düşük bir maliyetle ve seçici bir şekilde ppb düzeyinde bile etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada biyosorbent olarak kullandığımız *Bacillus subtilis* ATCC 6051 ve *Bacillus licheniformis sp.*'nin iki ırkının Cd(II),Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) metal iyonlarını uzaklaştırma kabiliyeti bu metallerin sulu çözeltilerinde batch yöntemi kullanılarak değerlendirildi. Bu bağlamda optimum koşulları belirlemek için başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH, biyosorbent miktarı ve zamanın parametreleri incelendi. Kinetik çalışmalar deneysel çalışmada kullanılan metallerin biyosorpsiyonu için pseudo-second kinetik modeline daha uyumlu olduğunu gösterdi. Ayrıca farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri kullanılarak aktifleşme enerjisi hesaplandı. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyonun Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu görüldü ve bu veriler kullanılarak serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik fonksiyonlar hesaplandı. Kullanılan biyosorbentlerin sulu çözeltilerdeki yüksek verimliliği görüldükten sonra içme suyu, nehir suyu ve atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlardakitoksik metal iyonlarını giderme kabiliyetleri ICP-MS cihazında test edildi. Son yapılan çalışmada kullanılan biyosorbent-metal etkileşimleri FTIR spektroskopisiyle, biyosorbentlerin yüksek sıcaklıklardaki kullanılabilirliği de TGA-DTA analizleriyle test edildi.

Sonuç olarak gerçekleştirilen çalışmada kullanılan biyosorbentler; Cd(II),Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) metal iyonlarını etkili ve seçici bir şekilde sulu çözeltilerinden uzaklaştırılabildi. Üstelik bu biyosorbentler gerçek su numunelerine (içme suyu, nehir suyu ve atık sular) uygulandı ve düşük konsantrasyonlarda bile etkili bir toksik metal gideriminin olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Toksik metaller, Adsorbsiyon, *Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis,* Termodinamik parametreler, İzotermler.

ABSTRACT

THE REMOVING SOME TOXIC METALS FROM WATERS BY BIOSORPTION METHOD

Ph.D THESIS

Mehmet Firat BARAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF DICLE

2017

Recently, heavy metal pollution is one of the most important environmental problems and also waters are affected significantly from this pollution. For removing of the toxic metals from aqueous solutions, usually it is used traditional methods such as chemical precipitation, hyperfiltration, ion exchange, evaporation, electrochemical applications. But these methods are not effective enough especially for removing metal ions having low concentration in waters and their high cost of application are economically rather challenging. Nowadays, biosorption method, in which organisms such as bacteria, algae and fungi are used powerful alternative to traditional methods when mentioned problems are considered. Because becoming toxic metals in waters can be removed effectively with low cost and selectively even at ppb levels via using biosorption method.

In our study, the removal abilities of *Bacillus subtilis* ATCC 6051 and two wild type strains of *Bacillus licheniformis*for Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) ions was evaluatedin aqueous solutions of these metals with using batch method. In this context, in order to deterrmining optimum conditions, several parameters including initial concentration, temperature, pH, amount of biosorbent and time were investigated . Kinetics studies showed that biosorptions of these metal ions were more compatible with the pseudo-second kinetic model. In addition, activation energy was calculated with using rate constant at different temperatures. Once the adsorption isotherm energy was evaluated in Freundlich and Langmuir isotherm models, it was seen that the adsorption was compatible with Langmuir isotherm and thermodynamic functions such as free energy change (ΔG), enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) were calculated by using these data. Once high efficienty of these biosorbents was seen in aqueous solutions, the abilitiy of these biosorbents on removing mentioned metal ions that may present low concentrations in drinking water, riwer water and waste water also was tested with ICP-MS. Finally, while the interactions of biosorbent and metal ions was determined with using FTIR spectroscopy, the usability of biosorbents at high temperatures was tested by using TGA-DTA analyses.

In conclusion, biosorbents used in our study could remove efficiently and selectively metal ions: Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(II) from their aqueous solutions. Moreover, these biosorbents were also applied to water samples originated from natural systems (drinking water, river water and waste water) and it was seen that these biosorbents removed efficiently mentioned metal ions even at low concentrations

Key Words: Biosorbtion, Heavy metals, Adsorbtion, *Bacillus subtilis,Bacillus licheniformis,*Thermodynamicparameters, Isotherms

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 4.1.	AAS cihazının LOD ve LOQ değerleri.	46
Çizelge 4.2.	ICP-OES Cihazının LOD ve LOQ değerleri	46
Çizelge 4.3.	ICP-MS Cihazının LOD ve LOQ değerleri	47
Çizelge 5.1.	Farklı biyosorbentler üzerinde Cu(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri	61
Çizelge 5.2.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Cu (II)'ninbiyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	62
Çizelge 5.3.	Farklı sıcaklıklarda Flbiyosorbentinin üzerinde Cu(II)'ninbiyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	64
Çizelge 5.4.	Farklı sıcaklıklarda Fsbiyosorbentinin üzerinde Cu(II)'ninbiyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	66
Çizelge 5.5.	Farklı biyosorbentler üzerinde Cu (II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	68
Çizelge 5.6.	Farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	70
Çizelge 5.7.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	72
Çizelge 5.8.	Farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	73
Çizelge 5.9.	25^{o}C'de Cu(II) biyosorpsiyonunaadsorbent dozu etkisi	77
Çizelge 5.10.	Cu(II) için farklı biyosorbentlerin 25 ^{o}C'dekibiyosorbsiyonundapH etkisinin verileri	79
Çizelge 5.11.	Farklı biyosorbentler üzerinde Cd(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri	81
Çizelge 5.12.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	82
Çizelge 5.13.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	84
Çizelge 5.14.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	86
Çizelge 5.15.	Farklı biyosorbentler üzerinde Cd(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	88

Çizelge 5.16.	Farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	90
Çizelge 5.17.	B1, Fl ve Fsbiyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	92
Çizelge 5.18.	Farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	93
Çizelge 5.19.	25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi	97
Çizelge 5.20.	Cd(II) için farklı biyosorbentlerin 25 ^{o}C'deki etkisinin verileri	99
Çizelge 5.21.	Farklı biyosorbentler üzerinde Pb(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri	101
Çizelge 5.22.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Pb(II) 'ninbiyosorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	102
Çizelge 5.23.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Pb(II) 'nin biyosorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	104
Çizelge 5.24.	Farklı sıcaklıklarda Fsbiyosorbentinin üzerinde Pb(II) 'nin biyosorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	106
Çizelge 5.25.	Farklı biyosorbentler üzerinde Pb(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	108
Çizelge 5.26.	Farklı sıcaklıklarda Pb(II) 'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	110
Çizelge 5.27.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Pb(II))'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	112
Çizelge 5.28.	Farklı sıcaklıklarda Pb(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	113
Çizelge 5.29.	25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi	117
Çizelge 5.30.	Pb(II) için farklı biyosorbentlerin 25 ^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri	119
Çizelge 5.31.	Farklı biyosorbentler üzerinde Zn(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri	121
Çizelge 5.32.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Zn(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	122
Çizelge 5.33.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Zn(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	124

Çizelge 5.34.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Zn(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	126
Çizelge 5.35.	Farklı biyosorbentler üzerinde Zn(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	128
Çizelge 5.36.	Farklı sıcaklıklarda Zn(II))'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	130
Çizelge 5.37.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Zn(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	132
Çizelge 5.38.	Farklı sıcaklıklarda Zn(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	133
Çizelge 5.39.	25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi	137
Çizelge 5.40.	Zn(II) için farklı biyosorbentlerin 25^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri	139
Çizelge 5.41.	Farklı biyosorbentler üzerinde Ni(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri	141
Çizelge 5.42.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Ni(II) 'nin biyosorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	142
Çizelge 5.43.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Ni(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	144
Çizelge 5.44.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Ni(II) 'nin biyosorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	146
Çizelge 5.45.	Farklı biyosorbentler üzerinde Ni(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	148
Çizelge 5.46.	Farklı sıcaklıklarda Ni(II) 'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	150
Çizelge 5.47.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Ni(II) 'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	152
Çizelge 5.48.	Farklı sıcaklıklarda Ni(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	153
Çizelge 5.49.	25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi	157
Çizelge 5.50.	Ni(II) için farklı biyosorbentlerin 25^{o}C'deki biyosorpsiyonunda pH etkisinin verileri	159
Çizelge 5.51.	Farklı biyosorbentler üzerinde Fe(II) biyosorbsiyonuna ilişkin	161

	Freundlich ve Langmuir sabitleri	
Çizelge 5.52.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Fe(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	162
Çizelge 5.53.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Fe(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	164
Çizelge 5.54.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Fe(II) 'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri	166
Çizelge 5.55.	Farklı biyosorbentler üzerinde Fe(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri	168
Çizelge 5.56.	Farklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	170
Çizelge 5.57.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri	172
Çizelge 5.58.	Farklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri	173
Çizelge 5.59.	25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi	177
Çizelge 5.60.	Fe(II) için farklı biyosorbentlerin 25^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri	179
Çizelge 5.61.	B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin düşük konsantrasyonlardaki metallerin herbiri için ayrı ayrı biyosorbsiyonundan elde edilen denge konsantrasyonları ve yüzde kazanım verileri	181
Çizelge 5.62.	Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının B1 biyosorbentindeki mix metal karışımın biyosorbsiyon rekabeti verileri	182
Çizelge 5.63.	Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının F1 biyosorbentindeki mix metal karışımın biyosorbsiyon rekabeti verileri	183
Çizelge 5.64.	Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının Fs biyosorbentindeki mix metal karışımın biyosorbsiyon rekabeti verileri	184
Çizelge 5.65.	Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının B1 biyosorbentindeki girişim verileri	185
Çizelge 5.66.	B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin HCI ve HNO_3 ile desorpsiyonu	186
Çizelge 5.67.	B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin tekrar kullanılabilirliği	187

Çizelge 5.68.	Atık su ve içme suyu numunelerinin B1 biyosorbenti ile giderimi (Cu, Cd ve Pb)	189
Çizelge 5.69.	Atık su ve içme suyu numunelerinin B1 biyosorbenti ile giderimi (Ni, Zn ve Fe)	190
Çizelge 5.70.	B1 biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})	191
Çizelge 5.71.	Fl biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})	193
Çizelge 5.72.	Fs biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})	195
Çizelge 5.73.	Sertifikalı atık su CRM değerlerinin karşılaştırılması	196
Çizelge 5.74.	Biyosorbentlere ait termal analiz (TGA ve DTA) verileri	197
Çizelge 5.75.	B1 biyosorbentinin ve metal etkileştikten sonra EDAX verileri	206
Çizelge 6.1.	Bazı biyosorbentlerin metal uzaklaştırma kapasitelerinin karşılaştırılması	216

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.	Metal ile biyosorbent arasındaki etkileşim mekanizmaları	15
Şekil 2.2.	Bakteriyal biyosorbentlerde biyosorbsiyon mekanizmaları	18
Şekil 2.3.	Gliserol teikoikasitin yapısı	20
Şekil 2.4.	Bakteri hücre duvarında bulunan bazı fonksiyonel gruplar	23
Şekil 2.5.	Gram pozitif ve Gram negatif bakteri yüzeyi	24
Şekil 2.6.	Biyosorbsiyonda çalkalama (Batch) yönteminin şematik gösterimi	26
Şekil 2.7.	Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) temel bileşenleri	27
Şekil 2.8.	Indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon s(ICP-OES) cihazının temel bileşenleri	29
Şekil 2.9.	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) cihazının temel bileşenleri	30
Şekil 2.10.	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) temel bileşenleri	31
Şekil 5.1.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	63
Şekil 5.2.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	63
Şekil 5.3.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	63
Şekil 5.4.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	65
Şekil 5.5.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	65
Şekil 5.6.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	65
Şekil 5.7.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	67
Şekil 5.8.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	67
Şekil 5.9.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	67
Şekil 5.10.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için	69

	1/T-lnb çizimi	
Şekil 5.11.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	69
Şekil 5.12.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	69
Şekil 5.13.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	71
Şekil 5.14.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	71
Şekil 5.15.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	71
Şekil 5.16.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi	74
Şekil 5.17.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	74
Şekil 5.18.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebeçizimleri	74
Şekil 5.19.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	75
Şekil 5.20.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	75
Şekil 5.21.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	75
Şekil 5.22.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	76
Şekil 5.23.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	76
Şekil 5.24.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	76
Şekil 5.25.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	78
Şekil 5.26.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	78
Şekil 5.27.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	78

Şekil 5.28.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	80
Şekil 5.29.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	80
Şekil 5.30.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	80
Şekil 5.31.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	83
Şekil 5.32.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	83
Şekil 5.33.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	83
Şekil 5.34.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	85
Şekil 5.35.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	85
Şekil 5.36.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	85
Şekil 5.37.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	87
Şekil 5.38.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	87
Şekil 5.39.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	87
Şekil 5.40.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	89
Şekil 5.41.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbpsiyonu için 1/T-lnb çizimi	89
Şekil 5.42.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	89
Şekil 5.43.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	91
Şekil 5.44.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	91
Şekil 5.45.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	91
Şekil 5.46.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna	94

	zamanın etkisi	
Şekil 5.47.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	94
Şekil 5.48.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	94
Şekil 5.49.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	95
Şekil 5.50.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	95
Şekil 5.51.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	95
Şekil 5.52.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	96
Şekil 5.53.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	96
Şekil 5.54.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	96
Şekil 5.55.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	98
Şekil 5.6.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	98
Şekil 5.57.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	98
Şekil 5.58.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	100
Şekil 5.59.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	100
Şekil 5.60.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	100
Şekil 5.61.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	103
Şekil 5.62.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	103
Şekil 5.63.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	103
Şekil 5.64.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	105
Şekil 5.65.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon	105

	izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	
Şekil 5.66.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	105
Şekil 5.67.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	107
Şekil 5.68.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	107
Şekil 5. 69.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	107
Şekil 5.70.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	109
Şekil 5.71.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	109
Şekil 5.72.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	109
Şekil 5.73.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	111
Şekil 5.74.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	111
Şekil 5.75.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Pb(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	111
Şekil 5.76.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi	114
Şekil 5.77.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	114
Şekil 5. 78.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	114
Şekil 5.79.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	115
Şekil 5.80.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	115
Şekil 5.81.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	115
Şekil 5.82.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	116

Şekil 5.83.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	116
Şekil 5.84.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	116
Şekil 5.85.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	118
Şekil 5.86.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	118
Şekil 5.87.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	118
Şekil 5.88.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	120
Şekil 5.89.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	120
Şekil 5.90.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	120
Şekil 5.91.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	123
Şekil 5.92.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	123
Şekil 5.93.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	123
Şekil 5.94.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	125
Şekil 5.95.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	125
Şekil 5.96.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	125
Şekil 5.97.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	127
Şekil 5.98.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	127
Şekil 5.99.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	127
Şekil 5.100.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	129
Şekil 5.101.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-	129

	lnb çizimi	
Şekil 5.102.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	129
Şekil 5.103.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	131
Şekil 5.104.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	131
Şekil 5.105.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Zn(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	131
Şekil 5.106.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi	134
Şekil 5.107.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	134
Şekil 5.108.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	134
Şekil 5.109.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	135
Şekil 5.110.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	135
Şekil 5.111.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	135
Şekil 5.112.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	136
Şekil 5.113.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	136
Şekil 5.114.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	136
Şekil 5.115.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	138
Şekil 5.116.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	138
Şekil 5. 117.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	138
Şekil 5.118.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	140
Şekil 5.119.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	140

Şekil 5.120.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	140
Şekil 5.121.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	143
Şekil 5.122.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	143
Şekil 5.123.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	143
Şekil 5.124.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	145
Şekil 5.125.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	145
Şekil 5.126.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	145
Şekil 5.127.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	147
Şekil 5.128.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	147
Şekil 5.129.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	147
Şekil 5.130.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	149
Şekil 5.131.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	149
Şekil 5.132.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	149
Şekil 5.133.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	151
Şekil 5. 134.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	151
Şekil 5.135.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	151
Şekil 5.136.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi	154
Şekil 5.137.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	154

Şekil 5.138.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	154
Şekil 5.139.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	155
Şekil 5.140.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	155
Şekil 5.141.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	155
Şekil 5.142.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	156
Şekil 5.143.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	156
Şekil 5.144.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	156
Şekil 5.145.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	158
Şekil 5.146.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	158
Şekil 5.147.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	158
Şekil 5.148.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	160
Şekil 5.149.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	160
Şekil 5.150.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Ni(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	160
Şekil 5.151.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	163
Şekil 5.152.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	163
Şekil 5.153.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	163
Şekil 5.154.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	165
Şekil 5.155.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	165
Şekil 5.156.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	165

Şekil 5.157.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri	167
Şekil 5.158.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali	167
Şekil 5.159.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali	167
Şekil 5.160.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	169
Şekil 5.161.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbpsiyonu için 1/T-lnb çizimi	169
Şekil 5.162.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi	169
Şekil 5.163.	Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	171
Şekil 5.164.	Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	171
Şekil 5.165.	Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi	171
Şekil 5.166.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi	174
Şekil 5.167.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	174
Şekil 5.168.	B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	174
Şekil 5.169.	F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi	175
Şekil 5.170.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	175
Şekil 5.171.	Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorpsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	175
Şekil 5.172.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği	176
Şekil 5.173.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri	176
Şekil 5.174.	Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri	176

Şekil 5.175.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	178
Şekil 5.176.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	178
Şekil 5.177.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)	178
Şekil 5.178.	B1 biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	180
Şekil 5.179.	Fl biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	180
Şekil 5.180.	Fs biyosorbentinin 25^{o}C'de Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi	180
Şekil 5.181.	B1 biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları	191
Şekil 5.182.	Fl biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları	193
Şekil 5.183.	Fs biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları	195
Şekil 5.184.	B1 biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri	198
Şekil 5.185.	F1 biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri	199
Şekil 5.186.	Fs biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri	200
Şekil 5.187.	B1 biyosorbentine ait SEM grafiği	201
Şekil 5.188.	B1 biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B) SEM grafiği	201
Şekil 5.189.	Fl biyosorbentine ait SEM grafiği	202
Şekil 5.190.	Fl biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B) SEM grafiği	202
Şekil 5.191.	Fs biyosorbentinin ait SEM grafiği	203
Şekil 5.192.	Fs biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B) SEM grafiği	203
Şekil 5.193.	B1 biyosorbentinin EDAX diyagramı (A), B1-Pb ile etkileştikten sonraki EDAX diyagramı (B), B1-Fe ile etkileştikten sonraki EDAX diyagramı (C), B1-Cd ile etkileştikten sonraki SEM-EDAX diyagramı (D)	204

EKLER

Ek No		Sayfa
Ek 1.	B1 biyosorbentine ait (saf) FTIR spektrumu.	235
Ek 2.	B1 biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	235
Ek 3.	B1 biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	236
Ek 4.	B1 biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	236
Ek 5.	B1 biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	237
Ek 6.	B1 biyosorbenti ile Pb(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	237
Ek 7.	B1 biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	238
Ek 8.	F1 biyosorbentine ait (saf) FTIR spektrumu.	238
Ek 9.	F1 biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	239
Ek 10.	F1 biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	239
Ek 11.	F1 biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu	240
Ek 12.	F1 biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	240
Ek 13.	F1 biyosorbenti ile Pb(II)'ninadsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	241
Ek 14.	F1 biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	241
Ek 15.	Fs biyosorbentine ait (saf) FTIR spektrumu.	242
Ek 16.	Fs biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	242
Ek 17.	Fs biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	243
Ek 18.	Fs biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.	243

Ek 19. Fs biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu 244
Ek 20. Fs biyosorbenti ile Pb(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu. 244
Ek 21. Fs biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorbsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu. 245
Ek 22. Sertifikalı atık su (CRM) verileri. 245

KISALTMA ve SİMGELER

AAS	:Atomik absorpsiyon spektrotometresi
A_o	:Arhenius sabiti
b	:Langmuir sabiti
B1	:*Bacillus subtilis* ATCC 6051 bakterisi
^oC	:Santigrad derece sıcaklığı
C_o	:Başlangıç konsantrasyonu
C_e	:Denge konsantrasyonu
dak	:Dakika
DTA	:Diferansiyel taramalı kalorimetre
Ea	:Aktivasyon enerjisi
EDX	:Enerji dağılımlı X-ray
FT-IR	:Fourier transform ınfrared
FI	:*Bacillus licheniformissp*. bakterisi yabanıl ırk
Fs	:*Bacillus licheniformissp*. bakterisi yabanıl ırk
HCI	:Hidroklorik asit
HNO_3	:Nitrik asit
ICP-MS	:İndüktif eşleşmişplazma - kütle spektroskopisi
ICP-OES	:İndüktif eşleşmişplazma –optik emisyon spektroskopisi
J	:Joule
k	:Hız sabiti
kJ	: kilojoule
Kp_F	:Pseudo-First hız mertebe sabiti
Kps	:Pseudo-Second hız mertebe sabiti
L	:Litre
m	:kütle

mL	: Millilitre
n	:Freundlich Sabiti
ppb	:Part per bilion µg/L(Milyarda bir)
ppm	:Part per milion mg/L (Milyonda bir)
R^2	:Regresyon kararlılık indeksi
R	:İdeal gaz sabiti(8,314 J/molK)
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
T	:Mutlak sıcaklık (Kelvin)
TGA	:Termal gravimetrik analiz
V	:Hacim
ΔH^o	:Standart entalpi değişimi
ΔG^o	:Standartserbest enerji değişimi
ΔS^o	:Standartentropi değişimi

1. GİRİŞ

Dünya'da hızlı nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme, altyapı yetersizliği ve yeterli sayıda atık arıtım tesisinin olmayışı dünyada olduğu gibi ülkemizde de çevre kirliliğinin artmasına yol açmaktadır.

Dünyada yaklaşık %70 oranında bulunan su yeryüzündeki en değerli doğal kaynaklardan biridir. Dolayısıyla gelişmekte olan ülkeler son zamanlarda artan su kirliliğine karşı çeşitli önlemler almıştır. Su kirliliğini iki ana kategoriye ayırabiliriz. Doğrudan kirleticiler; rafineri, atık arıtma deşarzları ve sanayi endüstrisi. Dolaylı kirleticiler ise; asit yağmurları, topraktaki gübre ve yeraltı sularından kaynaklanır.

Günümüzde metaller; madencilik, metalurji, elektro kaplama, metal cilalama gibi birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Endüstriyel atıklarda metal iyonların varlığı pek istenmeyen bir durumdur. Belli çevresel şartlar altında metallerin toksik seviyede birikimi ekolojik anlamda çevreye zarar vermektedir.

Civa, kurşun, kadmiyum ve krom toksik olmasına rağmen bakır, nikel, kobalt ve çinko toksik değildir fakat bu metallerin fazla miktarda kullanımından çevre etkilenmektedir. Uranyum gibi radyoaktif metaller ise yüksek toksisite ve radyoaktiviteye sahip olduklarından küçük derişimleri bile ciddi boyutta çevreye tehdit oluşturmaktadırlar.

Gelişmekte olan ülkelerde, endüstriyel işlemler sonucu biriken kirleticilerle ilgili çok sıkı çevresel düzenlemeler yapılmaktadır. Bu nedenle fabrikalardan gelen kirtleticileri kabul edilebilir seviyelerdeki derişime düşürebilmek ve bu alan ile ilgili faaliyetleri geliştirebilmek için birçok teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak atık su iyileştirme faaliyetini seçmeden önce laboratuvar ve mühendislik boyutunun sistem dizaynından önce tamamlanması gerekir. Metalleri çevresel etkileri veya mikroorganizma etkileşimleri açısından çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Toksisitelerine göre metaller üç grup altında toplayabiliriz. Bunlar;

• Toksik metaller: civa, kurşun, kadmiyum, bakır ve krom'dur.

• Yüksek konsantrasyonu çevresel kaygı yaratan metaller: bakır, nikel, kobalt ve çinko'dur.

• Yüksek toksisite ve radyoaktif özelliğe sahip olanlar ise: uranyum vb.

Doğada metal kirliliğine yol açan çok sayıda uygulama alanı bulunmaktadır. Bu kirlilikte en önemli yere sahip olan endüstriyel alanlardır. Bunlar; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, suni gübreler, deterjanlar, madencilik, çöp fırınları, radyoaktif metallerin işlenmesi, metal ile kaplama işlemleri boyaların kullanımı, atık piller, pestisitler ve egsoz gazı vb. (Vijayaraghavan ve Yun 2008).

Su kirliliğini oluşturan en büyük etmenlerden biri detoksik metallerdir. Bu kirliliğe neden olan başlıca toksik mataller; Cr, Cu, Pb, Zn, As, Fe, Cd ve Hg'dır. Toksik metaller hem önemli, hem de en tehlikeli maddeler sınıfına girmektedir. Son yıllarda mevcut verilerden bakır, kadmiyum, kurşun, civa, nikel, alüminyum, çinko, uranyum, berilyum vb. gibi toksik metallerin insan sağlığına zararlı olduğu anlaşılmaktadır (Yıldız 2004).

Endüstriyel atıksular; toksik içeriği bakımından önemli bir kirletici olarak ya hiç arıtılmadan yada bir ön arıtımdan sonra kanalizasyon sistemine deşarj edilmektedir. Su ortamında bulunan ve belirli bir konsantrasyonu aşan her madde canlılar için zarar teşkil etmektedir. Bazı maddeler eser miktarda olsa dahi toksik etki göstermektedir. Bunlar; kadmiyum (Cd), kobalt (Co), nikel (Ni), krom (Cr), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As), kurşun (Pb), mangan (Mn), gümüş (Ag) ve selenyum (Se) gibi toksik metaller (Yıldız 2004).

Toksik metal içeren atıksular genellikle asidik sularda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirlidir. Demir-çelik ve metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan atıksular içerisindekiHg, Cr, Pb ve Cd besin zinciri ile girdikleri canlı bünyesinde kalıcı oldukları içincanlılarda fizyolojik birikimeyol açarlar. Bu birikim miktarının belirli sınır değer konsantrasyonlarını aşması durumunda canlıda toksik etkiler meydana getirir. Bunun sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılarınölümüne neden olur. Hatta bu tür su ürünleri ile beslenen insanların da olumsuz etkilere uğraması söz konusudur (Yıldız 2004).

Toksik metallerin sulu çözelti ve ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılan bazı geleneksel metotlar; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon(biyosorbsiyon), ters osmoz ve filtrasyon şeklinde sıralanabilir [(Hussein ve ark. 2004),(Liu ve ark. 2004)]. Bu geleneksel metotlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak uzaklaşmayabilir. Bunların dışında bu proseslerin; pahalı cihazlargerektirmesi ve enerji

ihtiyacının fazla olması, proses sonucunda toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturmasıgibi dezavantajlarıvardır (Hussein ve ark. 2004).

Yukarıda sıralananansebeplerden metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması üzerine değişik teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerin başında da biyosorbsiyonmetodudur. İçme suyu, nehir suyu ve atıksulardan toksik metallerin uzaklaştırılmasında biyolojik orjinli biyosorbentlerin kullanılmasıvar olan metotlara oranlaucuzve kolay elde edilebilmeleri alternatif bir metot oluşturmaktadır. Biyosorbsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki toksik metal konsantrasyonlarınıdüşük seviyelere indirgemekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomikbiyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler [(Bayramoğlu ve ark. 2005),(Stanley ve ark. 2005)]. Ayrıca bu metot ile çok düşük konsantrasyonlardaki sulardan bile toksik metalleri etkili bir biçimdeuzaklaştırabilmektedir(Tevari ve ark. 2005).

Biyosorbsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar gerektirmemesi ve birçok sistemle çok kolay bir biçimde birleştirilebilmesidir (Tevari ve ark. 2005).

Biyosorbsiyon yönteminde biyosorbent olarak genellikle; bakteri, alg, mantar, maya türleri gibi çok çeşitli türler kullanılabilir [(Kovacevic ve ark. 2005), (Nasernejat ve ark. 2005)]. Biyosorbsiyonyada biyoadsorpsiyon metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesine dayanmaktadır. Hücre yüzeyinde gerçekleşen giderim olayının mekanizması hücre metabolizmasından bağımsızdır. Bu prosesin giderim mekanizmaları metal ile hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşimlere dayanır (Kovacevic ve ark. 2005).

Biyosorbentlerin hücre duvarlarında genelliklepolisakkaritler, proteinler ve yağlardan meydana gelmektedir. Ayrıca metal iyonlarıyla bağ yapabilen; karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları biyosorbent üzerindeki bu gruplarla fiziksel etkileşimler (zayıf bağlar)veya kimyasal bağ yaparak hücre zarı üzerinde gerçekleşen iyon değişimi ile tutulabilirler (Göksungur ve ark. 2003).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Toksik Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten fazla olan metaller "toksik metal" olarak tanımlanır. Başka bir deyişle, canlı bünyesine yüksek konsantrasyonlarda girdiği zaman zararlı olan metallere, toksik metaller denir. Toksik metaller endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan ve bu işletmelerin atık deşarjları sonucunda çevredeki(su ve toprağa) yayılan toksik maddelerdir. Özellikle de yirminci yüzyılın ortasında endüstrinin gelişmesiyle ortayaçıkan ve giderek artan hava ve toksik metal kirliliği günümüzde bütün canlılar üzerinde büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Pb, Cr, Cd, Co, Ni, Cu, Zn, Hg ve Fe dahil olmak üzere 60'tan fazla metal bu grupta yer almaktadır. Yapıları gereği bu elementler yerkürede genellikle oksit, karbonat, sülfür ve silikat halinde stabil olarak bulunurlar (Özbek 2010).Zehirleyici özelliğe sahip toksik metaller değişik kaynaklardan çevreye yayılmakta ve günümüzde çevre kirliliğinin önemli sebeblerin başından gelmektedirler (Goyer 1991). Toksik metaller genellikle iki kategoriye ayrılmaktadırlar: değerli metaller ve radyonüklit metaller. Farklı endüstrilerden, belediyelerden gelen atık suların içerisinde bulunan metaller su ve toprak kirliliğinin temel sebeblerindendir. Zehirleyici özelliklerine rağmen toksik metaller taşıdıkları teknolojik önemden endüstride geniş ölçüde kullanılırlar. Toksik metal kirliliği içeren atık sular genellikle maden endüstrileri, metal endüstrileri ve sanayi kuruluşlarında kullanılırlar [(Volesky 1990), (Ting ve Lawson 1991), (Bishop 2002)].

Toksik metaller doğal veya insan kaynaklı olabilirler.

Doğal kaynaklı; magmatik kayalar, tortul kayaçlar, metamorfik kayalar, toprak oluşumu vs.

İnsan kaynaklı ise; tarımsal aktiviteler (gübreler, pestisitler, arıtma çamurları gibi), endüstriyel aktiviteler (madencilik, kömür ve petrol tüketimi), çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, kağıt sanayinde, gübre sanayi, cam üretimi
katı atık depo sahaları olarak gösterilebilir (Bradl 2005).

Toksik metallerin çevreye yayılmasına sebep olan en önemli endüstriyel faaliyetlerin başında mineral gübreler, kanalizasyon atıkları, madencilik, atıksular, kentsel atıklar, motorlu araçların egzoz gazları, petrokimya, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir(Özbek 2010). Yerkabuğunda doğal olarak bulunup, bozulamazlar ve yok

edilemezler. Vücudumuza gıdalar ve hava yoluyla az miktarda taşınırlar. İz elementler gibi bazı toksik metaller (bakır, selenyum, çinko gibi) insan vücudu için gereklidir. Ancak yüksek derişimlerde kontamine olmuş içme suyundan (kurşunlu borular) veyagıda zinciri yoluyla vücuda girdiğinde toksik olabilirler. Toksik metaller biyo birikime (zamanla biyolojik bir organizmada kimyasal bir konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla kıyaslandığında) eğilimli oldukları için tehlikelidirler. Toksik metallerin çoğunluğu genelde toksik özellik göstermektedir.

Toksik metallerin bazıları: Alüminyum, altın,antimon, arsenik, bakır, baryum, bizmut, civa, galyum, gümüş, kadmiyum, kalay, krom, kurşun, lantan, manganez, nikel, platin, talyum, zirkonyumdur (www.lenntech.com2008).

Toksik metallerin yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katından daha fazladır. Toksik metal kirliliği günümüzde su kirliliği açısından çok fazla önem teşkil etmektedir. 100 mg/L ‘in altında metal iyonları içeren atıksular için kullanılan metotlar yeterince etkili olmamakla birlikte yüksek maliyetlidir. Metal iyonlarının atık sulardan mikrobiyal yolla giderimi ise yüksek verimli bir metottur. Alg, fungus ve bakteri biyosorbsiyonu ise toksik metallerin giderilmesinde çok sık kullanılmaktadır (Kuber ve ark. 2008).

Toksik metaller, ekosistem ve canlılar üzerinde toksik etki yapmaktadır. Toksik metallerin biyolojik çevre üzerindeki toksik etkileri çok çeşitlidir ve onların kimyasal formları ile ilgilidir. Canlı organizmalar üzerinde yüksek etki gösteren bazı metaller, bakır, krom, kadmiyum, kurşun, kobalt, nikel ve vanadyumdur. Bazı toksik metaller (Fe, Cu, Zn gibi) canlı vücudu için zorunlu elementlerdendir fakat normal konsantrasyonlarının üstüne çıkıldığı zaman potansiyel toksik madde haline dönüşür (Theophılus Lagi 2008). Normal aktivitelerini sürdürebilmek için bütün canlılar ortamda bulunan toksik metallere ihtiyaç duyarlar. Cu, Fe, Mn, Cd, Mo, Si ve B bitki metabolizması için gerekli olan toksik metallerdir. Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Se ve I’da hayvanlar için gerekli olan toksik metallerdir (Özbek, 2010).

Canlıların toksik metaller ile teması başlıca üç yolla olabilir. Bunlardan birincisi; atmosferde bulunan toksik metallerin toprak ve suya atmosferik çökelim ile geçmesi durumudur (Sarı 2009).

İkincisi ise; içme suyu olarak ya da sulama suyu olarak kullanılan sularda bulunan toksik metallerdir (Sarı 2009).

Üçüncüsü ise;besin zincirinde biriken toksik metallerdir. Doğal ya da insan kaynaklı toksik metaller canlı vücuduna toksik metallerle kirlenmiş havanın solunmasıyla toksik metallerle kirlenmiş su ve besinlerin tüketilmesi ile girebilirler. Toksik metaller, uçucu veya partikül şeklinde atmosferde bulunabilir. Yıllık binlerce ton toksik metal atmosfere salınmaktadır. Dünya nüfusu ve endüstriyel faaliyetlerin hızlı artışıyla bu miktar da paralel olarak artmaktadır. Toprak ekosistemine, endüstriyel atık sularla ulaşan toksik metaller toprakta birikerek ve bu metallerin çözünürlüğü toprağın pH değerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Toksik metallerin topraktaki aktivitesi genellikle toprağın pH değeri ile ters orantılı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır (Sarı 2009).

2.1.1. Kurşun(Pb)

Kurşun; yıllardan beri birçok endüstriyel alanda çok sık kullanılan metallerin başından gelmektedir. Yumuşak, dövülebilir, işlenebilir ve beyaz renkli bir metaldir. Kurşunun yaygın olarak kullanılan başlıca bileşikleri galen (PbS), serüsit ($PbCO_3$) ve anglezittir ($PbSO_4$). Ayrıca hava ile teması esnasında zamanla parlaklığını kaybeder. Kurşun yer kabuğunda düşük miktarlarda bulunur fakat insan aktivitelerinin yoğun olduğu yerlerde yaygın olarak bulunur(Karaca 2008). Kurşunun kullanım alanları; fosil yakıtlar, madencilik, kablolarda, petrol, boru hatlarında, boya ve pestisitlerde, silah sanayinde, kurşun-asit bataryalarında, ve röntgen cihazlarında kullanılmaktadır. Hatta çoğu sanayi bakımından gelişmiş ülkelerde petrolden kaynaklanan çevresel kirliliği minimize etmek amacıyla benzindeki kurşunun yerine başka madde kullanmayı hedeflemektedirler. Kurşun insan sağlığına en çok zarar veren dört metalin dışında tutulur. İnsan vücuduna gıdalardan (% 65), sudan (% 20), ve havadan (% 15) girebilir. Meyveler, sebzeler, etler, tahıllar, deniz ürünleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir. Kurşun metalinin içme suyuna geçmesi boruların korozyona uğramasıyla oluşmaktadır. Hatta su biraz asidik ise bu olay daha hızlı gerçekleşmektedir(Karaca 2008). Bu sebepten dolayı ki genel su işleme sistemlerinde içme amaçlı olarak kullanılan sularda pH ayarlamalarına ihtiyaç duyulur. EPA ya göre içme suyundaki sınır değer 15 µg/L dir (www.aski.gov.tr).İnsan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez vevücutta hasara yol açar. Bunlar; hemoglobin biyosentezinde aksama ve kansızlık, kan

basıncında artış, böbreklerde hasar, kadınlarda düşük yapma, sinir sisteminde aksama, beyin hasarı, sperm hasarları ile erkeklik verimliliğinde azalma, çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalma, saldırganlık ve çocuklarda hiperaktiflik gibi bozukluklara yol açmaktadır. Bunun yanısara, gıdalardan kaynaklanan kurşun toksitesi çok az dercededir ve sadece çevresel kirlenmelerden meydana gelir (www.abvizyon.com).

2.1.2. Demir (Fe)

Demir(Fe) doğada diğer metallere göre nispeten yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmaz fakat element halindeki Fe yalnızca meteorların yapısında en fazla rastlanır. Buna rağmen bileşikleri doğada bol ve yaygındır. Doğada oksitleri, sülfürleri ve karbonatlı bileşikleri halinde bulunur. Doğal olarak toprakta bulunan Fe akarsular ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklarda kirletici kaynakları oluşturmaktadır. Doğada bulunan başlıca demir mineralleri, Hematit (Fe_2O_3), Limonit veya Geolit ($2Fe_2O_3.3H_2O$), Manyetit (Fe_3O_4) ve Siderittir ($FeCO_3$) (Sarıkaya ve ark. 1986). Demir, canlıların yaşam boyu temel ihtiyaçlarından biridir.Canlılarda;yaş, cinsiyet, beslenme ve sağlık durumuna göre farklı miktarlarda bulunmaktadır. Normal bir insanın vücudunda ortalama olarak 60-70 ppm kadar demir bulunur. Genel olarak, demir ihtiyacı 0-2 yaş döneminde, gelişme çağında ve kadınlarda gebelik dönemlerinde en yüksek düzeyde görülür(Sarıkaya ve ark. 1986).

Demirin eksikliği yada fazlalığı vücutta olumsuz etkilere yol açmaktadır. Demir eksikliğinden kaynaklanan en önemli hastalıklardan biri de kansızlıktır (anemi). Ayrıca yorgunluk, bitkinlik, dilde çatlama ve tırnak büyümesinde aksaklık gibi hastalıklar da görülmektedir. Demir fazlalığı sonucunda görülen en önemli hastalıklardan biri de karaciğer bozukluğudur. EPA ya göre içme suyundaki sınır değer 300 µg/L'dir (www.aski.gov.tr).

2.1.3. Nikel (Ni)

Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sert olanıdır. Yer yüzeyinde bol miktarda değildir; özellikle göktaşlarında saf halde bulunur. Çıkartıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık halde bulunur. Sağlamlığından ötürü çok kullanılır. Kimyasal etmenlerden ve hava değişimlerinden etkilenmez. Bu özelliği bakımından nikel, birçok alaşım türünün yapımında kullanılan bir elementtir. Nikelin içme sularındaki değeri;

WHO'ya göre içme suyundaki sınır değer 20 µg/L dir (www.aski.gov.tr).Bu alaşımların bazılarında yüksek miktarda nikel bulunur (ferronikel, Nikrom): bunlar az genleşir, yüksek ısılara karşı dayanıklı ve deniz suyundan etkilenmez. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayandırılır. Nikel-kromlu çelikler, hiç oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır. Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madeni parçalar nikelle kaplanır(Kartal ve ark. 2004).

Nikel yakıtların yanması, madencilik, rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi gibi farklı yollardan atmosfere yayılmaktadır. Bunların dışında da lağım çamuru karışmış topraklarda ve tütün ürünlerinde bulunmaktadır. Derideki etkileşim ise nikel içeren takıların kullanımında ortaya çıkmaktadır. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır (Kartal ve ark. 2004).

Ağız yoluyla alınan nikelin büyük bir kısmı vücut tarafından absorblanmadan dışkı yoluyla dışarıatılır, bir kısmı da akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir. Nikel organizmada RNA gibi moleküllere, sistin, metiyonin ve histidin gibi aminoasitlere, fosfolipidlere, asetil CoA ve sitrik asit gibi komponentlerle birleşebilir. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan Nikel, belli bir doz aşımında (0.18-5.0 ppm) zehirleyici olmaktadır (Kan ve ark.2015). Ni altın endüstrisinde mükemmel bir beyazlaştırıcıdır. Ayrıca bakır ile birlikte kullanıldığı zaman mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri bakımından iyi bir alaşım oluşturur. Kompakt nikel ve alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki Nikel ve onun kimyasal bileşiklerinin türevleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1(kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Rusya'da yapılan bir çalışmada Nikel rafinasyonunda çalışan işçilerinin mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkat çekmiştir (Vural 1993). Nikelin toksikolojik etkileri üç grupta incelenebilmektedir. Solunum sistemine etki, kanserojen etkive dermatolojik etkidir [(Habashi 1997); (Emre 2000)].

2.1.4. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum doğada klorid, oksit,sülfat ve sülfit formunda bulunabilen tadı ve kokusu olmayan bir metaldir (Laskey ve ark. 1984). İçme suyundaki sınır değeri EPA ya göre 5 µg/L dir (www.aski.gov.tr). Sigara içen biri ile içmeyenin kanları karşılaştırıldığında sigara içen kişinin kanında iki misliden fazla kadmiyum bulunduğu ortaya çıkmıştır. Zehirli atık depo alanlarından gerçekleşen sızıntılar ve taşmalar sonucunda suya, toprağa karışabilir. Kadmiyum toprak partiküllerine kuvvetli bir şekilde bağlanabilen bir metaldir. Bazı Cd bileşikleri suda çözünebilir fakat doğada parçalanmaz (Laskey 1991).İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; evsel atıklar, sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim faaliyetleri vs gibi. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi; kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, Kadmiyum içeren boyalar ve pillerden dolayıdır. Kadmiyum içeren sprey boyalarda da genelde kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2003). Bazı motorlu taşıt araçları tarafından kadmiyum içeren lastiklerin aşınması sonucu çevreye verilen emisyonlar ve dizel yağının kadmiyum içeren yakıt atıkları karayollarına 10 metreye kadar olan mesafede içerisinde bulunan toprakların kadmiyumla kontaminasyonuna yol açmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık sular yüksek miktarlarda metal bulundururlar. Bu suların arıtma işlemine tabi tutmaksızın akarsu, göl, baraj ve denizlere bırakılması sonucunda toksik metaller ekolojik dengeyi tehdit edilebir düzeye çıkmaktadır. Cd(II), Cu(II), Cr(II), Ni(II), Zn(II) ve Mn(II) gibi toksik metaller su ortamında eser miktarda bulunmalarına karşılık organizmadaki doğal seviyeleri ve birikimleri farklı çıkabilir[(Özbek ve ark. 1995),(Yarsan ve ark.2000)]. Kadmiyumun toksik etkisi sonucu; karaciğer, kalp ve damar rahatsızlıkları, prostat kanseri, böbrek fonksiyonlarındaki bozukluk, kemik hastalıkları, anemi ve tat alma duyusunun kaybolması gibi rahatsızlıklar meydana çıkabilmektedir (Yüzbaşı ve Sezgin 2002).

2.1.5. Bakır (Cu)

Çevredeki bakır kontaminasyonu kaynaklarının; araba mezarlıkları, soğutma suyu deşarjları, bakır içeren pestisitler, su dağıtım boruları, otomobil, kamyon, otobüs ve tır gibi araçların fren balataları, metal kaplama ve işleme endüstrisi, rafineriler, damlardaki çatı malzemeleri ve maden eritme işlemleri olduğu bilinmektedir (Fıalkowskıve Newman, 1998). Bakır aynı zamanda doğal olarak bitki ve hayvanlarda bulunan, insanlar ve diğer bütün canlılar için temel bir elementtir.EPA ya göre içme suyundaki sınır değer 1,3 mg/L dir (www.aski.gov.tr).Tarımsal yüzey akışkanlarından çözülebilir bakır bileşikleri, son derece zararlı olabilir. Bunlar sulu ekosistemlere girdiklerinde genellikle yaklaşık bir günde sudaki parçacıklara bağlanır ve bu şekilde ortam şartlarına bağlı olarak çevreye çok az zarar verir. Yüksek düzeylerde bakır içeren su; kusma, ishal, mide bulantısı ve kramplara yol açmaktadır. En fazla karaciger, böbrek, mide, akciger, barsak, kalp, beyin ve adrenal bezde birikim yapar. Cu farklı özelliklere sahip olmasından endüstride önemli bir rol oynar ve değişik alanlarda kullanılır. Bu özellikleri bakımından yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekebilme ve dövülebilme özelliği sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik-elektronik vb.)farklı amaçlarda kullanılmaktadır. İnsan beslenmesinde bakır bir esansiyel elementtir ve doğada yaygın olarak bulunmaktadır [(Yüzbaşı ve Sezgin 2002),(Kartal ve ark. 2004)].

2.1.6. Çinko (Zn)

Çinko(Zn) genelde otomotiv sanayisinde, gübre, cam, çimento, metal, petrol, plastik sentetik madde, çelik gibi endüstri alanlarında yaygın olarak bulunur(Boğa 2007). Çinko insanlar ve bitki formlarının yanı sıra hayvan yaşamları için de önemli yaşamsal faaliyetlerden için gerekli olan elementlerden biridir ve günlük dozu 10-20 mg'dır. Gelişme, deri bütünlüğü, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi, karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi farklı metabolik prosesler için gerekli olan bir metaldir. Çinko yetersizliğinde genelde gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişememesi, kol ve bacaklarda deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranış bozukluklarına neden olmaktadır (Kartal ve ark. 2004). Bakırın kontaminasyon ya da farklı yollardan alınan fazla miktardaki alımında çinko toksik etki oluşturmaktadır. Özellikle bağışıklık

sistemini ve serum lipidlerinin yapısını olumsuz yönde etkilemektedir.EPA ya göre içme suyundaki sınır değer 5 mg/L'dir (www.aski.gov.tr).

2.2. Toksik Metallerin Karakterleri

Toksiklik uzun süreler boyunca doğada var olmaktadır. Bazı toksik metaller civa örneğinde olduğu gibi az toksik özellik gösterirler ama doğada çok kaldığı zaman toksik özellik göstermektedir. Besin zincirine katılan toksik metaller en sonunda insanları etkilemektedir. Metaller sadece değerlilik ve tür olarak değişebilirler ve herhangi bir şekilde degrade edilemezler. Toksik metaller düşük konsantrasyonlarda toksik etki gösterirler (1-10 ppm). Bazı güçlü metal iyonları ise civa ve kadmiyum gibi 0.001-0.10 ppm gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilmekdir (Jianlong ve Can 2006).

2.3. Toksik Metal Gideriminde Kullanılan Yöntemler

2.3.1. İyon Değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirme prosesidir (Tchobanoglous ve Burton 1991).Bu proseste seyreltik çözeltilerden metal iyonları bir iyon değişim reçinesinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonlarla yer değiştirmesi işlemidir. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek maliyete sahip olması ve belirli iyonları kısmen uzaklaştırabilmesidir.

2.3.2. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanılarak filtre eden bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton 1991). Hiperfiltrasyon(Ters osmoz) osmotik basınçtan daha büyük bir basınçta yarı geçirgen bir zar ile toksik metallerin ortamdan ayrılması işlemidir. Bu yöntemin başlıca dezavantajı maliyetinin fazla olmasıdır.

2.3.3.Elektrodializ

Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik bileşenlerinin birbirinden ayrılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton 1991). Bu proseste, iyonik bileşikler (toksik metaller) yarı geçirgen iyon-seçici bir membran

kullanılarak ayrılır. İki elektrot arasına bir elektriksel potansiyelin uygulanması nispeten elektrotlara doğru anyon ve katyonların göç etmesine neden olur. Ancak bu yöntemin dezavantajı pahalı olmasıdır ve aynı zamanda proseste oluşan metal hidroksitleri membranı tıkaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Tchobanoglous ve Burton 1991).

2.3.4. Kimyasal çökelme

Bazı toksik metaller, farklı inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum, ya da demir tuzları gibi koagülantların eklenmesiyle yapılır (Tchobanoglous ve Burton 1991). Metallerin çöktürülmesi ise; şap, kireç, demir tuzlarıve diğer organik polimerler gibi çöktürücülerin ortama ilave edilmesi ile gerçekleştirilir. Kimyasal çökelmenin en belirgin dezavantajı ise proses sonunda üretilen toksik madde içeren çok miktarda çamur üretmesidir.

2.3.5.Adsorpsiyon

Gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon işlemi denir. Adsorbanın yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz. Sadece geçici bir fiziksel bir bağ meydana gelmektedir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol-dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetleri ile geçici bir süre için tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya birden fazla tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden oluştuğundan sistemin serbest entalpisinde azalma meydana gelir. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorplandıktan sonra iki boyutta hareket ederler. Bu durum moleküllerin daha düzenli hale gelmesine neden olur ve entropilerinin azalmasına yol açar.

Yani;

$\Delta G<0$ ve $\Delta S<0$ olacağından

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Denklemi gereğince adsorpsiyon entalpisi ΔH daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısıveren bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz

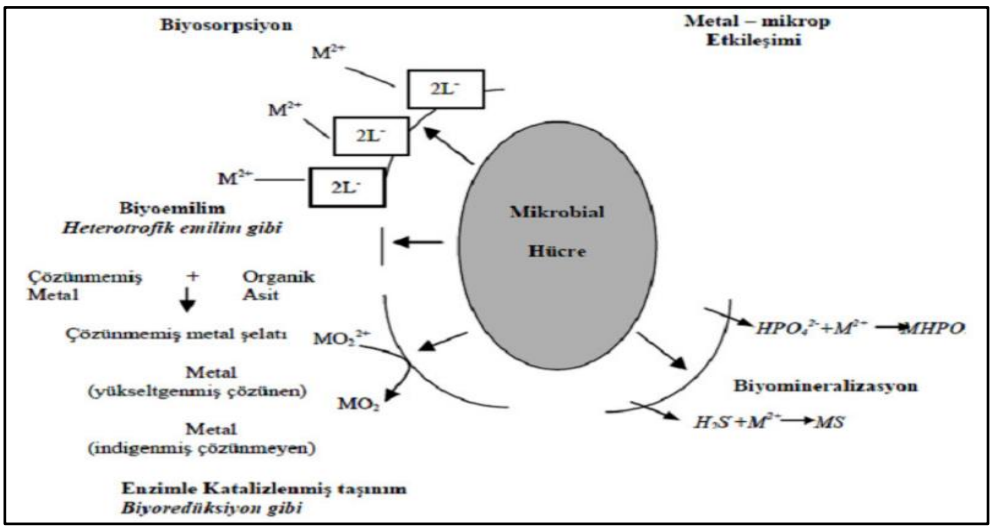
veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakın olduğundan ve genellikle bu ısı5 kcal/mol civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızıçok büyük olduğundan çok kısa sürede adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayınırlık çok yavaştır (Sarıkaya 1977). Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınırlığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi küçük ve büyük gözeneklerin geometrik yapısına bağlıdır.

Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır. Aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden dolayı kimyasal adsorpsiyon fakat yüksek sıcaklıklarda olabilir. Bir tabakalı olan bu adsorpsiyonun ısısı, kimyasal reaksiyon ısısına yakın ve genellikle 10-150 kcal/mol arasında değişmektedir (Sarıkaya 2000).

2.3.6.Biyosorbsiyon

Biyokütleler ile (Fungus, bakteri, alg vb. gibi) yapılan adsorpsiyon işlemine "biyosorbsiyon" işlemi denir. Bir diğer deyişle biyosorbsiyon işlemi ölü veya inaktif biyolojik materyaller tarafından toksit maddelerin belli ortamlardan uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Biyosorbsiyon, pek çok metabolizmadan bağımsız olarak çalışan işlemlerdir. Biyosorbsiyon tekniği genellikle su kirliliği gideriminde çok sık kullanılmaktadır (Vijayaraghavan ve Sang Yun 2008). Son yıllarda etkin, kolay üretilebilen ve maliyeti düşük adsorbent kullanımı için yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Tunalı ve ark. 2006). Bu araştırmaların içerisinde mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanımı bu alanda büyük ilgi görmektedir (Kapoor ve ark. 1999). Biyosorbentler organik yapılı maddeler olduklarından doğaya fazla zarar vermezler. Biyosorbsiyon yönteminin; ekonomik olması ve toksik metal içeriği çok düşük olan sulardan bile verimli bir biçimde metal giderebilme kapasitesinden dolayı çok avantajlı bir metottur. Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmektedir ve günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorbsiyon yöntemidir. Mikroorganizmalar adsorpsiyon için uygun olmaları, kolay elde edilebilir olmaları ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine

sahip olmalarından dolayı avantajlı bir duruma sahiptirler. Bu işlemler genellikle hücre duvarında gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1. Metal ile biyosorbent arasındaki etkileşim mekanizmaları (Lloyd 2002).

Bu olay kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma iyon değişimi, adsorpsiyon, mikro çökelme proseslerini içerebilir (şekil 2.1). Alg, mantar, bakteri ve mayalar gibi kolay elde edilebilir mikroorganizmaların, yüksek verimle seyreltik çözeltilerden toksik metalleri bağlayabildiklerini göstermişlerdir (Gadd 1990). Mantar ve alglerle yapılan biyosorbsiyon çalışmaları, onların doğada elde edilebilirliği ve fermentasyon endüstrisi gibi farklı proseslerin atığı veya ürünü olduğu için bakterilerden daha fazla ilgi çekmektedir (Kuyucuk ve Volesky 1988). Biyosorbsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro-çökelme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Biyosorbsiyon fizikokimyasal bir olay olduğu için tersinir bir reaksiyondur (Gadd 1990).

Biyosorbsiyon proseslerinde metal bağlayıcı olarak kullanılan çeşitli mikroorganizmalara biyosorbent materyal denir. Biyosorbsiyonda kullanılan biyosorbentler; karboksilik, fosfat ve amino grupları gibi belirli asidik grupları içeren değişik biyopolimerlerin bir araya gelmiş şeklidir. Bundan ötürü, biyosorbsiyon metal iyonlarının biyosorbent üzerindeki asidik kısımlara bağlanma reaksiyonları olarak açıklanabilir. Biyosorbentler güçlü metal bağlama kabiliyetlerinden dolayı; onları toksik

metallerle kirletilmiş çevreve atık suların iyileştirilmesi işleminde günümüzde çok sık kullanılır hale getirmiştir (Aydoğan 1999).

Bu amaçla kullanılan mikroorganizmalar genellikle; bakteriler, algler ve funguslardır. Metal adsorplamada bu organizmaların canlı hücrelerinden oluşan biyosorbentler kullanılabildiği gibi, ölü hücreler de kullanılabilmektedir. Biyosorbent materyaller canlı veya ölü hücreler şeklinde biyosorbsiyonda kullanılabilir. Bununla birlikte biyosorbent olarak ölü ve canlı hücrelerin herbirinin kendine göre kimi avantajları ve dezavantajları bulunabilmektedir. Örneğin mikroorganizmaların üreme spesifikliği, ortam şartlarının değişimi, metal iyonu konsantrasyonunun yüksek olması ve adsorpsiyon sonucu mikroorganizma üremesinin inhibisyonu gibi faktörler, canlı sistemlerle çalışmada ortaya çıkan önemli problemlerdendir (Aydoğan 1999). Biyosorbsiyon yöntemiyle atık sulardaki toksik metal iyonlarının adsorplanarak giderimi mümkün olduğu gibi, uranyum, toryum gibi radyoaktif elementlerin giderimi ve değerli metallerin işlendiği proseslerin atık sularına karışan altın, gümüş gibi metallerin geri kazanımıda mümkün kılmaktadır (Veglio ve Beolchini 1997). Öte yandan krom, kurşun, civa, bakır, çinko gibi toksik metallerin aşırısının yaşayan hücreler üzerinde toksik bir etkiye sahip olduklarıda bilinmektedir. Biyosorbsiyon kavramında, karboksil, hidroksil, sülfat, amino ve fosfat grupları içeren mikroorganizmaların biyosorbsiyon siteleri ile kovalent bağlanma, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi birkaç kimyasal proses meydana gelmektedir [(Vijayaraghavan ve Sang Yun 2008),(Fourest ve Volesky 1997)].

Ayrıca biyosorbent materyalin uygun yöntemlerle immobilize edildiği işlemlerde, biyosorbent materyaline bağlanan metal iyonlarının desorbe edilerek geri kazanımıda oldukça önemlidir. Bu yöntemle, biyokütlelerin adsorpsiyon özelliğini kaybetmeden, devam eden adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsünde tekrar tekrar kullanımı mümkün olmaktadır. Su ve atık sulardan toksik toksik metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütlelerin kullanılması var olan metotlara ve geleneksel adsorbentlere, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır. Biyosorbsiyonun etkili ve verimli olabilmesi için gerekli olan optimum koşulların (biyosorbent miktarı, pH, konsarasyon, sıcaklık vb.) belirlenmeside önemlidir (Veglio ve Beolchini 1997).

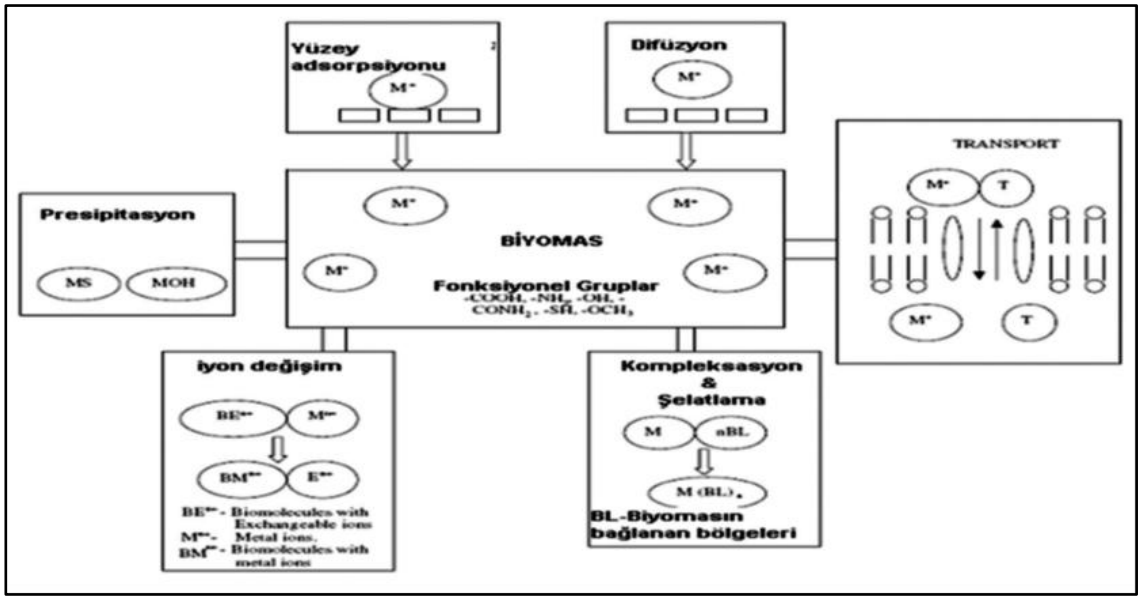
Dolayısıyla biyosorbsiyonda kullanılan biyosorbentler birtakım özelliklere sahip olmalıdır;

- Biyokütleler (biyosorbentler) kolay elde edilebilir olmalı (Eğer uygun bir laboratuar varsa, gerekli kimyasallar ve cihazlar olduktan sonra biyokütleleri üretmek oldukça kolaydır).
- Elde edilmesi kolay ve maliyeti düşük olmalı.
- Kullanılan biyokütleler tekrar yenilenerek değerlendirilebilir olmalı.
- İşlem sonunda kalan atıklar çevreye zarar vermemeli.
- Yöntemin uygulanabilir olması.
- Çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemeli ve birçok sisteme ekonomik bir şekilde entegre edilebilmelidir (Aslan ve ark. 2007).
- Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahip olmaları.

2.3.6.1. Biyosorbent Materyali

Belirli mikroorganizmaların metal iyonlarına karşı güçlü biyosorbent olması mikrobiyal hücrelerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bu tür biyosorbentler ölü ve metabolik olarak inaktif hücrelerdir. Bazı biyosorbentlerin biyosorbsiyon aralığı geniştir, bu tür biyosorbentler çoğunlukla toksik metalleri spesifik etkinlik olmadan bağlar ve biriktirirler, bazıları ise sadece belirli metallere karşı spesifik özellik gösterir. Biyokütlelerin yapısında metal ile etkileşime girebilecek birçok kimyasal grup bulunmaktadır. Bunlar arasında; kitinin asetamido grupları, yapısal polisakkaritler, nükleik asitlerin fosfat grupları, amino grupları, proteinlerin sülfidril ve karboksil grupları, polisakkaritlerde de hidroksil, karboksil ve sülfat grupları yer almaktadır.

Metal giderimi için kullanılan biyosorbentler arasında bakteriler, siyanobakteriler, funguslar, algler, endüstriyel ve tarımsal atıklar ile polisakkarit yapısındaki diğer maddeler bulunmaktadır. Biyosorbent olarak önemli bir yere sahip olan mikrofungus ve mayalar da tercih edilmektedir. Mikrofungal biyokütleler, çok iyi metal bağlama özelliği gösteren hücre duvarı yapısına sahip olduklarından biyosorbsiyon prosesinde avantajlı mikroorganizmalardır. Özellikle *Rhizopus, Aspergillus, Streptoverticillum* ve *Saccharomyces* biyosorbsiyonda oldukça etkili fungal cinslerdir (Gupta ve ark. 2002).



Şekil 2.2. Bakteriyal biyosorbentlerde biyosorbsiyon mekanizmaları (Sud ve ark. 2008)

-Algler

Algler doğada sucul habitatlar, tatlı su, deniz ve nemli topraklarda bulunurlar.Yüksek kapasitedeki absorbsiyonlarından dolayı ilgi çekmektedirler. Bununla birlikte algler diğer biyomateryallerle (bakteri ve mantar) mukayese edildiğinde sorpsiyon kapasitesi daha düşük görülmüştür(Romera ve ark. 2006).Bu canlıların yeryüzünde geniş yüzeylerde bulunabildiklerinden biyosorbsiyon işlemlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Biyosorbsiyon işlemlerinde metallerin uzaklaştırılmasında genelde şu alg türleri *chrysophyta, euglenophyta, pyrrhophyta, phaeophyta, rhodophyta, chlorophyta*gibi algler kullanılmaktadır (Madigan ve ark. (1997).

Algler pek çok polifoksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı katyonik ve anyonik metalkomplekslerinin bağlayıcısı için kullanılmaktadır. Bazı toksik metal iyonların adsorpsiyonunda çeşitli türler kullanılmıştır. Örneğin *Sargassum muticum* ve *Chlorella emersonii* Cd(II)'yi uzaklaştırmada (Jianlong ve ark.2009),*Ascophyllum sargassum* Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda, Ulva ağsı Cu (II) adsorpsiyonunda, Kahverengi deniz yabani otları ve *Ecklonia* türleri Cu(II), Cr(III) adsorpsiyonunda kullanıldığı görülmektedir (Vijayaraghavan ve ark. 2007).

-Mantar ve Mayalar

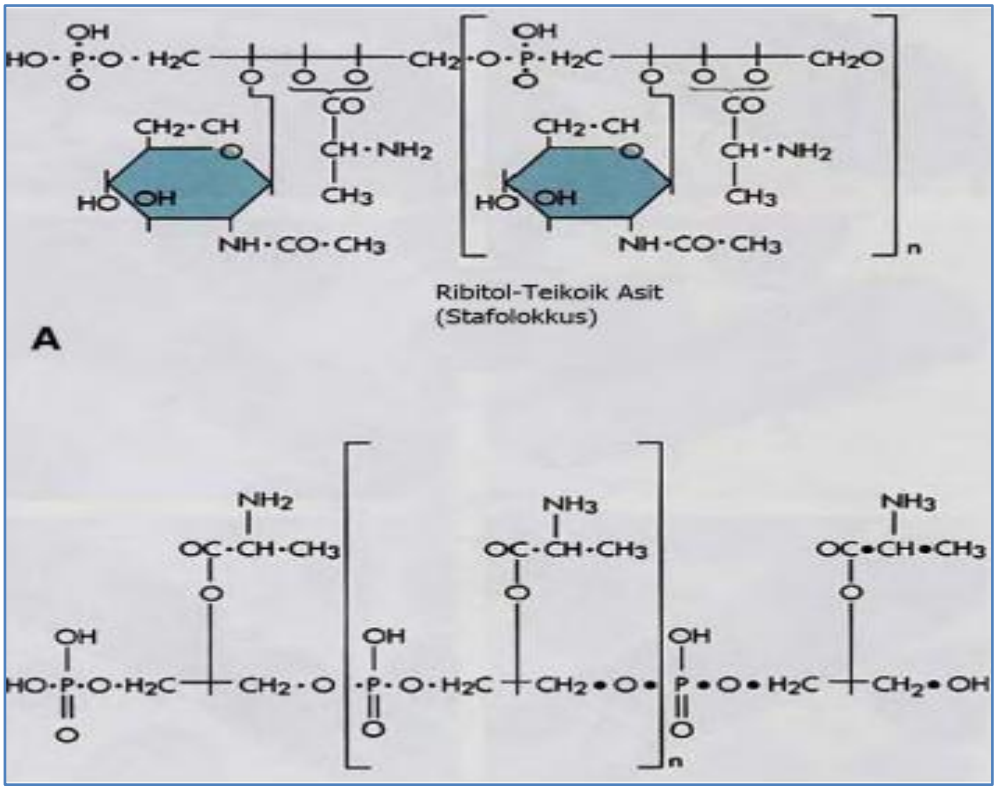
Biyosorbent olarak önemli bir yere sahip olan mikrofungus ve mayalar da tercih edilmektedir. Mikrofungal biyomaslar, çok iyi metal bağlama özelliği gösteren hücre duvarı yapısına sahip olduklarından biyosorbsiyon prosesinde avantajlı mikroorganizmalardır. Mantarların çoğu filamentous veya hifsel büyüme gösterirler. Fungal hücre duvarı iki tabakadan oluşur. Dışta glukan, mannan ya da galaktan gibi glikanların bir araya gelerek oluşturduğu kompleks bir tabaka yapısı varken, içte kitin ya da selüloz fibrillerinden oluşan kalın bir tabaka vardır (Talaro ve Talaro 2002).

Toksik metal biyosorbsiyonunda genellikle *Rhizopus, Aspergillus, Streptoverticillum* ve *Saccharomyces gibi* mantar türleri sıklıkla kullanılmaktır(Gupta ve ark. 2002)

Mayaların çoğunluğu metal iyonlarıyla biyosorbsiyon işleminde kullanılır. Maya biyokütleleri ile sulu çözeltilerden Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Th ve Zn gibi toksik metallerin gideriminde çok sık kullanılmaktadır. Genellikle toksik metal gideriminde en çok kullanılan maya cinsleri *Saccharomyces*, *Candida* ve *Pichia*'dir. Bu mayalar içerisinde metallere karşı seçici davranan cins ise *S.cerevisiae*'dir(Podgorskii ve ark.2004). Yapılan çalışmalarda *S.cerevisiae* biyosorbentinin toksik toksik metalleri, değerli metaller ve radyonükleid suları temizlemede çok sık kullanıldığı tespit edilmiştir (Wang ve Chen 2006).

-Bakteriler

Bakteriler basit morfolojik yapıya sahiptirler. Bakteriler çoğunlukla oval, çubuk ve spiral şeklindedirler. Gram boyama tekniğine göre, gram-pozitif bakteriler boyandıkları zaman mor renkli olurlar, ancak gram negatif bakteriler ise pembe ya da kırmızı renkli olurlar. Gram negatif bakterilerin yüzeyleri gram pozitiflere göre daha karmaşık bir yapıya sahiptir fakat kalın peptidoglikan yüzeylerden dolayı gram pozitif bakteri hücreleri gram negatif bakteri hücrelerinden daha dirençlidirler. Gram pozitif bakteri hücreleri 20-80nm kalınlığında pepdidoglikan tabakadan meydana gelmiştir. Ayrıca çok miktarda teokoik asit ve ribitol içerir.



Şekil 2.3. Gliserol teikoik asitin yapısı(http:micro.digital.proteus.com).

Gram (+) bakterilerde hücre duvarının % 40-90'ını peptidoglikan tabaka mukopeptid, glikopeptip, murein 'den oluşur. Bunlar hücre duvarının sağlam ve sert olmasını sağlar.Ayrıca hücre duvarlarında bulunan teikoik asit yalnızca Gram (+) mikroorganizmaların yüzeyinde sentezlenir. Teikoik asit, fosfat poliol polimerlerinden meydana gelir. Poliol zincirlerinde bulunan gruplardan fosfodiester bağlarıyla gliserol ya da ribitole bağlıdırlar. D-alanin, N-asetilglikozamin, N-asetilgalaktozamin ve glikozdur. Bunlar güçlü antijeniktir(şekil 2.3).

Bakteri ve siyanobakterilerin hücre duvarları temelde peptid zincirleri ile birlikte N-asetilglukozamin (NAG) ve N-asetilmuramik asit (NAM) disakkaritlerini içerenvpeptidoglikan tabakadan oluşur. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı ise gram pozitif bakterilere göre daha karmaşıktır ve 30-80 nm kalınlığındadır. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı 2-7 nm kalınlığında bir dış zarla çevrili olan 7-8 nm kalınlığındaki bir peptidoglikan tabakadan oluşur. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı, Gram pozitiflere nazaran daha ince olup, kuvvetli çapraz bağlara sahip değildir. Peptidoglikan tabaka plazma membranı ile dış membran arasında kalır (Prescott ve ark. 2002).

-BacillusCinsi

Bacillus, aerobik olarak gelişen ve dormant endospor oluşturan farklı bir bakteri cinsidir. *Bacillus anthracis* ve *bacillus subtilis* gibi *Bacillus* türleri, Alman biyologlar Ferdinand Cohn ve Robert Koch tarafından ilk defa sistematik bir şekilde tarif edilmiş bakteri türlerindendir (Cohn 1962, Koch 1962). *Bacillus* cinsi G+C oranı düşük gram pozitif bakterilerden oluşur (Kingdom Bacteria;Philum Firmicutes; Class Bacilli; Order Bacillales; Family Bacillaceae). En yakın ilişkili olduğu cinsler Listeria, Streptococcus ve Staphylococcus'tur [(Ciccarelli ve ark. 2006),(Wu ve ark. 2009),(Aygün 2012)]. Doğada her yerde bulunabilen *Bacillus* türleri tatlısu, tuzlusu, toprak ve hava gibi ortamların yanı sıra bitki ve hayvanlardan da izole edilebilir (Pignatelli ve ark. 2009). Fenotipik çeşitliliğe sahip *Bacillus* cinsinin üyeleri şaşırtıcıdır. Yüksek sıcaklık, aşırı tuzluluk, asidik şartlar gibi aşırı ortamlara uyum sağlayan türleri vardır (Holt 1986). Bazı türleri arsenik ya da selenyum gibi sıra dışı terminal elektron akseptörlerini kullanır (Switzer Blum ve ark.1998).

-Bacillus subtilis

Sporları doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Yaklaşık olarak 1,5-3 µm boy ve 0,5-0,8 µm eninde tek tek bulunur, bazen de zincirler oluşturan gram pozitif çomakçıklar şeklindedirler. Peritrih kirpikleri ile hareketli, kapsülsüz, sporlu ve subterminaldir (Bilgehan 2009).*Bacillussubtilis;*toprak, su, hava ve kaplıca suları gibi ortamlarda 20-50°C sıcaklıklarında yaşayabilen bir bakteri türüdür. Isıya dayanıklılığından dolayı doğada yaygın bir grup olmalarını sağlar. Ayrıca non-patojenik olması genetik çalışmaların bu bakteri üzerinde yürütülmesi için iyi bir nedendir[(Öner 1987),(Aygün 2012)].

-Bacillus licheniformis

Doğada hemen hemen her yerde bulunabilen *Bacillus licheniformis* genelde toprakta spor olarak bulunur. Aerobik solunum yapan diğer *Bacillus* üyelerinin aksine *Bacillus licheniformis* fakültatif anaerobik bir bakteri türüdür(Aygün 2012). Genelllikleçürükçül olan *B.licheniformis*çeşitli proteazlar ve kompleks polisakkaritleri parçalayabilen enzimleri üretebilmesiyle besin döngüsüne önemli katkı sağmaktadırlar. *B.licheniformis* türünün üyeleri denitrifikasyon yapabilme özelliğine

sahiptirler. Bununla birlikte genellikle spor (uyku) formunda bulunduklarından bakteriyel denitrifikasyona olan katkıları azdır (Alexander 1977). *Bacillus licheniformis*; fermentasyon endüstrisinde, biyoteknolojik öneme sahip amilaz, proteaz, antibiyotikler, çevre ve insan sağlığı açısından çok az risk oluşturan özel kimyasalların üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Tıp ve veterinerlikte yaygın olarak kullanılan '*Bacitracin'* adı verilen ilk antibiyotik peptidi *Bacillus licheniformis* kültüründen elde edilmiştir(He ve ark. 2006).

2.3.6.2. BiyosorbsiyonİÇin Metal Seçimi

Biyosorbsiyon çalışmalarındaki metal seçimi çalışma alanına göre değişmektedir. Bütün çalışma alanları dikkate alındığında seçilen metalleri dörtana grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

- toksik metaller,
- stratejik metaller,
- kıymetli metaller
- nüklit (izotop) metallerdir.

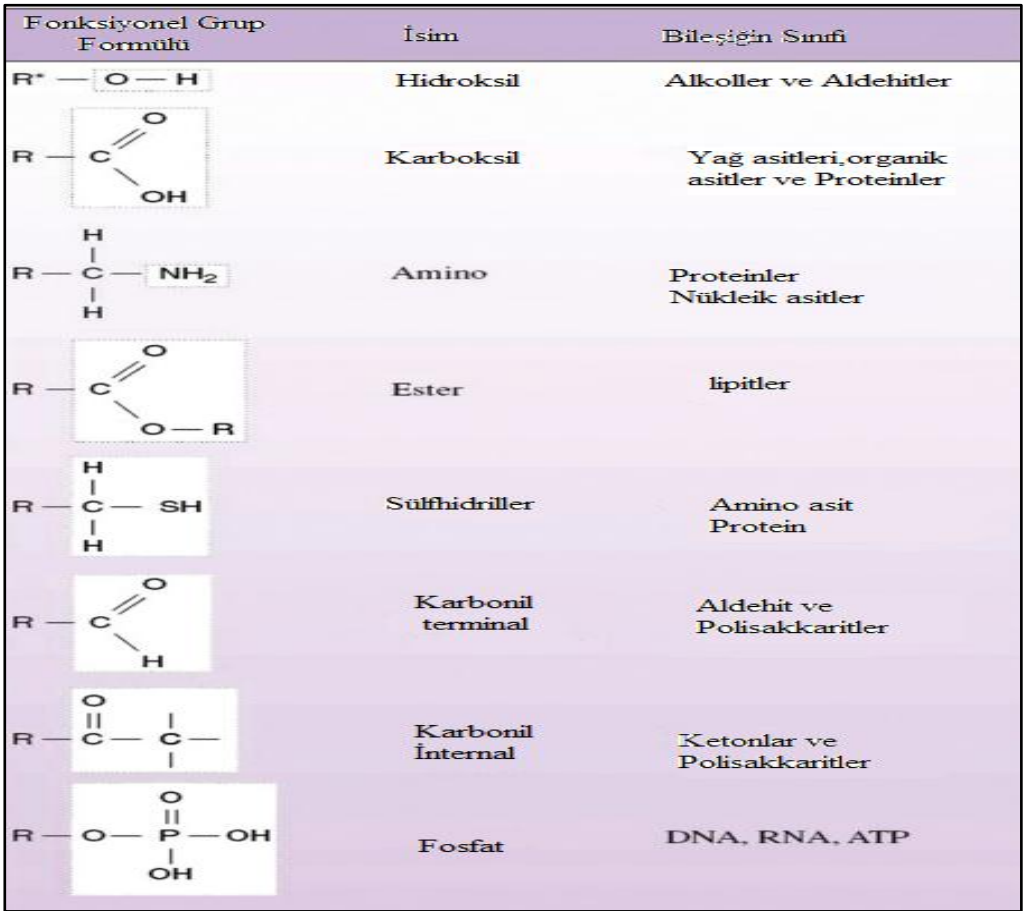
2.3.6.3.Biyosorbsiyon Mekanizmaları

Biyosorbsiyon mekanizmaları mikroorganizma yapılarının kompleks olmasından dolayı çeşitlilik göstermektedir. Bu mekanizmalar iki ana başlık altında toplamak mümkündür.

1. Hücre metabolizmasına dayalı biyosorbsiyon;
   - metabolizmaya bağlı
   - metabolizmaya bağlı olmayan
2. Metalin uzaklaştırıldığı bölgeye dayalı biyosorbsiyon;
   - ekstrasellüler (hücre dışı) akümülasyon / presipitasyon(Çöktürme)
   - hücre yüzeyi sorbsiyonu
   - intrasellüler (hücre içi) akümülasyon

Metal ve hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki fizikokimyasal etkileşim sırasında fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi ve kompleks oluşumu gerçekleşir ve buna hücre yüzeyinde sorbsiyon denir. Metabolizmadan bağımsız gerçekleşir. Mikrobiyal biyokütlelerin hücre duvarı büyük oranda polisakkarit, protein ve yağlar içerir, çok sayıda metal bağlama fonksiyonel grubuna sahiptirler. Bu gruplar;

karboksilik, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gruplarıdır. Bu fizikokimyasal metal biyosorbsiyonu, metabolizmadan bağımsızdır ve nispeten hızlıdır; algler 5-10 dakika içerisinde gerçekleşir ve metaller geri kazanılabilir (Veglio ve Beolcini 1997).

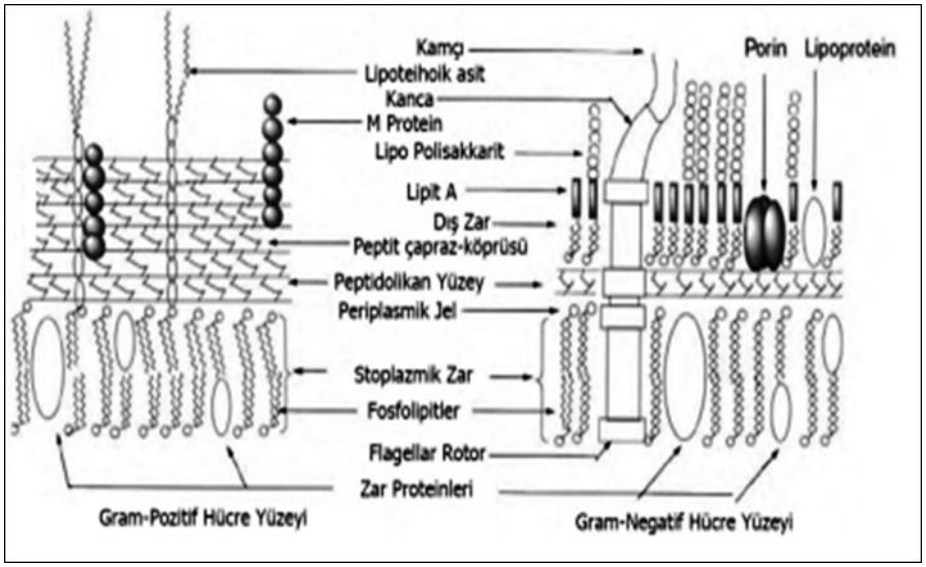


Şekil 2.4. Bakteri hücre duvarında bulunan bazı fonksiyonel gruplar (Tolaro ve Tolaro 2002).

Metal bağlama süreci iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak, hücre duvarında metal ve reaktif kimyasal gruplar arasında sitokiometrik etkileşimdir, ikincisi ise artan metal miktarlarının inorganik birikimidir. Bakteri hücre duvarı, metal iyonları ile temasta bulunan ilk bileşendir. Ölü veya inaktif hücre ile metal sorbsiyonunun tipi ekstrasellüler (hücre yüzeyi) olduğu için hücre duvarının kimyasal fonksiyonel grupları biyosorbsiyonda önemli rol oynamaktadır. Bakteri hücre duvarında bulunan bazı fonksiyonel gruplar şekil 2.4.'te görüldüğü üzere karboksil, fosfat, amin ve hidroksil gruplarıdır (Vijayaraghavan ve Yun2008).

Bakteri ve siyanobakterilerin hücre duvarları temelde peptid zincirleri ile birlikte N-asetilglukozamin (NAG) ve N-asetilmuramik asit (NAM) disakkaritlerini içeren peptidoglikan tabakadan oluşur. Gram pozitif bakterilerin hücre duvarı nispeten daha

kalın bir peptidoglikan tabakadan oluşur ve dış lipopolisakkarid tabakadan yoksundur ancak gram pozitif bakterilerde ayrıca lipotekoikasit yapısı da bulunur (Prescott ve ark. 2002). Gram negatif bakterilerin hücre duvarı, Gram pozitiflere nazaran daha ince olup, kuvvetli çapraz bağlara sahip değildir ve dış zar lipopolisakkarit (LPS), fosfolipid ve protein tabakalarından oluşmaktadır. Şekil 2.5'de Gram pozitif ve Gram negatif hücre yüzeyi şematize edilmektedir.



Şekil 2.5. Gram pozitif ve Gram negatif bakteri yüzeyi (Moat ve Foster 2002)

Peptidoglikan bakteri hücre duvarını oluşturan polimerin temel bileşenidir. Bu polimer N-asetil glukozamin ve N-asetil muramik asitin ardışık dizilişinden oluşur ve tabakalı bir yapı oluşturur. Bu tabakalı yapı peptidoglikan olarak adlandırılır. (Örneğin Cd(II)biyosorbsiyonu açısından gram pozitif ve gram negatif bakterileri karşılaştırılmış ve gram pozitif bakteri hücre duvarlarında bulunan glikoproteinlerin, LPS ve fosfolipidlerden daha fazla Cd(II) bağladığını göstermişler ayrıca her iki grubun da metal bağlama açısından farklı kapasitelere sahip olduklarını rapor etmişlerdir(Moat ve Foster 2002). Bakteri hücre duvarlarının yapısında sadece bu yapılar metal bağlama görevi yapmazlar bundan başka Gram pozitiflerde teikoik asit ve teikronik asitte metal bağlamada önemli rol oynamaktadır. *E. coli* dış zarında bulunan fosfolipid ve LPS'nin sahip olduğu fosforil grupları da metal katyonlarının bağlanabileceği muhtemel bölgeler arasında yer almaktadırlar (Gourdon ve ark. 1990).

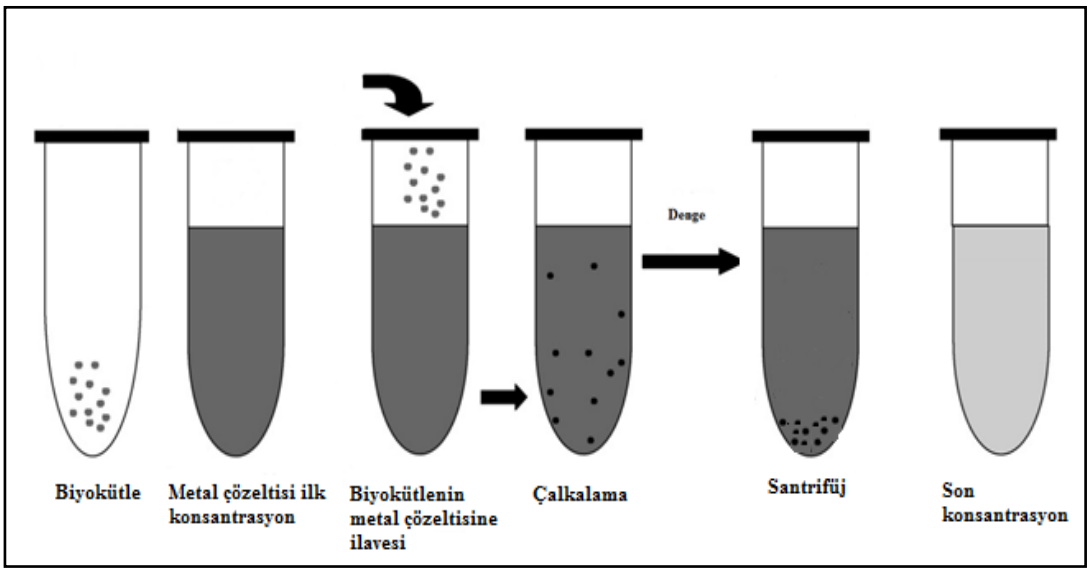
2.3.6.4. BiyosorbsiyonaEtki Eden Faktörler

Günümüz çalışmaları batch metodunda süreci etkileyen faktörler üzerine odaklanmıştır. Bu faktörler arasında; çözeltinin pH'ı, sıcaklık, iyonik kuvvet, biyosorbent dozu, biyosorbent boyutu, konsantrasyonu ve çalkalama hızı gibi faktörler yer almaktadır. Çözeltinin pH'ı biyosorbsiyonda önemli rol oynamaktadır. Yüksek çözelti pH'ında metal komplekslerinin çözünebilirliği çöktürmeye takiben azalır bu da işlemi komplike hale getirmektedir. Örneğin bakteriyel biyosorbent ile metal iyonlarının biyosorbsiyonu süresince iyon değişim mekanizması ile metal katyonlarının bağlanmasından sorumlu negatif yüklü karboksil gruplarından (pKa=3-5) dolayı biyosorbsiyon pH'ının 3-6 olması uygun bulunmuştur. Metal alımının pH'a bağlı olması, sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasında gerçekleşir. Düşük pH'ta H^+ iyonu konsantrasyonu fazla olacağından metal katyonundan ziyade hücre yüzeyine daha çok H^+ iyonu tutunacaktır. Hücre yüzeyleriyle metal arasındaki bu farklı kimyasal etkileşmeler sonucunda metal iyonları için çeşitli pH'larda farklı tutma kapasiteleri olabilmektedir. Çözelti kimyası bakteriyel yüzey kimyasını da etkilemektedir. pH arttıkça çözeltideki metal iyonlarınıda hidrolize uğratmaktadır.

Metal alımını etkileyen faktörlerden bir diğeri ise sıcaklıktır. Biyosorbsiyon 20-35^oC arasındaki değerlerden daha az etkilenmektedir. Yüksek sıcaklık, sıvının kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini artırdığı için biyosorbsiyonu da artırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda da biyosorbent fiziksel zarar görebilmektedir. Toksik metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı bir etki göstermektedir.

İyonik güç de biyosorbsiyon üzerinde etkili bir faktördür. Mesela klor gibi bazı inorganik iyonlar bazı metal iyonları ile kompleks oluşturarak biyosorbsiyon prosesine etki etmektedirler (Vijayaraghavan ve Yun.2008). Düşük biyosorbent dozları, yüksek biyosorbsiyon ürünlerini vermektedir. Biyokütle konsantrasyonundaki artış biyosorbentin yüzey alanının artmasına neden olduğu için genellikle biyosorplanacak çözeltinin miktarını da arttırmaktadır. Böylelikle bağlanma bölgelerinin sayısı da artmaktadır. Buna karşın biyosorbentin birim ağırlık başına sorbe edilen solüt miktarı,

biyosorbent miktarı ile azalmaktadır. Küçük boyutlu partiküller daha iyi sorpsiyon yapma yeteneğine sahip olduklarından, çok kısa sürede dengeye ulaşmaktadırlar. Yüksek çözelti konsantrasyonlarında biyosorbsiyon verimi daha iyi olmaktadır, düşük çözelti konsantrasyonun da ise ilk konsantrasyondan bağımsız olarak fraksiyonel sorpsiyon meydana gelmektedir. Bu nedenle biyosorbentin maksimum doygunluk potansiyelinin öncelikli olarak belirlenmesi gerekmektedir (Vijayaraghavan ve Yun. 2008).



Şekil 2. 6. Biyosorbsiyonda çalkalama(batch)yönteminin şematik gösterimi.

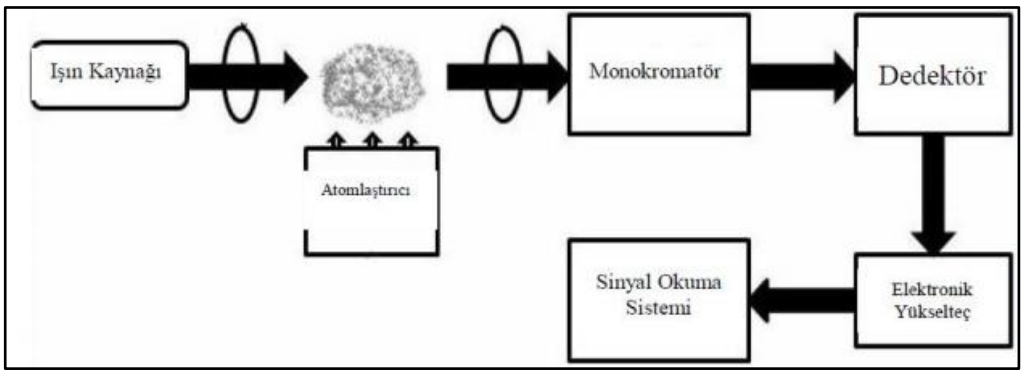
Ayrıca bu yöntemin zenginleştirme faktörü diğer yöntemlere göre daha yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Örnek hazırlama süresi daha kısa olup ve tutunan analit hızlı bir şekilde daha küçük bir hacme alınarak analiz edilebilir. Kısacası analiz süresi diğerlerine göre daha kısadır. Daha az reaktif harcandığı için maliyeti daha düşüktür. En önemlisi ise çevreye zarar vermemesidir. İşte bu nedenlerdendir ki katı-faz ekstraksiyon yöntemi diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir.

2.4. Biyosorbsiyon İşlemlerinde Yararlanılan Cihazlar

2.4.1.AtomikAbsorbsiyon Spektroskopisi

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Absorplanan elektromanyetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle UV görünür bölge spektroskopisi arasında temelde bir fark yoktur. Fark numune almada, spektrumların görünüşünde, kullanılan cihazlardadır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hâle, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis hâlinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir.

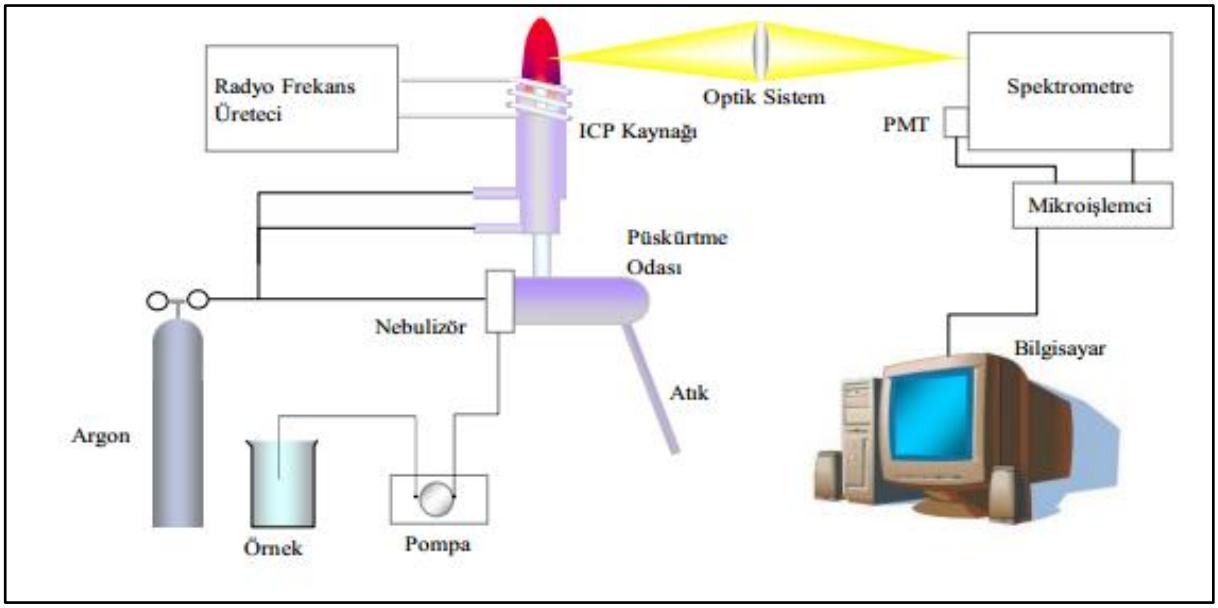
Atomik absorpsiyon spektroskopisinin esas olarak; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör, sinyal işleyicisi ve göstergedir.



Şekil 2.7. Atomik absorbsiyon spektroskopisinin (AAS) temel bileşenleri(www.shwebook.com).

2.4.2. İndüktif EşleşmişPlazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlasan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlasan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 K de sabit olarak tutulur. Stabil bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlar. Burada numune bir argon akışlı sisleştirici(nebulizer) içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar bir spray chamber vasıtasıyla plazmaya taşınır. Bunun sonucunda iyi bir atomlaşma olur. Elementlere has emisyon spektrumları dağıtıcı bir spektrometreden geçirilir ve ışığa duyarlı bir cihaz ile şiddetleri özgün dalga boylarında izlenir. Bu da bir bilgisayar sistemi tarafından işlenir ve kontrol edilir. ICP yani türkçesi ‘indüktif eşleşmiş plasma’ olan elementlerin tayininde kullanılan bir cihazdır. ICP yüksek düzeyde enerji söz konusudur ve Alev emisyon spektroskopisinde yapılamayan tayinler ICP ile kolaylıkla yapılabilir.Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanmaolayı ICP sisteminde yoktur. ICP kaynağı iyonlaşmışbir argon gazı akışı ile genellikle 27-40 MHz’lik bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilmektedir. Numunegenellikle sıvı fazda, aeresol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilen ICP-OES cihazında, aerosol tanecikleri plazmada sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir kaydediciyle değerlendirilerek analiz edilirler (Yener 2011).



Şekil 2.8. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenleri(Yener 2011).

2.4.3. İndüktif EşleşmişPlazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

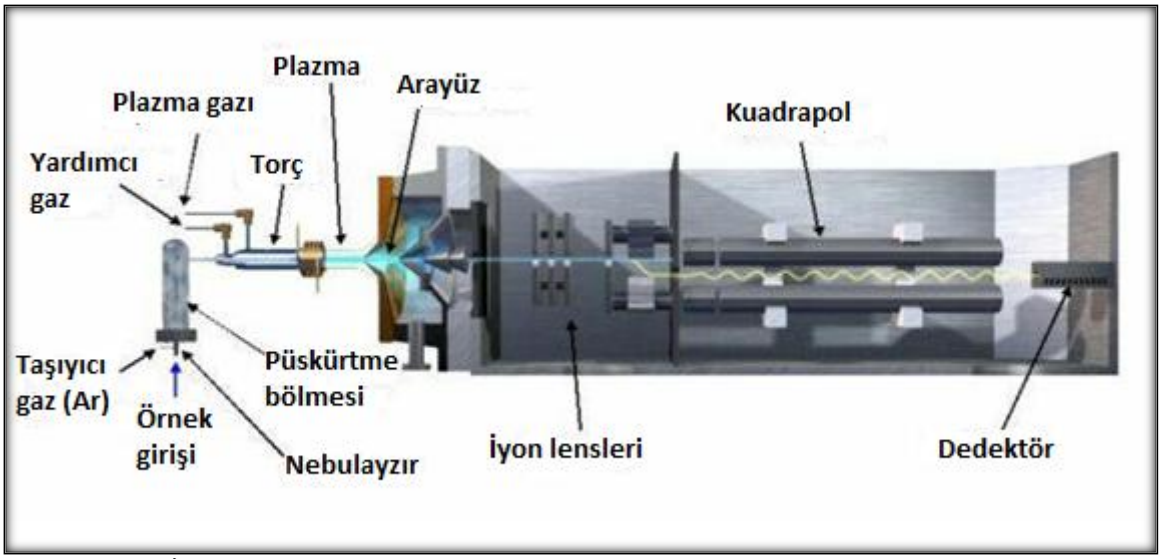
ICP-MS cihazının ICP-OES'ten en belirgin farkı kütle dedektörünün olması ve ppt düzeyde(İz elementler) analizler yapılabilmesidir. Analitik bir cihaz olarak ICP-MS iki üniteden oluşmaktadır: İndüktif eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS). Analiz edilmek istenen örnekteki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilir ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçülürler. ICP-MS'teki plazma optik emisyon spektrometresinde kullanılan Argon (Ar) plazması ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Argonun iyonlaşma enerjisinden (15.76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler.

Bir ICP-MS cihazında esas olarak şu bölümler bulunmaktadır (şekil 2.9.):

- Nebulayzır (sisleştirici),
- ICP,
- Aktarıcı konler (interface cones),
- İyon lensleri
- Kütle seçici (kütle dedektörü),
- Dedektör ve vakum sistemi.

ICP-MS direk olarak çözeltide iz element derişimlerinin belirlenmesinde uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L'nin (ppb ve daha düşük derişimler) altındadır. Çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

ICP-MS'in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır. Değişik örnek göndericilerle eşleştirildiğinde ICP-MS, sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır (Laserle aşındırma-Laser Ablation-ICP-MS). Ayrıca ICP-MS'e sıvı kromatografisi (LC), iyon kromatografisi (IC) ve gaz kromatografisi (GC) gibi kromotografik yöntemler de eklenerek elementlerin türleri oldukça hassas bir şekilde bulunmaktadır.



Şekil 2.9. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) cihazının temel bileşenleri(http:eecelabs.seas.wustl.edu).

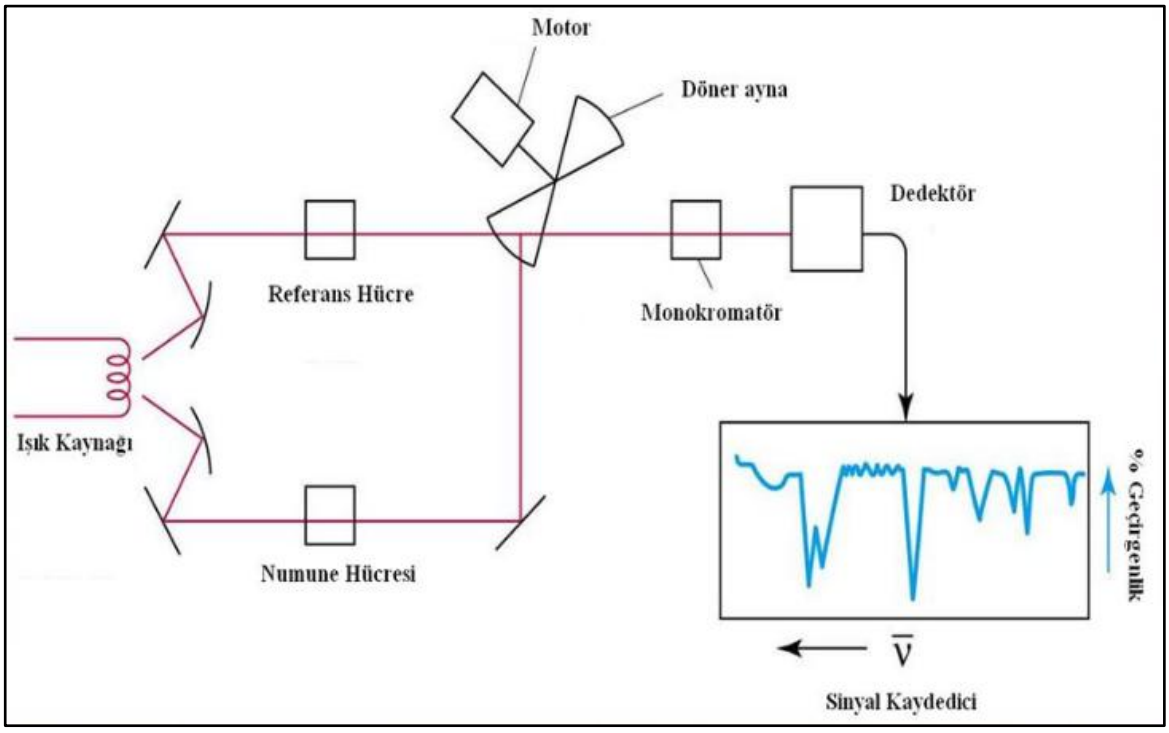
2.4.4.Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat,

fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir. Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğuma bandlarının görüldüğü 4000-1500 cm^{-1} bölgesine fonksiyonel grup bölgesi denir. 1500-400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) aittir. İki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için parmak izi bölgesi incelenir (Erdik 2008).

Bazı fonksiyonel grupların şiddetleri;

OH piki 3600-3400 cm^{-1}: **NH** piki, 3400-3200 cm^{-1} (şiddetli veya orta şiddette geniş pik) . Vinilik **C-H**, aromatik **C-H**, 3200-3000 cm^{-1}.**C=C, C=N** piki (Zayıf veya orta şiddette keskin pik), 1800-1650 cm^{-1}1650-1550 cm^{-1} de ve 1390-1300 cm^{-1} iki şiddetli soğurma $–NO_2$ grubunu varlığını gösterir.**C-O** piki, 1300-1000 cm^{-1} de orta şiddette görülür.**C≡N, C≡C** orta şiddette veya zayıf keskin pik ≅2200 cm^{-1}. Alifatik C-H, 3000-2800 cm^{-1}. **C=O** piki 1850-1600 de ortaya çıkar ve spektrumun çoğunlukla en şiddetli pikidir. Anhidritlerde ve çözelti halinde amitlerde iki pik görülür(Erdik 2008).



Şekil 2.10. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) temel bileşenleri(http:slideplayer.biz.tr).

3.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hasan ve ark.(2016)*Bacillus cereus*16 varyetesinden elde ettikleri biyosorbent ile Pb(II) ve Mn(II) metallerini adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Optimum koşullar belirlenerek maksimum adsorbsiyonu pH 7.0'de elde etmişlerdir. Bu çalışmada desorpsiyon işleminde sırasıyla Pb(II) %91,3ve Mn(II) % 88,2 geri kazanım elde etmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri verileri FTIR ve TEM analizleriyle de desteklemişlerdir.

Pepi ve ark.(2016) İtalya'nın Sarno Nehrinden izole ettikleri *Bacillus sp.* (Pb15) bakterisinin yüzeyini Pb(II) ile kaplayarak bazı toksik metallerin giderilmesinde kullanmışlardır. ICP-OES ile yaptıkları çalışmada sırasıyla Cd(II) ve Mn(II) % 31.02, %28.21olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada kullanılan biyokütlenin kendisini ve metal sorpsiyonundan sonra BET,FTIR ve TEM analizlerini yaparak çalışmalarını desteklemişlerdir.

Garcia ve ark.(2016) *Bacillus sp.*(C13 ve C18) izole ettikleri bakteri varyetesiyle Cd(II), Mn(II),Cr(II)ve Pb(II)metallerini atık sulardan uzaklaştırmada kullannmışlardır. Yaptıkları bu çalışmayı batch yöntemiyle pH 1.0 ve 7.0 arasında yirmi dört saatte maksimum adsorbsiyon kapasitelerinin sırasıyla Cd(II)>Cr(II)>Pb(II)>Mn(II)olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Langmuir izotermine uyduğunu ve kinetik-termodinamik olarak hesaplamalarını yapmışlardır.

Ren ve ark.(2015) *Bacillus sp.* PZ-1bakterisinden elde ettikleri biyosorbenti sulu çözeltilerden Pb(II) metalini uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Kullanılan bakterinin fiziksel ve biyokimyasalözellikleri aydınlatmışlardır.Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametler incelemişlerdir.Biyosorbsiyon veriminin 15 ^{o}C, pH 5.0'te %93.1 olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun yanısıra Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametrelerini de incelemişlerdir.Ayrıca FTIR, TEM ve X-RAY analizleri ile çalışma desteklenmiştir .

Kumar ve ark.(2009)*Bacillus brevis* bakterisini kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI), Ni (II) ve Zn (II) metallerini uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametler incelemişlerdir. Cr(VI) için; pH 2.0 ve 40^{o}C'ta adsorbsiyon veriminin

%76.24, Ni(II) için; pH 6.0 ve 40^{o}C'ta adsorbsiyon veriminin %75.21, Zn(II) için; pH 4.0 ve 32.5 ^{o}C'ta adsorbsiyon veriminin %71.60 olduğunu rapor etmişlerdir.

Limcharoensuk ve ark.(2015)çinko madeninden izole ettikleri *Tsukamurella paurometabola*A155,*Pseudomonas aeruginosa*B237, ve *Cupriavidus taiwanensis*E324türü bakterileri kullanılarak sulu çözeltilerde Cd(II) ve Zn(II) metallerini biyosorbsiyonprosesineuygulamışlardır. Maksimum sorpsiyon kapasitesinin*P.aeruginosa*B237 ve *T. paurometabola*A155 sırasıyla Cd(II) ve Zn(II) metalleri için %6.89 ve %16.75 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir.Bunun yanısıra Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametrelerini de incelemişlerdir.

Yao ve ark.(2016) *Bacillus sp.*bakterisinden izole ettikleri biyosorbenti Eu(III) ve U(VI) metallerini sulu çözeltilerden uzaklaştırmada kullanmışlardır.Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametleri incelemişlerdir. Optimum koşullar da pH 4.5, 298 K'de biyosorbsiyon verimi sırasıyla Eu(III) ve U(VI) 58.80 ve 90.91 mg/g bulmuşlardır. Bunun yanısıra çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametrelerini incelemişlerdir.

Desale ve ark.(2014) boksit madenindenizole ettikleri *Lysinibacillus sp.* baktesinden yola çıkarak Ni(II) metalini biyosorbsiyonda kullanmışlardır. Yaptıkları bu çalışmayı batch yöntemiyle pH 6.0 ve 180 dakikada maksimum adsorbsiyon tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametrelerini de incelemişlerdir.

Bai ve ark.(2014) toksik metal ile kirlenmiş topraktan izole edilen *Bacillus sp.* (DBM) bakterisini elde etmişlerdir ve Pb(II) uzaklaştırmada kullanmışlardır. Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Biyosorbsiyon veriminin 25 ^{o}C, pH 4.0'te %71.0 olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmanın desorpsiyon işlemi yapılarak geri kazanım yapılmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan biyosorbentin metal etkişem öncesi ve sonrası FTIR, TEM, BETve X-RAY analizleri yapılmıştır.

Huang ve ark.(2013) *Bacillus cereus*(RC-1) bakterisinden yola çıkarak canlı ve ölü biyokütlede biyosorbsiyon kapasitelerini çalışmışlardır.Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametleri incelemişlerdir.

Optimum koşullar sağlandıktan sonra canlı ve ölü biyokütlenin biyosorbsiyon kapasitelerinin sırasıyla 31.95ve 24.01 mg/golduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca çalışmanın langmuir izotermine uyduğunu ve FTIR, TEM, BETve X-RAY çalışmayı desteklemişlerdir.

Kim ve ark.(2015) *Bacillus catenulatus* JB-022varyetesinden elde ettikleri biyosorbenti atık sulardan bazik boya ve Cd(II) metal iyonlarının giderilmesinde kullanmışlardır. *Bacillus catenulatus* JB-022 biyosorbenti ile yapılan çalışmada bazik boya %58.1 ve Cd(II) % 66.0 gideriminin olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmanın Langmuir izotermine uyumlu olduğunu ve pseudo-second modele uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca FTIR ve X-RAY analizleri yapılarak biyosorbentin metal ve boya tutulumunu belirtmişlerdir.

Çolak ve ark.(2011) *B.cereus* ve *B.pumilus* bakterileri varyetesinikullanılarak sulu çözeltilerde Pb(II)'nin metal iyonu tutulumunu araştırmışlardır. Batch tekniği kullanılarak pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmada *B.cereus*ve *B.pumilus* bakterileri karşılaştırılarak sırasıyla metal tutulumununpH 6.0'da 22.1 mg/g ve 28.06 mg/g olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca çalışmanın langmuir izotermine uyduğunu ve kinetik çalışmalarında pseudo-second'a uyduğunu rapor etmişlerdir.

Masoumive ark.(2016) İran'ın kuzeydoğusundaki topraklardan izole edilen *Curtobacterium sp.* (FM01) bakteri varyetesini kullanarak sulu çözeltilerden Pb(II) ve Ni(II) metallerini uzaklaştırma işleminde kullanmışlardır. Batch tekniği kullanılarak pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, zaman ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Optimum koşullar da adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II)için; pH 5.0ve 20 dakikada 186.60 mg/g, Pb(II) için; pH 5.0ve 40 dakikada 140.99 mg/golduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmada kinetik verilerin pseudo-second mertebe hız denklemine uyduğunu ve Langmuir izotermine uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmada biyosorbentin yapısı FTIR ve TEM analizleri ile aydınlatılmıştır.

Tiradoveark.(2012)*Bacillus thioparans*(U3) bakterisi varyetesinden elde ettikleri biyosorbenti sulu çözeltilerde Cu(II) ve Pb(II) metal sorpsiyonunda kullanmışlardır. Yapılan çalışmada pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Cu(II) için; pH 4.0'te ve 60 dakikada % 46.7 Pb(II) için pH 6.0 ve 20 dakikada % 94.2 adsorpbsiyon verimi elde etmişlerdir. Yapılan

çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu ve kinetik verilerin pseudo-second modele uyduğunu belirtmişlerdir.

Dash ve Das (2015) tranjenik bir bakteri olan *Bacillus cereus*BW-03varyetesinden elde ettikleri biyosorbenti Hg(II)'nin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametleri incelemişlerdir. Optimum koşullar belirlendikten sonra pH 5.0'da, 7 günde ve oda koşullarında adsorpsiyon kapasitesinin %96.4-99 arasında olduğunu rapor etmişlerdir.Yapılan çalışmada bakteri yüzeyinde bulunan –SHve -COOH fonksiyonel grupları üzerinde gerçekleştiğini FTIR analizleriyle tespit etmişlerdir.

Liu ve ark.(2013) *Bacillus subtilis* bakteri varyetesinden elde ettikleri biyosorbenti çitosan ile muamele edilerek elde edilen kompoziti sulu çözeltilerden Cu(II) metal iyonunu uzaklaştırmada kullanmışlardır. Öncelikle pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent dozajı, zaman ve sıcaklık gibi parametleri incelemişlerdir. Optimum koşullar belirlenerek bütün çalışma pH 6.0'da yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin 100.70 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmada Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametreler çalışılarak ve pseudo-second'a uyduğunu, korelasyon değerinin de 0.999 olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark.(2011) *Bacillus cereus*HQ-1bakterisi kullanarak sulu çözeltilerden Ag(I) metalini uzaklaştırmada kullanmışlardır. Optimum koşulları belirlendikten sonra pH 4.0'te, 30^{o}C ve 24 saatte adsorpsiyon kapasitesinin %90 olduğunu rapor etmişlerdir. Kinetik parametreler çalışılarak pseudo-second'a uyduğunu göstermişlerdir. Ayrıca çalışmada kullanılan biyosorbentin metal etkileşimi öncesi ve sonrası SEM,FTIR ve X-RAY analizleri yapılmıştır.

Kulkarni ve ark.(2014) *Bacillus laterosporus* MTCC 1608 ırkından ürettikleri ölü biyokütleyi Cd (II) ve Ni (II) metallerinin pH, Konsantrasyon, biyokütle miktarı, zaman ve sıcaklık parametrelerini çalışmışlardır. Cd (II) ve Ni (II) sırasıyla % 85.47 ve % 44.45 verim elde ettiler. Ayrıca bu çalışmanın termodinamik parametrelerini çalışarak Cd(II) için; ΔH=5.45 ve Ni(II) için; ΔH=24.33kj/mol olarak hesaplamışlardır ve çalışmanın termodinamik-kinetik açıdan inceleyip verilerden de biyosorbsiyonun

endotermik olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada kullanılan biyosorbentin FTIR, TEM ve SEM analizlerini de yapmışlardır.

Sohbatzadeh ve ark.(2016) *Pseudomonas putida* bakteri varyetesiyle elde edilen biyorbenti chitosan taneleriyle birleştirerek yaptıkları kompoziti sulu çözeltilerden U(IV) uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Optimum koşullar belirlenerek pH, başlangıç konsantrasyonu, biyokütle miktarı ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Yapılan çalışmada biyosorbetin kapasitesinin 398-504 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmanın Langmuir izotermine uyumlu olduğu belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan biyosorbentin metal adsorbsiyonundan önce ve sonrası FTIR analizleri yapılmıştır.

Wang ve Chen (2007) *Saccharomyces cerevisiae* ile yaptıkları çalışmada Zn(II) metalini atık sularda uzaklaştırmaya çalışmışlardır. pH, konsantrasyon, biyosorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerine bakmışlardır. Optimum koşullar belirlenerek en iyi verimi pH 5.0-6.0 arasında çalışarak verim % 92.80 tespit etmişlerdir.

Joo ve ark.(2010) *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a (Gram negatif) ve *Bacillus cereus* AUMC B52 (Gram-pozitif) bakterilerini karşılaştırarak sulu çözeltilerden Zn(II) metal iyonlarının giderilmesini çalışmışlardır. Öncelikle pH, konsantrasyon, biyosorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerine bakmışlardır. Optimum koşullar 303 K, pH 6.0 ve 30 dakikada her iki bakteri karşılaştırılmıştır ve *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a (Gram negatif) bakterisinin *Bacillus cereus* AUMC B52 (Gram pozitif) bakterisine göre daha fazla adsorpsiyon yaptığını ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 83.3 ve 66.6 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu ve kinetik verilerin de pseudo-second'a uyduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca biyosorbentlerin sorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri incelenmiştir.

Welasques ve Dussan (2009). Kolombiya topraklarından izole edilen *Bacillus sphaericus* bakteri varyetesinden elde ettikleri ölü ve canlı biyokütleyi Hg(II), Co(II), Cr(III), As(III) ve Fe(II)gibi toksik metaller içeren çözeltilerde biyosorbenti kullanmışlardır. Yapılan çalışmada % 47 oranında uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmanın Langmuir izotermine uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Jın-Hua ve ark.(2007) doğal sularda izole ettikleri *Bacillus cereus*bakterivaryetesinden elde ettikleri biyosorbenti kullanarak Cu(II) ve Pb(II) metal

iyonlarını biyosorbsiyon yöntemi uygulaşmışlardır. Çalışmada Cu(II) metal iyonlarının, Pb(II) iyonlarına göre daha iyi absorlandığını göstermişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmanın Lagmuir izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir ve çalışmada kullanılan biyosorbentin FTIR spektroskopi analizleri yapılarak bağlanmanın belli fonksiyonel gruplar üzerinde olduğunugöstermişlerdir.

Anwar ve ark.(2010) aktif çamurdan izole ettikleri biyosorbentten yola çıkarak atık sularda bulunan Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) metallerini uzaklaştırma işleminde kullanmışlardır. Çalışmada aktif çamur biyosorbentindeki mikroorganizmaların metalleri uzaklaştırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada optimumpHetkisini inceleyerek sırasıyla Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) metalleri için 3.5, 4.0 ve 4.5 pH çalışmışlardır ve sırasıyla biyosorbsiyonun uzaklaştırma kapasitesilerinin % 59.3, 68.5 ve 86.5olduğunu göstermişlerdir.

Özdemir ve ark.(2013) termofilik bakteri olan *Geobacillus thermantarcticus* ve *Anoxybacillus amylolyticus*, varyetesinden elde ettikleri biyosorbentini kullanarak Cd(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) metalleri uzaklaştırmayaçalışmışlardır. Bu çalışmada *Geobacillus thermantarcticus* bakterisi kullanılarak yapılan çalışmanın(50 mg) ve 50 ml metal çözeltisi 60 dakikada en iyi verimi % 84.0 ile Cd(II) olduğunuelde etmişlerdir.Bu çalışmada,*Anoxybacillus amylolyticus*bakterisi kullanılarak(50 mg) ve 50 ml metal çözeltisi 60 dakikada en iyi verimi % 74 ile Cd(II) en iyi absorpsiyonu elde etmişlerdir ve her iki bakteriyi karşılaştırmışlardır.

Owes ve ark.(2013) *Bacillus thuringiensis* OSM29 bakterisini karakterize ederek (16S rRNA) çoğalttıkları biyokütleyiCd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(II) ve Pb(II)gibi toksik metal tutma kapasitesine bakmışlardır. Çalışma da pH ,konsantrasyon, biyokütle miktarı ve sıcaklık parametrelerine batch tekniğiyle bakmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada Ni(II) %94, Cu(II)%91.88 , Pb(II) %90.6, Cr(III) %89.3 ve Cd(II) %87.6 verim elde ettiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

Demiroğlu (2010) *Bacillus sp*. türü mikroorganizmadan yola çıkarak sulu çözeltiden Ni(II) metali iyonlarını uzaklaştırmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç derişimi, sıcaklık, pH, biyosorbent miktarı ve zamanın parametreleri incelendi.Maksimum adsorbsiyon miktarının 45^{o}C'de 8.50 mg/g olduğu en tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verilerilerinin Langmuir izoterm modelineuydumlu olduğunu ve kinetik verilerin de pseudo-second mertebeye uyumlu olduğu rapor

edilmiştir.Bu veriler yardımıyla serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Fang ve ark.(2014) Gram pozitif *Bacillus sp*.bakteri varyetesinden yola çıkarak Cu(II) metalini uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada pH, konsantrasyon, biyokütle miktarı ve sıcaklık parametrelerine bakmışlardır.Termodinamik çalışmaları yaparak ΔH=54.28–66.43 kJ/mol arasında değer çıkarak endotermik bir çalışma olduğunu göstermişlerdir.Ayrıca Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermişlerdir.

Ramzy ve ark.(2011) *Ulva fasciata, Sargassumsp.* türü deniz alglerini Pb(II) ve Cd(II) biyosorbsiyonunda kullanmışlardır. Optimum pH belirleyerek sırasıyla Pb(II) (5.5) ve Cd(II) (4.0)'da en iyi adsorpsiyonun % 95.0 oranında kurşun metalinin ve % 63.0 oranında da kadmiyum metalinin tuttuğunu tespit etmişlerdir.

Williams ve ark.(2012) halofilik bakteri varyetelerinden yola çıkarak (*Halobacterium saccharovorum, Hb. Salinarium ve Natronobacterium gregoryi*) Cd(II), As(III) ve Zn(II) gibi toksik metalleri çalışmışlardar ve en iyi sonucu % 69.0 ile Zn(II), %39.8 ile Cd(II) ve %36.0 ile de As(III) oranında uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Bunun yanısıra deneysel çalışmalarda kullanılan biyosorbentlerin FTIR analizleriniyapmışlardır.

Shokoohi ve ark. (2009) aktif çamur ile yaptıkları çalışmada Fe(II) metalini sulu çözeltilerde uzaklaştırmada kullanmışlardır. Çalışmada pH , konsantrasyon, biyosorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerine batch tekniğiyle bakmışlardır. Yapılan çalışmada biyosorbentin maksimum %56-70' e kadar adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca çalışmanın Freundlich izotermine uyumlu olduğunu göstermişlerdir.

Guo ve ark. (2016) *Bacillus sp*. bakterisinden yola çıkarak Sr(II) metal iyonlarını sulu çözeltilerden biyosorbsiyon yöntemiyle uzaklaştırmışlardır. Çalışmada pH, konsantrasyon, biyokütle miktarı ve sıcaklık parametrelerine batch tekniğiyle bakmışlardır. Optimum koşullarda pH 5.0 ve 293K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini 49.75 mg/g olduğunu göstermişlerdir.Ayrıca çalışmanın Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik ve termodinamik parametrelerini ve pseudo-secondhız denklemine uyumlu olduğunu göstermişlerdir.

Padmavathy (2008) ekmek mayası üzerine yaptığı bu çalışmada nikel(II) iyonlarının biyosorbsiyonunu farklı derişimlerde çalışarak sıcaklığın etkisini incelemiştir. Sonuçta biyosorbsiyonun sıcaklıkla azaldığını ve bu etkinin daha düşük konsantrasyonlarda daha iyisonuçlar vereceğini belirlemişlerdir. Yapılan kinetik çalışmalarda ise biyosorbsiyonun ikinci derece kinetiğe uyumlu olduğu ve biyosorbsiyonun ekzotermik karaktere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Fan ve ark. (2008) *Penicillium simplicissimum* biyosorbenti üzerine yaptıkları çalışmada kadmiyum, çinko ve kurşunun biyosorbsiyonunu incelemişler. Bu çalışmada biyosorbsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Bütün metal iyonları için Dubinin-Radushkevich izoterminden hesaplanan serbest enerji (ΔG) değerlerinden biyosorbsiyon prosesinin kimyasal iyon değişimi mekanizmasına uyduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik hesaplamalarında pseudo-second derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Bütün metal iyonlarıiçin hesaplanan termodinamik parametreler biyosorbsiyonun endotermik ve (ΔG) değerinden biyosorbsiyon prosesinin kendiliğinden oluştuğunu rapor etmişlerdir.

Li ve ark.(2008) lif kabağı süngerinden izole ettikleri *penicillium simplicissimum* bakterisini sulu ortamlarda Pb(II) veCu(II) metallerinin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Konsantrasyon, pH, sıcaklık ve biyosorbent miktarı parametrelerini batch tekniğiyle çalışmışlardır. Bu çalışmayı Pb(II) %91.08 veCu(II) %89.7 oranında uzaklaştırdığını tespit etmilşerdir. Ayrıca çalışmanın termodinamik parametrelerini çalışarak Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermişlerdir.

Şahan (2008) *Trametes versicolor* mantarından elde ettikleri biyosorbentikullanarakatık sularda bulunan bazıtoksik metallerin biyosorbsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasıve biyosorbsiyon koşullarının optimizasyonunu incelemişlerdir. Sonuç olarakta Cu(II) için optimum koşullar; pH 5.5, sıcaklık 20^{o}C ve başlangıç konsantrasyonu 60.98 mg/L; Zn(II) için optimum koşullar ise pH 5.74, sıcaklık 23^{o}C ve başlangıç konsantrasyonu 61.32 mg/L olarak belirtmiştir.Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının biyosorbsiyonu için aktivasyon enerjisi ve bazıtermodinamik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik çalışmaların pseudo-second mertebe hız denklemine uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan biyosorbentin yüzey özelliklerini ve kimyasal yapısını aydınlatmak için de FTIR, SEM ve BET yüzey alanı analizleri yapılarak sonuçlar rapor edilmiştir.

İleri ve ark. (1994) İngiltere'nin Manchester şehrinden alınan atık su ile ölü *R.arrhizus* baktesisinden elde ettikleri biyosorbenti kullanalarak yapılan deneysel çalışmalarda biyosorbsiyon metodunun endüstriye uygulanabilirliği ve bakır iyonunun kompleks bir çözeltiden uzaklaştırılabilme performansı incelenmiştir. Bakırın endüstri atıksuyundan, düşük konsantrasyonlu olmasına rağmen veriminin yüksek olduğunu görmüşlerdir. Biyosorbsiyon kapasitelerinin sırasıyla tutulmuş ölü hücreler için; 23.4 mg Cu(II)/g kuru ağırlık ve serbest ölü hücreler içinde; 33.8mg Cu(II)/g kuru ağırlık olduğu tespit edilmiştir. Toksik metal giderimini ise; %65-93 arasında elde etmişlerdir.

Ting ve ark.(1991) bazı metal iyonlarını mix karışımlarıyla ilgili yaptıkları çalışmada ışıklı ve ışıksız ortamda *C. Vulgari s*biyokütlesi ile Cd(II) ve Zn(II) metal iyonlarının, metabolizmaya bağlı ve yarışmalı adsorbsiyon giderimini araştırmışlardır. CdII) gideriminin, Zn (II)'den daha fazla absorbe edildiğini tespit etmişlerdir.

Sağve Kutsal (2000) yaptıkları çalışmada *Zoogloea ramigera*ve *Rhizopus arrihizus* üzerine Cr(VI), Pb(II), Cu(II),Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının biyosorbsiyonunu, pH, sıcaklık ve metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar tarafından termodinamik parametreler araştırılmışve sonuçların Langmiur Modeli'ne uyduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonunda aktivasyon enerjileri de hesaplamışlardır.Çalışmanın FTIR ve BET analizleri yapılarak sonuçlar rapor edilmiştir.

Say ve ark. (2001) *Phanerochaete chrysosoporium* mantar biyokütlesi kullanılarak Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) gibi metallerden hazırladıkları yapay atık sudan metal iyonlarının giderimini biyosorbsiyon yöntemiyle belirlemeye çalışmışlardır. 5–500 mg/L konsantrasyon aralığında ve maksimum biyosorbsiyonun pH=6.0'da ve altısaatte dengeye geldiğini göstermişlerdir. Ayrıca deneysel verilerin Langmiur izoterm modeline uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Alam ve ark.(2001) su kaynaklarında kirlilik boyutunun araştırıldığı çalışmalar çevresel açıdan rutin olarak yapılması gereken çalışmalardır. Hem kaynağın içersinde bulundurduğu canlı çeşitliliği hem de suların çevre ile olan direk etkileşimi bu tip kaynakların ileriye yönelik kirlilik envanterlerinin yapılmasını mecburi kılmaktadır. Nitekim Karasu ırmağında seçilen beş istasyonda bir yıl boyunca yürütülen çalışmada elde edilen veriler doğrultusunda yapılan değerlendirmelerde ırmağın yoğun kirlilik etmenleri ile karşı karşıya olduğu ve bu durumun devamı halinde ekolojik dengenin

olumsuz yönde zarar görebileceği sonucunu ortaya koymuşlardır. Herne kadar toksik metal verilerinin geneli tahammül edilebilir seviye içerisinde görünse de oldukça yüksek düzeylerde olduğunu göstermişlerdir.

Audry ve ark.(2004) Fransa'nın Lot nehri havzasının üç farklı bölgesinden aldıkları sediment örneklerinde toksik metal konsantrasyonlarınının değerlerini ölçmüşlerdir. Metal analizleri için ICP-MS (Elan 5000) kullanılmış ve ortalama sonuçlar Cu(II) için:17mg/kg, Zn(II) için: 82mg/kg, Cd(II): için 33mg/kg ve Pb(II) için:28 mg/kg toksik metal miktarını bulmuşlardır.

Kim ve ark. (2007) *Bacilluss sp*. bakteri varyetesini (CPB4) Kore'de toksik metal bulaşmış topraktan izole etmişler ve daha sonra bu bakteri türünün karakterizasyonunuyapmışlardır. CPB4 varyetesiyle (topluluk) bazı toksik metalleri (Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Ni(II)>Co(II)>Mn(II)>Cr(II)>Zn(II))ortamdan uzaklaştırmaya çalışmışlardır.Ayrıca CPB4 varyetesinin optimum toksik metal alma koşullarını; sıcaklık (20-40 °C'de), pH: (5.0-7.0) ve kinetik parametlerini çalışmışlardır. Butoksik metalleri mix karışım şeklindeçalışarak yüksek kapasitede absorpsiyon yaptığınırapor etmişlerdir. Ayrıca FTIR ve TEM analizi yapmışlardır.

Pagnanelli ve ark. (2003) *Sphaerotilus natans* biyosorbentinden yola çıkarak Pb(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorbsiyonunu pH=3.0-6.0 aralığında çalışmışlardır ve metallerin adsorpsiyon sırasının Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II) olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca sonuçların Langmiur izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

Akar ve Tunalı (2006) *Botrytis cinerea* fungal biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının biyosorbsiyonunu araştırmışlardır. Batch tekniğiyle pH, zamanve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Cd(II) ve Cu(II) iyonlarıiçin maksimum biyosorbsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Sonuçların Langmiur adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Biyosorbent 10 mM HCI çözeltisi ile yıkanarak %96 verimle biyosorbsiyon-desorbsiyon işleminde beş defa kullanmışlardır. Ayrıca çalışmada kullanılan materyallerin FTIR ve BET analizleri yapılmıştır.

İlhan ve ark. (2004) *Staphylococcus saprophyticus* bakteri varyetesini topraktan izole edilerek endüstriyel atıksulardan krom,kurşun ve bakır iyonlarını biyosorbsiyon

prosesiyle uzaklaştırma kapasitesini araştırmışlardır. Bu çalışmanın pH, sıcaklık ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun biyosorbsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Optimum pH değerleri krom, kurşun ve bakır iyonlarının biyosorbsiyonu için sırasıyla 2.0, 4.5 ve 3.5 bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla Cr(VI), Pb(II) ve Cu(II) için 88.45 mg 101.0 mg ve 44.0 mg olduğunu tespit etmişlerdir.

Doğru ve ark. (2007). amberlit XAD-4 üzerine *Bacillus subtilis* biyokütlesini bire dört oranında karıştırarak yeni bir kompozit elde etmişlerdir. Cu(II) ve Cd(II)metal çözeltilerinin adsorpsiyonu çalışmışlardır. pH, adsorbent dozu, konsantrasyon ve sıcaklık gibi farklı parametreleri incelemişler. Cu(II) ve Cd(II)'nin kantitatif sorpsiyon pH değerlerini 7.0 ve 7.5 olarak bulmuşlardır. Kompozite tututanan metal iyonlarını 1M HCl ile desorbe edip geri kazanım veriminin % 96-100 olarak tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0.0298 ve 0.0350 mmol g^{-1}olarak bulmuşlardır.

Nessim ve ark.(2011) *Ulva fasciata,* yeşil ve kahverengi *Sargassum sp.* alg türleri kullanılarak sulu çözeltilerde Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının giderimini çalışmışlardır. Öncelikle pH, adsorbent dozu, konsantrasyon ve farklı parametreleri araştırılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) için pH 5.0, 25^{o}C ve 180 dakikada % 65-90 arasında maksimum adsorbsiyon elde etmişlerdir. Çalışmada deneysel veriler pseudo-ikinci mertebe uyumlu olduğu ve Freunclie izotermine uyduğu görülmüştür. Ayrıca çalışmada desorpsiyon işlemi HCI ile yapılarak ve FTIR analizleri sonucunda metal bağlanmanın karboksili, amino ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar üzerinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Igwe ve ark.(2005) mısır kabuğundan elde edilen materyallerden endüstriyel atık sularda toksik metalleri (Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)) uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Optimum koşullarda adsorbsiyon kapasitesinin Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)için sırasıyla 495.9, 456.7 ve 493.7mg/g olduğunu göstermişlerdir.

4. MATERYAL ve METOT

Bu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışma Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ve atomik absorpsiyon spektroskopisi laboratuarında gerçekleştirildi. Bu çalışmada, Dicle nehir suyu Mardin içme suyu ve Diyarbakır içme suyu örnekleri alındı ve bu örneklerdeki metal konsantrasyonları (Fe(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve Ni(II))ICP-MS cihazında okutuldu. Bu çalışmanın amacı sulu çözeltilerde ve su numunelerine biyosorbsiyon yöntemi uygulanıp toksik metallerin uzaklaştırılmasını tespit etmektir.

Çalışmamızda Prof. Dr. Fikret UYAR ve arkadaşları tarafından izole edilen ve karakterize edilmiş bazı *Bacillus subtilis*ve *Bacillus liceniformis sp.*Türü iki bakteri varyetesi kullanıldı. Ayrıca deneysel çalışmalarımız çalkalama (batch) tekniği ile yapıldı.

4.1.Materyal

4.1.1. Kullanılan Cihazlar

4.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Bu çalışmada metal iyonlarının tayinlerinde UNICAM 929model atomik absorpsiyon spektrometresi cihazı kullanıldı. Fe(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve Ni(II)metallerinin tayini alevli AAS yöntemiyle gerçekleştirildi. Çalışma şartları çalışma öncesi optimize edilerek belirlendi. En düşük konsantrasyon yöntemi kullanılarak dedeksiyon limiti ve kantitatif tayin limiti belirlendi. Burada kör numune yedi defa analiz edildi ve aşağıda verilen formüller kullanılarak dedeksiyon limiti ve kantitatif tayin limitleri hesaplandı.

$$LOD=X_{ort}+3S_d(\%\ 95\ \text{güven aralığında})(4.1.)$$

$$LOQ=X_{ort}+10S_d(\%\ 95\ \text{güven aralığında})(4.2.)$$

LOD=Dedeksiyon limiti

LOQ=Kantitatif tayin limiti

X_{ort}=Sonuçların ortalaması

S_d = Sonuçların standart sapması (Yıldız ve ark. 1993).

Çizelge 4. 1. AAS cihazının LOD ve LOQ değerleri.

Element	Dalga boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Cd	228,8	10	0,0256	0,0867
Cu	327,7	10	0,0236	0,0786
Fe	296,7	25	0,0510	0,1670
Ni	234,6	15	0,0246	0,0818
Pb	217,0	7,5	0,0410	0,1362
Zn	213,9	10	0,0240	0,0846

N=3, % 95 güven aralığında.

4.1.1.2.İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Bu çalışmada metal iyonlarının düşük konsantrasyonlu Perkin- Elmer OPTİMA 5300 ICP-OES model indüktif eşleşmiş optik emisyon spektrometresi cihazı kullanıldı. Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Zn(II) metallerinin hazırlanan düşük konsantrasyonları ve mix karışımları ICP-OES cihazıyla analizler gerçekleştirildi. Çalışma şartları çalışma öncesi optimize edilerek belirlendi.

Çizelge 4. 2.ICP-OES Cihazının LOD ve LOQ değerleri

Element	Dalga boyu (nm)	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Cd	225,753	0,0120	0,0373
Cu	214,436	0,0167	0,0506
Fe	259,942	0,0345	0,1018
Ni	221,647	0,0133	0,0440
Pb	220,351	0,0206	0,0635
Zn	213,855	0,1167	0,3480

N=3, % 95 güven aralığında.

4.1.1.3.İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Bu çalışmada metal iyonlarının düşük konsantrasyonları Bruker Aurora M-90 model ICP-MS cihazın düktif eşleşmiş kütle spektrometresi cihazı kullanıldı. Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Zn(II) metallerinin Diyarbakır içme suyu, Mardin içme suyu ve Dicle nehrinin belli noktalarında alınan su örneklerini ICP-MS cihazıyla analizleri gerçekleştirildi ve deneysel çalışmalarda kullanılan biyosorbent türleri uygulandı. Çalışma şartları çalışma öncesi optimize edilerek belirlendi.

Çizelge 4. 3.ICP- MS cihazının LOD ve LOQ değerleri.

Element	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Cd	0,0265	0,0883
Cu	0,2060	0,6867
Fe	0,5231	1,7438
Ni	0,2001	0,6669
Pb	0,402	1,3339
Zn	0,9275	3,0917

N=3, % 95 güven aralığında.

4.1.1.4.Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR) Attenuated Total RelectanceSpektrometresi

Absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanıldı.

4.1.1.5.pH metre

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları için cam elektrotlu HANNA HI-2211 7000seven multi marka pH metre kullanıldı.

4.1.1.6.Santrifüj Cihazı

Birlikte Çöktürme deneylerinde çözeltilerin santrifüj basamakları için ALC-4235A marka santrifüj cihazı kullanıldı.

4.1.1.7.Çalkalayıcı

Nüve marka sıcaklık kontrollü magnetik karıştırmalı su banyosu kullanıldı.

4.1.1.8.Hassas Terazi

Deney çalışmalarında tartımlar için 0.1 mg'a kadar duyarlı DENVER INSTRUMENT marka kafesli analitik terazi kullanıldı.

4.1.1.9.TGA ve DTA Cihazı

Shimadzu TGA-50 series modeli kullanıldı.

4.1.1.10.Etüv

Memmert 110 Marka Etüv kullanıldı.

4.1.1.11.Kullanılan Saf Su Cihazı

Tüm deneylerde kullanılan saf su iletkenliği MILLIPORE marka Direct-Q UV 3 model destile saf su cihazından üretildi.

4.1.1.12. SEM ve EDAX Cihazı

EVO 40 LEQ markalı cihaz kullanılarak SEM görüntüleri alınmıştır. Bu analizler Malatya İnönü Üniversitesi bilimsel teknolojik araştırma merkezi laboratuvarında yapıldı.

4.1.2.Kullanılan Diğer Materyaller

Erlen, Beher, Balon joje, Pipet, Mezür, Magnet, Spatül, Petri kabı,Nutrient Broth (NB), besiyeri [Sigma-aldrich] ve Lutrient Broth (LB) besiyeri [Sigma-aldrich].

4.1.3.Kullanılan Biyolojik Materyaller

Çalışmamızda Prof. Dr. Fikret UYAR ve ark. tarafından izole edilen ve tanımlanan *Bacillus subtilis ve Bacillus licheniformissp*.'nin yabanıl türleri bakterileri kullanıldı.

4.2.Metot

4.2.1. Besiyerlerinin Hazırlanması

4.2.1.1. Katı Besiyeri

Nutrient Agar Katı Besi Yeri: 25 gr Nutrient Broth ile 14 gr agar 1000 mL destile suda çözündükten sonra 120 ^{o}C'de 30 dakika boyunca otoklavlanmaya bırakıldı ve steril edildi.

4.2.1.2. Sıvı Besiyeri

Bacillus sp.(species) için: Sıvı besi yeri hazırlanmasında Nutrient broth (8 gram) yada Luria-Bertani besiyeri (25 gram) tartılıp saf su ile 1 litreye tamamlandı ve 121^{o}C'de20 dakika otoklavlandı.

4.2.2. Bakteri Üretimi ve Hazırlanması

Katı besi yerine ekilen mikroorganizmalar 24 saat 37^{o}C'de inkübasyona bırakıldı. Daha sonra 1.0 litrelik Nutrient Broth sıvı besi yerlerine ekim yapıldı ve 24 saat 37 ^{o}C'de çalkalayıcıda inkübeye bırakıldı. Besi yerleri 7.000 rpm'de 15 dak santrifüjlendikten sonra pellet iki kez steril saf su ile yıkanarak 65 ^{o}C'de 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutulan bakteriler havanda toz haline getirilerek ve 180 µm lik bir elekten geçirildi. Bir ön işlem uygulamadan biyosorbsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere steril bir kapta muhafaza edildi.

4.2.3.Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Stok Çözeltilerin Hazırlanışları

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak piyasadan alınmış olup analitik saflığa sahiptirler. Analit iyonları için kullanılan stok çözeltilerin çoğu elementlerin tuzlarından alınarak derişimi 1000 mg/L olacak şekilde hazırlandı.

4.2.4.Stok ÇözeltilerinHazırlanması

Deneysel işlemlerde kullanılan metal çözeltileri için analitik saflıktaki metal tuzlarından(Kadmiyum, Kurşun, Çinko, Nikel, Bakır ve Demir) 1000 mg/L stok çözeltileri hazırlandı. Çalışılmak istenen konsantrasyonlar gerekli seyretmeler yapılarak hazırlandı. Deneysel çalışmalarda kullanılan metal çözeltilerinin pH'ı 0.1M Nitrik asit ve 0.1M Sodyum hidroksit ile ayarlandı.

4.2.4.1.Kadmiyum Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

1.38 g $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ yeterli miktarda saf su ile çözülerek toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

4.2.4.2.Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

0.798 g $Pb(NO_3)_2$ alınıp yeterli miktarda saf su ile çözüldü ve toplam hacim500 mL'ye tamamlandı.

4.2.4.3.Bakır Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

1,905 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ alınıp yeterli miktarda saf su ile çözüldü ve toplam hacim500 mL'ye tamamlandı.

4.2.4.4.Çinko Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

2.01 g $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ yeterli miktarda saf su ile çözülerek toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

4.2.4.5. Demir Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

2,48 g $Fe(SO_4).7H_2O$ alınıp yeterli miktarda saf su ile çözülerek 500 mL'ye tamamlandı.

4.2.4.6. Nikel Stok Çözeltisi, 1000 mg/L

2.51 g $Ni(NO_3)_2.7H_2O$ alınıp yeterli miktarda saf su ile çözüldü ve toplam hacim500 mL'ye tamamlandı.

4.2.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Hazırlanan Kadmiyum, Kurşun, Bakır, Nikel ve Demir stok çözeltilerinden alınıp gerekli seyreltmeler yapılarak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere gerekli konsantrasyonlardaayrı ayrı her metal için hazırlandı.

4.2.5.1. Hidroklorik Asit (HCI) Çözeltisi, 1M

HCI asit çözeltileri, analitik saflıktaki yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 41.46 mL alınarak saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

4.2.5.2. Nitrik Asit Çözeltisi HNO_3 (1M)

Analitik saflıktakiHNO_3 asit çözeltisi (Yoğunluğu 1.40 g/mL olan % 65'lik) nitrik asitçözeltisinden34.62 mL alınarak saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

4.2.5.3. Hidroklorik Asit (HCI) Çözeltileri (0.05, 0.1, 0.5 M)

Daha önceden hazırlanan HCI asit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonlarda(0.05, 0.1, 0.5 M) hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

4.2.5.4. Nitrik Asit (HNO_3) Çözeltileri (0.05,0.075, 0.10,M)

Daha önceden hazırlanan HNO_3 asit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonlarda (0.05, 0.1, ve 0.5 M)Nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

4.2.5.5. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisi (1M)

Analitik saflıktaki maddeden 40 g sodyum hidroksit alınarak saf suda çözüldü ve hacmi 1000 mL'ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanan 1M sodyum hidroksit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonlarda (0.05, 0.1, 0.5 M) sodyum hidroksit çözeltileri hazırlandı.

4.3.Biyosorbsiyon Kinetiği

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysaki fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorbsiyon malzeme veya malzemelerin derişiminin ara yüzeyde yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye "adsorblanan maddde" ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise "adsorbent" ismi verilmektedir. Ayrıca adsorbsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine "desorbsiyon" prosesi denir. Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre "**fiziksel adsorbsiyon**" ve "**kimyasal**

adsorbsiyon " olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler Van Der Waals kuvvetleridir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile absorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içinde gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği ise etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon enerjisi düşüktür ve hem tek hem de çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon enerjisi yüksek ve tek tabakalı olabilir. Biyosorbsiyon olayının kinetiği iki basamakta incelenmektedir. Birinci basamak, organizma yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyondur. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre geçtikten sonra denge meydana gelmektedir. Pasif giderim adı verilen bu hızlı giderim genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucu gerçekleşmektedir. Metal alımında ikinci basamak ise aktif giderimdir. Bu basamak metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınmasını içeren, metabolik aktiviteye bağlı daha yavaş ve hücre içi giderim basamağıdır. Adsorpsiyon işleminde; adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, yüzeyde tutunan madde ve çözücünün özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır. Dolayısıyla yüzey alanı arttıkça adsorbsiyon miktarı da artar. Bundan dolayı gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi gösterirler. Adsorpsiyonda, adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Adsorbsiyon verileri genellikle "**adsorbsiyon izotermi**" şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi veya basıncı ile ilişkisi "**adsorbsiyon izotermi**" olarak bilinir. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin

birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç yada denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki (4.3.)'te gösterilen denkleme eşittir;(Xing ve ark. 2008)

$$qe = \frac{(Co-Ce).V}{m} \qquad (4.3.)$$

q_e= adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_o = adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e= adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg/L, mol/L)

V = çözelti hacmi (L)

m = adsorbentin ağırlığı (g) (Himmelblau ve Riggs 2004).

Toksik metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması olayı adsorpsiyon izotermleri ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorbsiyon verileri genellikle "adsorbsiyon izotermi" şeklinde verilir. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın dengede kalan çözelti derişimi ile ilişkisi "adsorbsiyon izotermi" olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon izotermleri biyosorbsiyon olayını ifade eden hız denklemleridir. Biyosorbsiyon sırasında hız denklemi, biyokütle yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı ve çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı arasında ilişki kurulmaktadır. Biyosorbsiyon dengesi, su ve atık su arıtma uygulamaları verilerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermleri ile gösterilmektedir.

4.3.1.Adsorpsiyon Kapasitesi Tayin Yöntemi

Adsorpsiyon kapasitesinin tayini için sistemin dengeye gelmesi gerekli olduğundan kolon sistemi yerine kesikli çalkalamalı yöntemi kullanıldı. Bu amaçla uygun metal çözeltileri hazırlanarak 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değeri deneysel olarak belirlenen optimum değere ayarlandıktan sonra uygun miktarda (örneğin 0.025 g) biyosorbent içeren erlenlere ilave edildi. Metal çözeltileri iki saat boyunca 150 rpm de oda sıcaklığında çalkalandı. Daha sonra her bir çözeltiden 2'er mL alınarak santrifüjlendi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. Metal

iyonunun denge derişimine karşı biyosorbentin gram başına adsorplanan metal iyonu miktarı grafiğe geçirilerek Langmuir veya Freundlich adsorpsiyon izotermine uyumluluğu test edilmiştir.

4.3.2.Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması

4.3.2.1.Pseudo-FirstDerece Hız Denklemi

$$\frac{dqt}{dt} = k_1(qe - qt) \qquad (4.4.)$$

qe ve qt ; dengede ve t zamanında biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)
k_1 ; pseudo-first derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

Burada ki ifadenin integrali alınırsa;

$$log\frac{qe}{qe-qt} = \frac{k_1}{2{,}303}t \qquad (4.5.)$$

Eşitliği düzenlersek;

$$log(qe - qt) = logqe - \frac{k_1}{2{,}303}t \qquad (4.6.)$$

Eşitliğine dönüşür.
t'ye karşı $log(qe - qt)$ grafiğe geçirilirse eğim ve kaymadan *qe* ve k_1 değeri bulunmuş olur (Ertugay ve Bayhan, 2008).

4.3.2.2.Pseudo -Second Derece Hız Denklemi,

$$\frac{dqt}{dt} = k_2(qe\text{-}qt)^2 \qquad (4.7.)$$

Burada (4.7.) ifadesinin integrali alınırsa;
k_2, pseudo-second derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak).

$$\frac{1}{qe-qt} = \frac{1}{qe} + k_2\,t \qquad (4.8.)$$

Eşitliğini (4.8.) lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe}t \qquad (4.9.)$$

t' ye karşı $\frac{t}{qt}$grafiğe geçirilirse eğim ve kayma değerlerinden k_2 ve $q_e$değerleri hesaplanır(Ertugay ve bayhan 2008).

4.3.3. Adsorpsiyon İzotermleri

4.3.3.1. Langmuir İzotermi(1918):

Biyosorbent yüzeyinin tekli tabaka halinde kaplanması durumunda bu izoterm geçerli olmaktadır. Bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki varsayımlar üzerine kurulmuştur:

-Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanırlar, adsorpsiyon monomolekülerdir.

-Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafiörtülmez, yer yer örtülmeler olur.

-Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.

-Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur(Şahan 2008).

Genel Langmuir adsorpsiyon eşitliği aşağıdaki gibidir(Quintelas ve ark. 2008)

$$Qe = Qmax\frac{bCe}{1+bCe} \qquad (4.10.)$$

Bu eşitliği düzenleyecek olursak ;

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{Qmaxb} + \frac{1}{Qmax}Ce \qquad (4.11.)$$

Bu denkleme göre Ce' ye karşı $\frac{Ce}{Qe}$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden $\boldsymbol{Qmax}$, kayma değerinden ise $\boldsymbol{b}$ sabiti hesaplanır.

Burada ;

Q_e (mmol/g) ; birim miktar adsorblayıcı üzerinde adsorblanan metal iyonu miktarı.

Q_{max}(mmol/g); tek tabaka kapasitesi.

C_e (mmol/g); denge çözeltisindeki metalin konsantrasyonu.

b (L/mmol) ; Langmuir adsorpsiyon denge sabiti.

Langmuir parametrelerinden b değeri, boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değeri kullanılarak da hesaplanır.

(Oğuz 2005). R_L= 1 ise izoterm lineardır, 0 <R_L< 1 ise izoterm favoridir, R_L> 1 ise izoterm favori değildir ve R_L=0 ise; izoterm tersinmezdir. Bu değer aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır [(Yahaya ve ark., 2008); (Horsfall ve Spiff, 2005)].

$$RL = \frac{1}{1+bCo} \quad (4.12.)$$

4.3.3.2. Freundlich İzotermi (1906):

Üslü eşitlik biçiminde ilk izoterm eşitliğini geliştirmiştir. Bu eşitlik çözeltideki tutunan konsantrasyon arttığı zaman adsorbent yüzeyindeki tutunan konsantrasyonunda artacağınıileri sürer. Bu deneysel eşitlik multi(çoklu) tabaka adsorpsiyon gibiheterojen bir yüzey üzerindeki adsopsiyonu temel almaktadır.
Bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$qe = k.C_e{}^{1/n} \quad (4.13.)$$

Yukarıdaki eşitliğidüzenlersek;

$$logqe = logk + \frac{1}{n} logCe \quad (4.14.)$$

Bu denkleme göre (4.14);
$logqe$'ye karşı $logCe$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden ise $logk$ sabiti bulunur.
Burada ;
q_e: birim miktar adsorblayıcı üzerinde adsorblanan metal iyonu miktarı,
C_e: denge çözeltisindeki metalin konsantrasyonu,
k: Biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi,
n: Adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisi.

Freundlich izotermi çok yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, Langmuir modelinin aksine tekli tabaka adsorpsiyon kapasitesi hakkında fazla bilgi vermez. Langmuir ve Freundlich denklemlerindeki k, n, Q_{max} ve b değerlerini tayin etmek için bu eşitlikler doğrusallaştırılır. Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılması ile eğimi *1/n* ve kayması *lnk*olan bir doğru elde edilir. Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli iseeğimi $1/Q^o b$ ve kayması $1/Q^o$ olan bir doğru denklemidir [(Dönmez ark. (2004); Özer ve ark. (1998); Aslan ve ark.(2007)].

4.4.Aktivasyon Enerjisi ve Adsorbpsiyon Termodinamiğinin Hesaplanması

Biyosorbsiyon aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında, biyosorbsiyonun uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanarak farklı sıcaklıklardaki k2 (second derece) hız sabitleri bulunup değerler kullanıldı. Aşağıda belirtilen Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplamar yapıldı.

$$lnk = lnAo - \frac{Ea}{RT} \qquad (4.15)$$

k; Biyosorbsiyonun uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanan hız sabitinin değeri.
Ea; Biyosorbsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)
Ao; Arrhenius sabiti
R; İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
T; Sıcaklık (Kelvin)

Burada 1/T'ye karşı *lnk*grafiğe geçilirse; doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisini hesaplarız.

Sabit basınç (1atm) altında sıcaklığın fonksiyonu olan ve artan sıcaklık değeriyle farklılık gösteren termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır (Vinod ve ark. 2000).

$$Kd = \frac{Ca}{Cs} \qquad (4.16)$$

Ca ve *Cs*, qe(Deneysel ve hesaplanan, (mg/g)) değerleri kullanılarak bulunur. Hesaplanan qe: (biyosorbsiyonun uyumlu olduğu kinetik model tarafından bulunan değerdir).

$$\Delta G^{o} = -RT lnKd \qquad (4.17.)$$

Burada(4.17.)'deki eşitlikte;

Kd, denge sabiti
Ca; dengedeadsorpsiyon edilen metal iyonu miktarı (mol/L).
Cs;dengede çözeltide kalan miktar (mol/L).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (4.18.)$$

Yukarıdaki (4.18.)'deki eşitlikte her tarafı -RT' ye böldüğümüz zaman;

$$lnKd = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \qquad (4.19)$$

Burada; ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o, sırasıyla standart entalpi, entropi ve serbest enerji değişikliklerini ifade etmektedir.

ΔH^o:sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değerin eksi olması sistemin ısı veren yani ekzotermik, pozitif olması ise tepkimenin ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir (Apirakular ve Pavasant 2008)

ΔS^o :tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

ΔG^o: Standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^o<0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde gerçekleşmektedir yani istemlidir, $\Delta G^o > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde gerçekleşmekte olduğunu gösterir.

Clasius-Clapeyron denkleminde *lnKd*'in,1/T'ye karşı grafiği çizilirse, eğimden $\Delta H^o/R$ (R=8,314) değeri bulunur ve kesim noktasından(kaymadan) ise ΔS^o değeri hesaplandı.

Yukarıdaki formülleri ve elimizdeki verileri kullanarak, Ni(II), Cu(II), Fe(II), Pb(II),Zn(II) ve Cd(II) için termodinamik parametreler (ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o) hesaplandı ve elde edilen veriler çizelgelerde verildi.

4.5. Çalışmada Kullanılan Parametreler

Biyosorbsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi için; 100 mL'lik erlen alınarak belirli miktarlarda biyosorbent bırakıldı ve bunun üzerine metal çözeltisinden 50 mL ilave edilerek çalkalamalı su banyosuna konuldu. Belirli zaman aralıklarında(5, 10, 15, 20, 25 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150 ve180 dak) numuneler alınarak santrifüjlendi. Bufarklı zaman aralıklarında alınan örnekler AAS'de analiz edilerek metal konsantrasyonları belirlenerek biyosorbent üzerinde metal sorpsiyonun zamana bağlılığı incelendi.

Biyosorbsiyon izoterminin değerlendirilmesi için; 1000 mg/L olarak hazırlanan stok çözeltiler seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. Adsorplayıcı olarak hazırlanan biyokütleden belli miktarlarda tartılıp ayrı ayrı 100'er mL'lik erlenlere bırakıldı. Bunların üzerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 50 mL metal çözeltileri ilave edildi ve farklı sıcaklıklarda (25^oC, 35^oC ve 45^oC) belirlenen denge süresince çalkalandı. Farklı zamanlarda alınan numuneler santrifüj edildikten sonra AAS'de ölçüm yapıldı. Böylece biyokütlenin metal sorbsiyonuna konsantrasyon etkisi araştırıldı.

Biyosorbsiyon termodinamiğinin değerlendirilmesi için;biyosorbsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek biyosorbsiyon olayı termodinamik olarak incelendi.

Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^o), Langmuir sabiti olan 'b' denklem (4. 20)'de değerlendirilerek hesaplandı.

$$\Delta G° = -RTlnb \qquad (4.20.)$$

Burada R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK), T sıcaklık (Kelvin) ve K denge sabitini ifade etmektedir

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (4.21.)$$

Yukarıdaki eşitlikte her tarafı -RT' ye böldüğümüz zaman;

$$lnb = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \quad (4.22.)$$

Farklı sıcaklıklardaki ΔG^o değerlerinden yararlanılarak denklem (4.22)'a göre 1/T'ye karşı lnb grafiği çizilerek doğrunun eğim ve kayma değerinden ΔH^o (entalpi) ve ΔS^o (entropi) değerleri hesaplandı.

Biyosorbsiyon aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında; biyosorbsiyonun farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci mertebe hız sabiti k değerleri kullanıldı. Aşağıda belirtilen Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplamalar yapıldı.

$$lnk = lnAo - \frac{Ea}{RT} \quad (4.23)$$

k; Biyosorbsiyonun uyumlu olduğu kinetik modelden hesaplanan hız sabiti değeri

Ea; Biyosorbsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)

Ao; Arrhenius sabiti

R; İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T; Sıcaklık (Kelvin)

Burada 1/T'ye karşı *lnk* grafiğe geçilirse; doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Biyosorbent dozu etkisi için; 100 mL'lik erlen alınarak 10, 15, 20, 25, 30, 40 ve 50 mg biyosorbent bırakıldı ve bunun üzerine metal çözeltisinden farlı metallerde farklı başlangıç konsantrasyonlarında 50 mL ilave edilerek çalkalamalı su banyosuna konuldu ve denge süresince çalkalandı. Alınan örnekler santrifüjlendi. Örnekler AAS'de analiz edilerek metal konsatrasyonları belirlendi. Böylece biyosorbentin metal sorpsiyonuna karşı adsorpsiyon denge konsantrasyonları incelendi.

pH Etkisini test etmek için; 100 mL'lik erlen alınarak belirli miktarlarda biyosorbentbırakıldı. Bunun üzerine belirlenmiş başlangıç konsantrasyonlarında metal çözeltileri, 0.01 M HCl ve NaOH kullanılarak farklı pH değerlerine ayarlandı. Ayarlanmış metal çözeltilerinin her birinden 50 mL ilave edilerek çalkalamalı su banyosuna konuldu ve denge süresince çalkalandı. Alınan örnekler santrifüjlendi. Örnekler AAS'de analiz edilerek metal konsatrasyonları belirlendi.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Biyosorbsiyonda Kullanılan Metallere Ait Veriler

5.1.1.Cu(II) İçin BiyosorbsiyonVerileri

5.1.1.1.Cu(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri

Çizelge 5.1. Farklı biyosorbentler üzerinde Cu(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50 mL, m=0.040 g, hız = 150 rpm ve t =120 dak)

		Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	T (K)	K_F (dak^{-1})	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
B1	298	5,27	5,33	0,6812	8,52	1,635	0,9958
	308	6,94	5,12	0,8287	11,11	2,014	0,9962
	318	8,61	5,09	0,9291	13,64	2,264	0,9992
F1	298	5,32	4,27	0,7187	9,60	1,288	0,9904
	308	6,50	4,97	0,8129	10,54	1,925	0,9965
	318	8,17	4,99	0,9123	12,79	2,607	0,9978
Fs	298	7,76	4,36	0,843	10,081	1,361	0,997
	308	6,59	4,43	0,8305	11,274	1,709	0,995
	318	5,76	4,55	0,8795	13,038	2,013	0,995

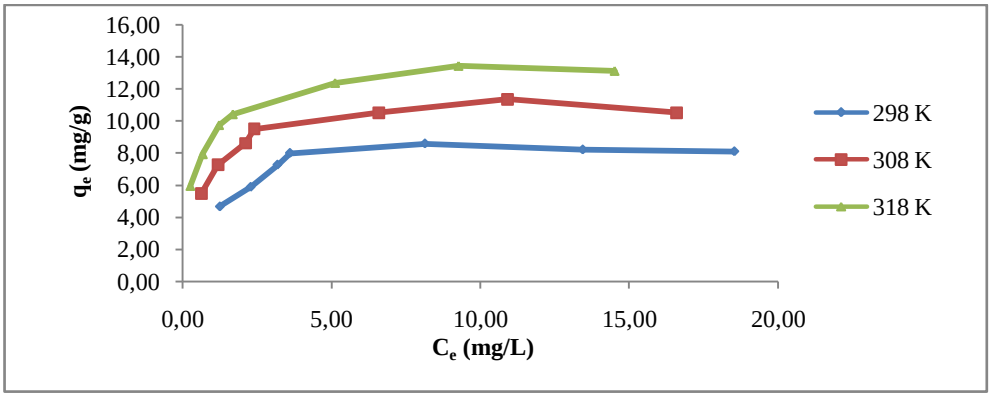
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) , **R^2:**Korelasyon katsayısı.)

Çizelge5.1'de görüldüğü gibi, Cu(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır.Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 8-14 mg/g arasındadeğiştiğitespit edilmiştir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmektedir. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

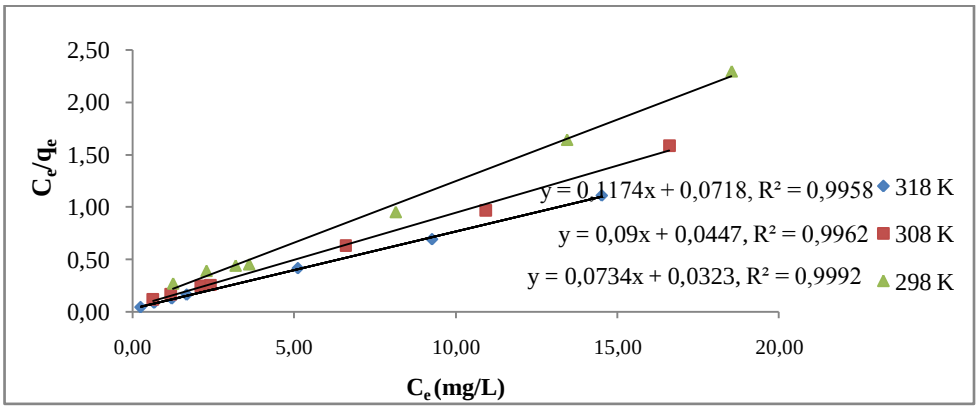
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentininüzerinde Cu(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.5, V=50 mL, m=0.040 g, hız = 150 rpm ve t =120 dak)

					Freundlich verileri		Langmuir verileri	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
B1	**25**	5	1,26	4,68	0,10	0,67	1,26	0,269
		7	2,29	5,89	0,36	0,77	2,29	0,389
		9	3,19	7,26	0,50	0,86	3,19	0,439
		10	3,61	7,99	0,56	0,90	3,61	0,452
		15	8,14	8,57	0,91	0,93	8,14	0,950
		20	13,44	8,20	1,13	0,91	13,44	1,639
		25	18,53	8,09	1,27	0,91	18,53	2,291
	35	5	0,63	5,46	-0,20	0,74	0,63	0,115
		7	1,19	7,26	0,08	0,86	1,19	0,164
		9	2,12	8,60	0,33	0,93	2,12	0,247
		10	2,41	9,49	0,38	0,98	2,41	0,254
		15	6,60	10,50	0,82	1,02	6,60	0,629
		20	10,93	11,34	1,04	1,05	10,93	0,964
		25	16,61	10,49	1,22	1,02	16,61	1,584
	45	5	0,25	5,93	-0,60	0,77	0,25	0,043
		7	0,67	7,91	-0,17	0,90	0,67	0,085
		9	1,22	9,73	0,09	0,99	1,22	0,125
		10	1,68	10,40	0,23	1,02	1,68	0,162
		15	5,12	12,35	0,71	1,09	5,12	0,415
		20	9,27	13,41	0,97	1,13	9,27	0,691
		25	14,52	13,10	1,16	1,12	14,52	1,108

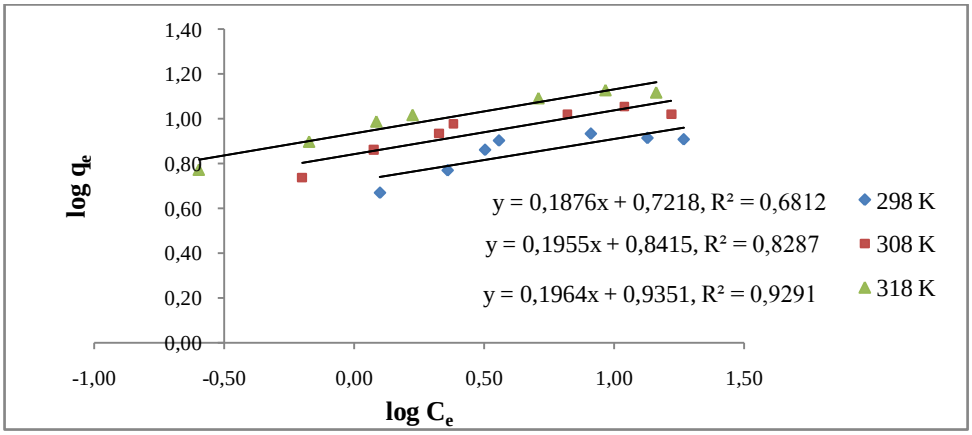
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı.)



Şekil 5.1.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.5, V= 50 ml, m= 0.040g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.2.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.5, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız=150 rpm ve t=120dak)

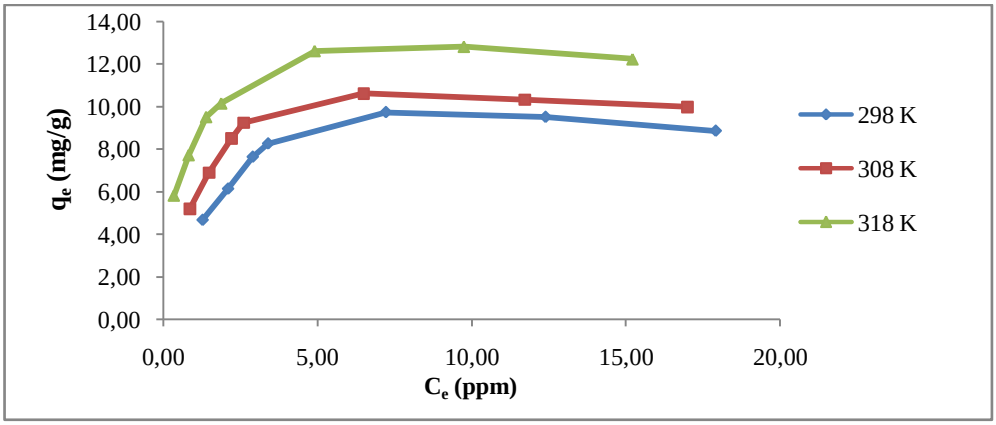


Şekil 5.3.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.5, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız=150 rpm ve t =120 dak)

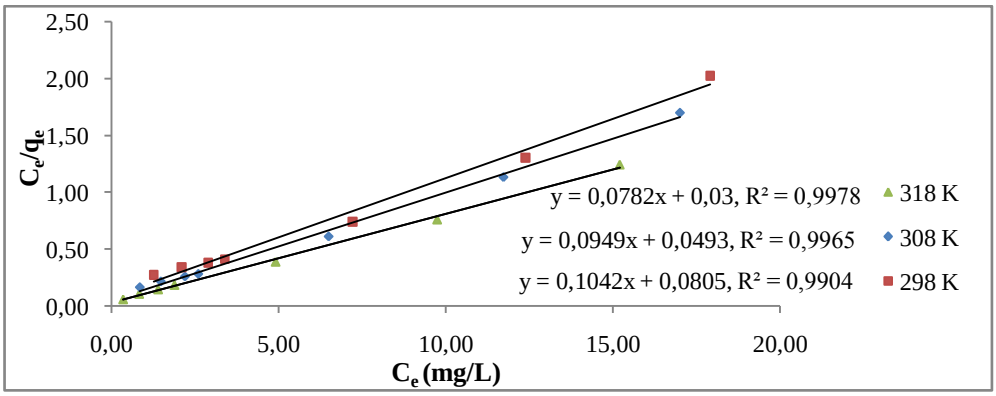
Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Cu(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.0, V=50 mL, m=0.040 g, hız = 150 rpm ve t =120 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^{o}C)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e (mg/L)**	**C_e/q_e**
F1	**25**	5	1,27	4,66	0,11	0,67	1,27	0,274
		7	2,10	6,13	0,32	0,79	2,10	0,343
		9	2,90	7,63	0,46	0,88	2,90	0,380
		10	3,40	8,25	0,53	0,92	3,40	0,412
		15	7,22	9,73	0,86	0,99	7,22	0,742
		20	12,40	9,50	1,09	0,98	12,40	1,305
		25	17,92	8,85	1,25	0,95	17,92	2,025
	35	5	0,85	5,19	-0,07	0,71	0,85	0,164
		7	1,48	6,90	0,17	0,84	1,48	0,214
		9	2,20	8,50	0,34	0,93	2,20	0,259
		10	2,60	9,25	0,41	0,97	2,60	0,281
		15	6,50	10,63	0,81	1,03	6,50	0,612
		20	11,73	10,34	1,07	1,01	11,73	1,135
		25	17,01	9,99	1,23	1,00	17,01	1,703
	45	5	0,34	5,82	-0,47	0,77	0,34	0,059
		7	0,82	7,72	-0,08	0,89	0,82	0,107
		9	1,39	9,51	0,14	0,98	1,39	0,146
		10	1,88	10,15	0,27	1,01	1,88	0,185
		15	4,91	12,61	0,69	1,10	4,91	0,389
		20	9,75	12,81	0,99	1,11	9,75	0,761
		25	15,22	12,23	1,18	1,09	15,22	1,245

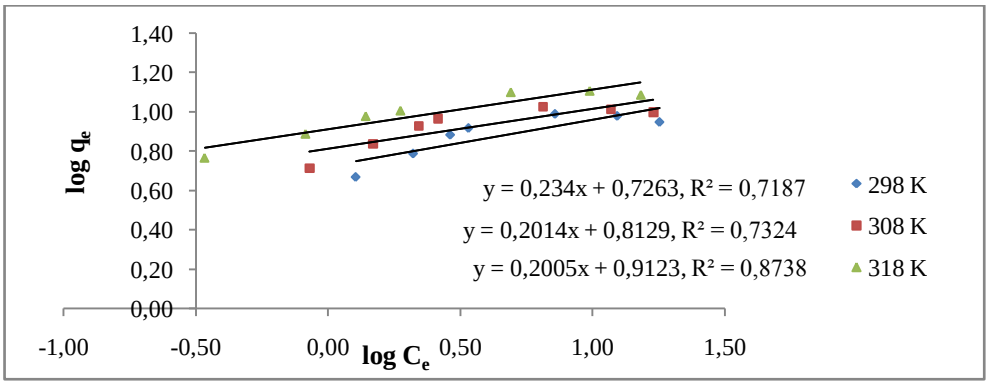
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı.)



Şekil 5.4. Flbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.0, V= 50 ml, m= 0.040g, t=120 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.5. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.0, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız=150 rpm ve t=120dak)

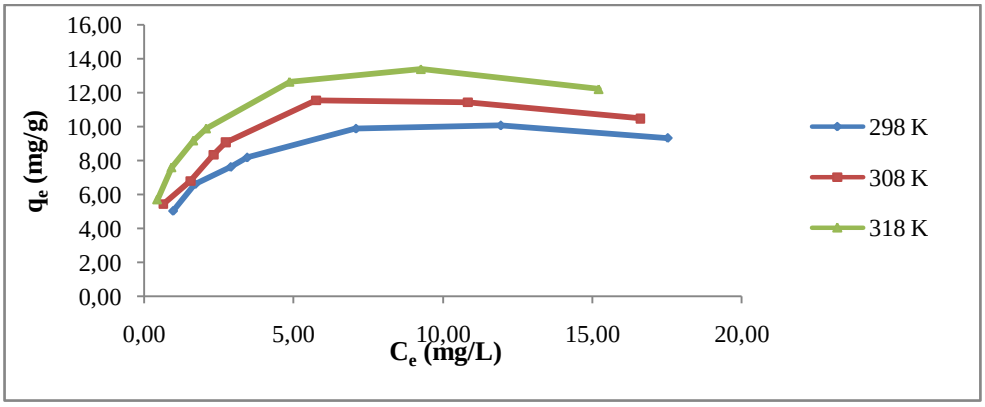


Şekil 5.6. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=4.0, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız=150 rpm ve t =120 dak)

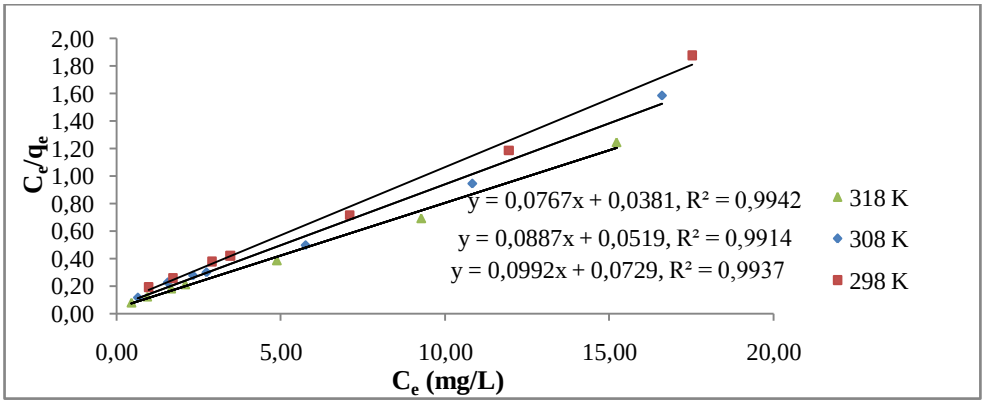
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Cu(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.0, V=50 mL, m=0.040 g, hız =150 rpm ve t =120 dak)

					Freundlich verileri		Langmuir verileri	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
Fs	**25**	5	0,97	5,04	-0,01	0,70	0,97	0,193
		7	1,71	6,61	0,23	0,82	1,71	0,259
		9	2,90	7,63	0,46	0,88	2,90	0,380
		10	3,45	8,19	0,54	0,91	3,45	0,421
		15	7,09	9,89	0,85	0,99	7,09	0,717
		20	11,94	10,08	1,08	1,00	11,94	1,185
		25	17,53	9,34	1,24	0,97	17,53	1,877
	35	5	0,64	5,45	-0,19	0,74	0,64	0,117
		7	1,55	6,81	0,19	0,83	1,55	0,228
		9	2,32	8,35	0,37	0,92	2,32	0,278
		10	2,73	9,09	0,44	0,96	2,73	0,300
		15	5,75	11,56	0,76	1,06	5,75	0,497
		20	10,83	11,46	1,03	1,06	10,83	0,945
		25	16,61	10,49	1,22	1,02	16,61	1,584
	45	5	0,44	5,70	-0,36	0,76	0,44	0,077
		7	0,92	7,60	-0,04	0,88	0,92	0,121
		9	1,65	9,19	0,22	0,96	1,65	0,180
		10	2,08	9,90	0,32	1,00	2,08	0,210
		15	4,87	12,66	0,69	1,10	4,87	0,385
		20	9,27	13,41	0,97	1,13	9,27	0,691
		25	15,22	12,23	1,18	1,09	15,22	1,245

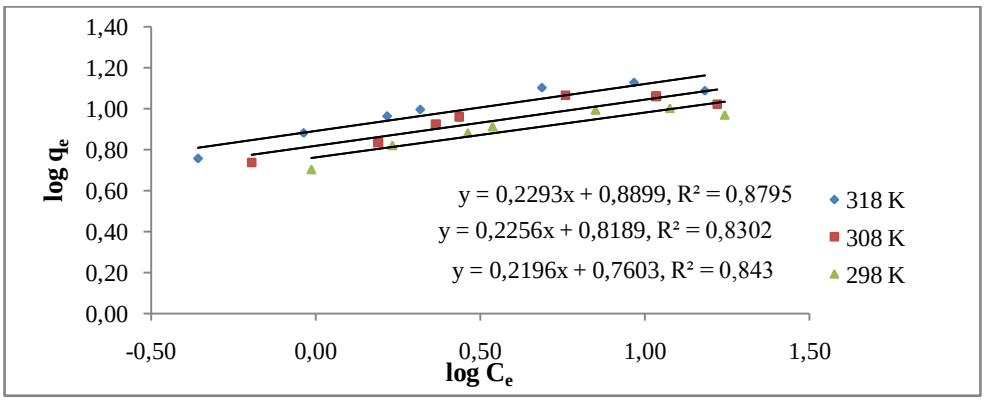
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı.)



Şekil 5.7. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.0, V= 50 ml, m= 0.040g, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.8. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.0, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız =150 rpmve t=120dak)



Şekil 5.9. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.0, V= 50 ml, m= 0.040 g, hız=150 rpm ve t =120 dak)

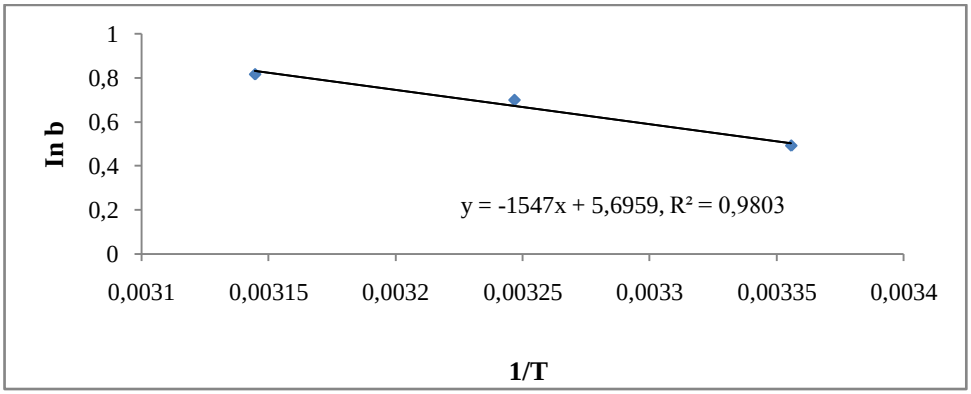
5.1.1.2. Cu(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.5. Farklı biyosorbentler üzerinde Cu(II) biyosorbsiyonun termodinamikfonksiyonlarının verileri (V=50 ml,m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

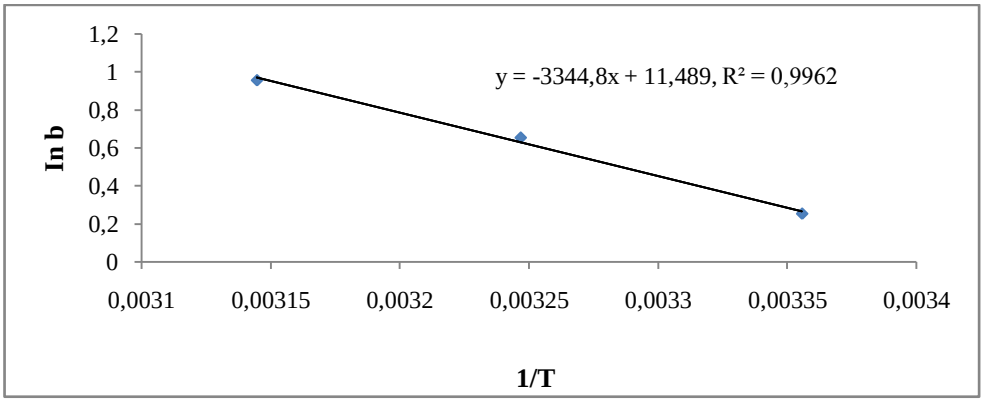
	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,492	-1,444	12,86	47,39
	308	$3,25.10^{-3}$	0,700	-1,924		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,817	-2,404		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,253	-0,716	27,8	95,62
	308	$3,25.10^{-3}$	0,655	-1,673		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,958	-2,630		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,308	-0,795	15,44	54,48
	308	$3,25.10^{-3}$	0,536	-1,340		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,700	-1,885		

(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:**Entalpi, **ΔS^o:**Entropi.)

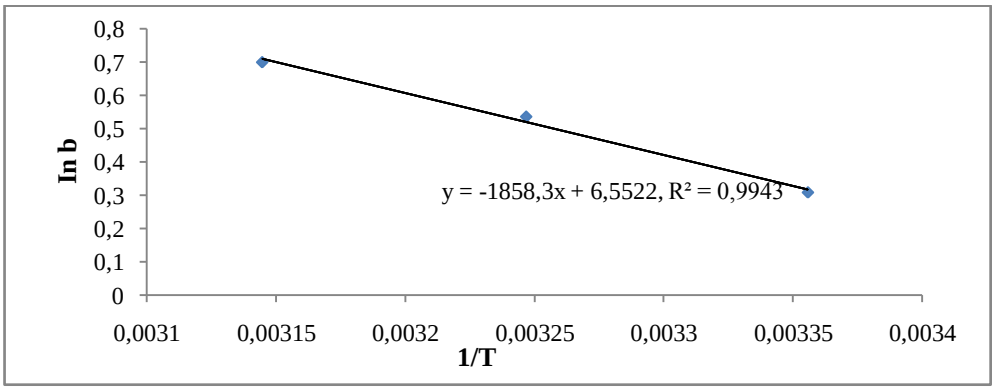
Çizelge 5.5'te görüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^odeğeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



Şekil 5.10.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50 ml,m=0.040g, pH=4.5, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.11. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50ml,m=0,040g, pH=4, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.12. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50 ml, m=0.040g, pH=5, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

5.1.1.3.Cu(II) İçin Aktivasyon Enerjisi Verileri

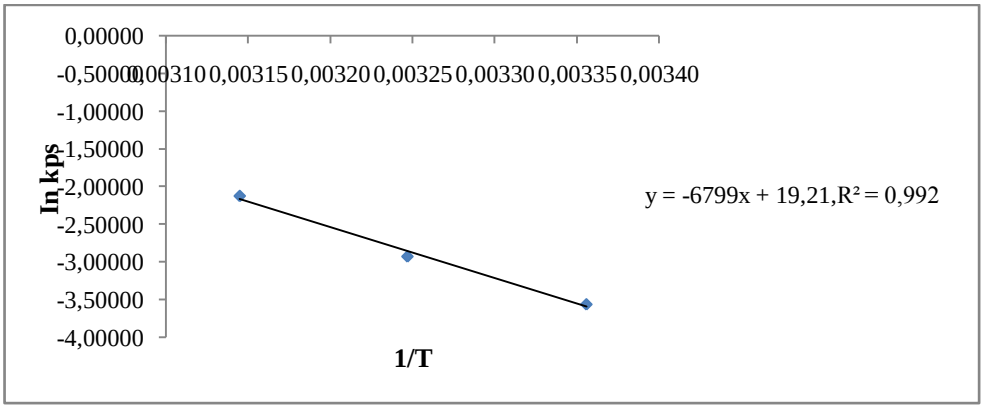
Çizelge 5.6. Farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri (C_o=5 ppm(mg/L), V=50 ml, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0284	-3,5626	14,80
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0535	-2,9276	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1194	-2,1254	
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,1153	-2,1600	6,73
	308	$3,25.10^{-3}$	0,1251	-2,0783	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1368	-1,9890	
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,1085	-2,2207	8,41
	308	$3,25.10^{-3}$	0,1181	-2,1360	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1344	-2,0066	

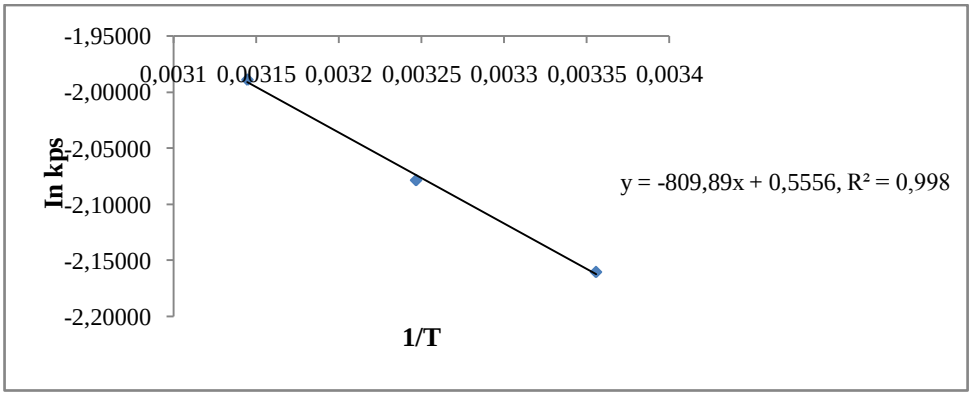
(**Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, $E_{a(kj/mol)}$**:**Aktivasyon enerjisi)

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir: fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (800kjoule/mol)arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

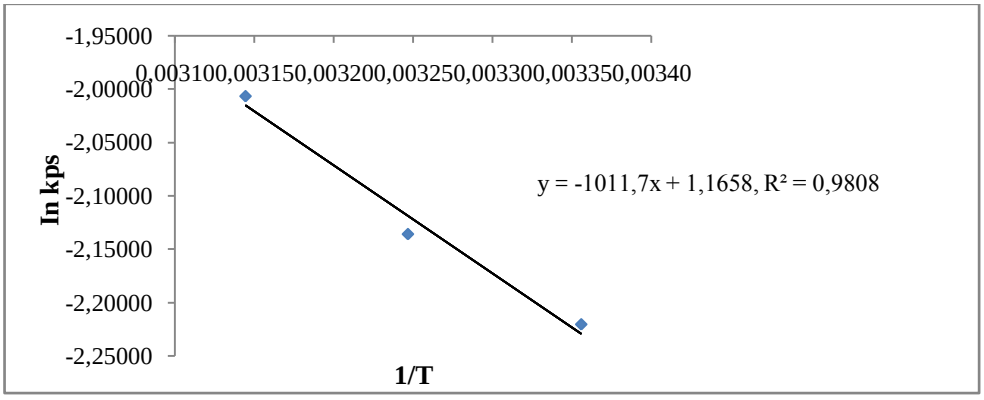
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010)'da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin(E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Cu(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin(E_a) sırasıyla 14.80, 6.73 ve 8.41 çıktığı çizelge 5.6.'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, pH=4.5, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, pH=4.0, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Cu (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, pH=5.0, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

5.1.1.4. Cu(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.7.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

Sıcaklık (°C)		t (dak)	B1 C_t (ppm)	B1 q_t (mg/g)	Fl C_t (ppm)	Fl q_t (mg/g)	Fs C_t (ppm)	Fs q_t (mg/g)
	25	5	2,93	2,59	1,86	3,93	1,07	4,92
		10	2,75	2,81	1,78	4,02	0,99	5,02
		15	2,41	3,24	1,71	4,12	0,91	5,11
		20	2,23	3,46	1,63	4,22	0,72	5,35
		25	2,11	3,62	1,53	4,34	0,65	5,43
		30	2,04	3,70	1,46	4,42	0,55	5,57
		45	1,96	3,80	1,40	4,51	0,54	5,58
		60	1,90	3,87	1,34	4,58	0,54	5,57
		75	1,88	3,91	1,31	4,61	0,53	5,59
		90	2,63	2,59	1,86	3,93	1,07	4,92
		105	2,75	2,81	1,78	4,02	0,99	5,02
	35	5	1,97	3,78	1,52	4,35	1,47	4,42
		10	1,78	4,02	1,45	4,43	1,42	4,47
		15	1,72	4,10	1,39	4,52	1,35	4,56
		20	1,57	4,29	1,31	4,62	1,30	4,63
		25	1,27	4,66	1,24	4,70	1,24	4,70
		30	1,24	4,70	1,18	4,78	1,18	4,78
		45	1,21	4,74	1,08	4,91	1,14	4,83
		60	1,17	4,78	1,05	4,94	1,09	4,89
		75	1,10	4,88	0,98	5,02	1,03	4,97
		90	1,97	3,78	1,52	4,35	0,96	5,05
		105	1,78	4,02	1,45	4,43	1,15	4,81
	45	5	1,13	4,84	1,10	4,88	1,97	3,79
		10	1,08	4,91	1,12	4,85	1,84	3,95
		15	1,05	4,94	0,99	5,02	1,76	4,05
		20	0,98	5,03	0,86	5,17	1,68	4,15
		25	0,72	5,35	0,79	5,27	1,61	4,24
		30	0,69	5,39	0,74	5,32	1,56	4,30
		45	0,62	5,47	0,69	5,39	1,51	4,36
		60	0,56	5,55	0,65	5,44	1,47	4,42
		75	0,53	5,58	0,47	5,67	1,41	4,49
		90	1,13	4,84	1,10	4,88	1,97	3,79
		105	1,08	4,91	1,12	4,85	1,84	3,95

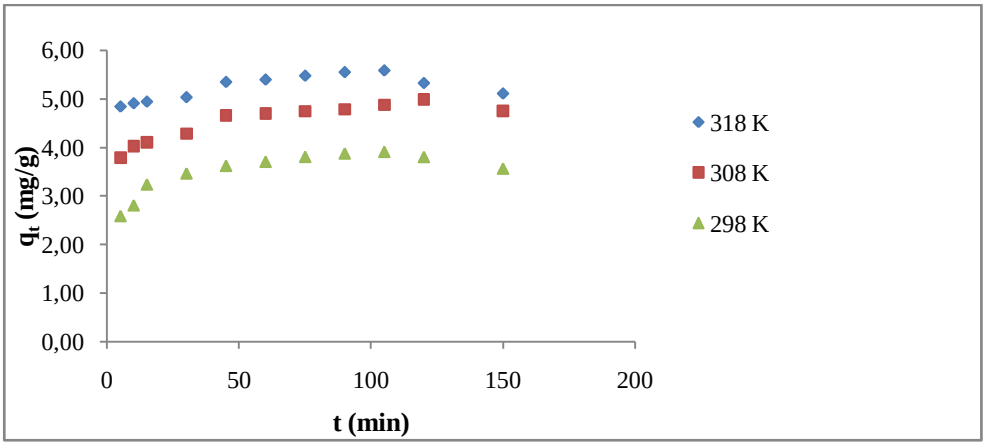
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon,**qt**(mg/g): t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.8. Farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second hız mertebe sabitleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

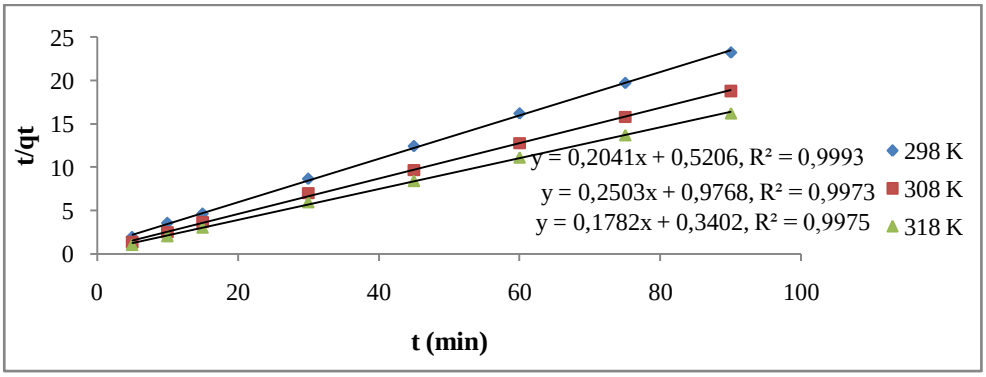
		Pseudo-First mertebe sabitleri			**Pseudo-Second mertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**Kp_F (1/dak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**	**Kps (g/mgdak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**
B1	25	0,00207	7,3316	0,837	0,06413	3,9952	0,997
	35	0,00161	7,3367	0,886	0,08001	4,8996	0,999
	45	0,00138	6,7577	0,956	0,09334	5,6117	0,998
FL	25	0,03224	0,9082	0,930	0,11532	8,6714	0,999
	35	0,01566	0,8408	0,985	0,12514	7,9912	0,999
	45	0,01082	0,9734	0,968	0,13684	7,3079	0,999
FS	25	0,01889	0,7709	0,987	0,10854	4,5249	0,998
	35	0,01704	0,695	0,985	0,11812	4,9826	0,999
	45	0,04099	0,7811	0,936	0,13444	5,6561	0,997

(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

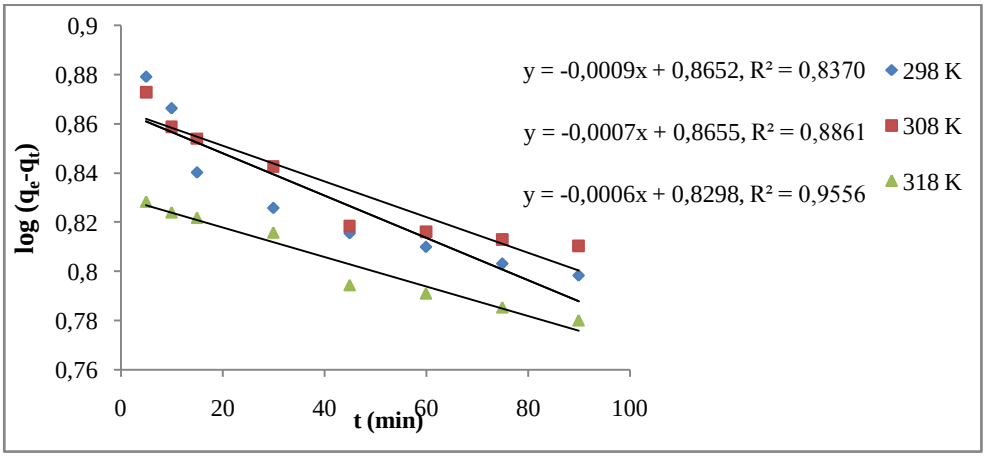
Çizelge 5.8 incelendiğinde farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı(R^2) > 0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyonun sıcaklık artışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.



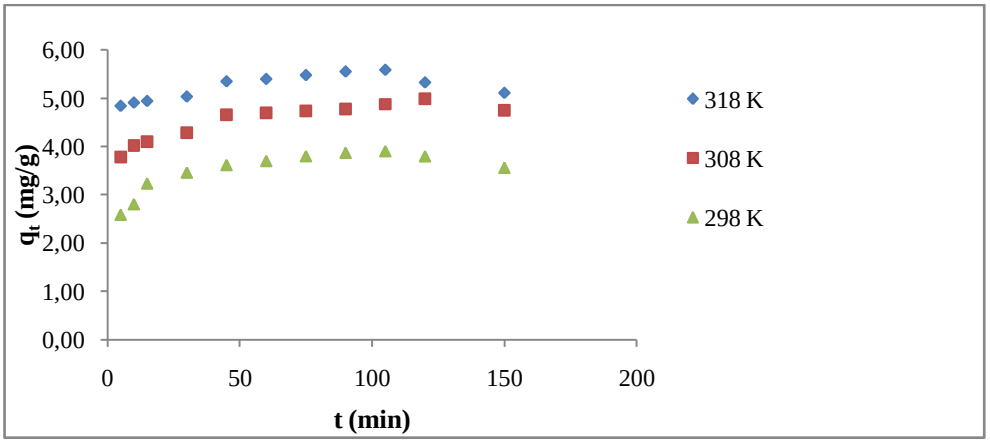
Şekil 5.16.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi



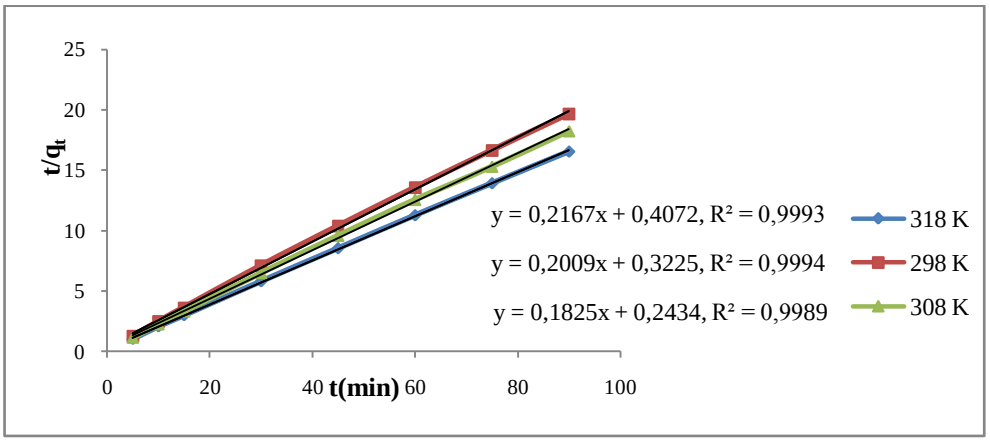
Şekil 5.17. B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=4.5, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



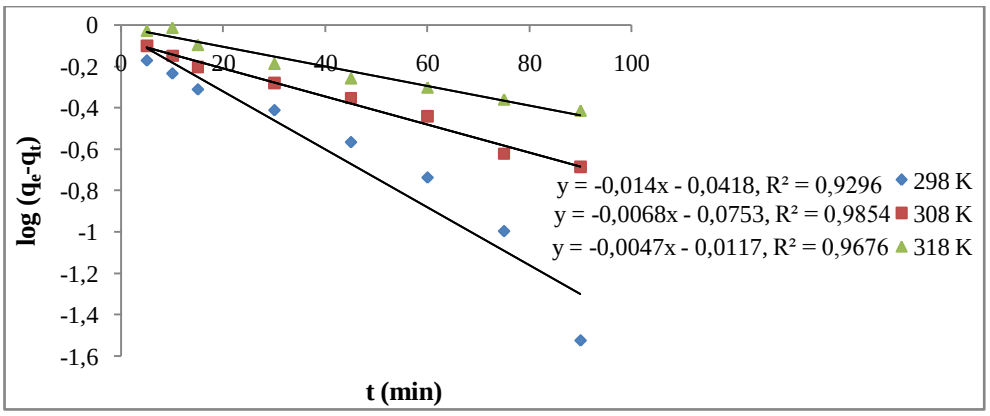
Şekil 5.18.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-firstmertebeçizimleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=4.5, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak).



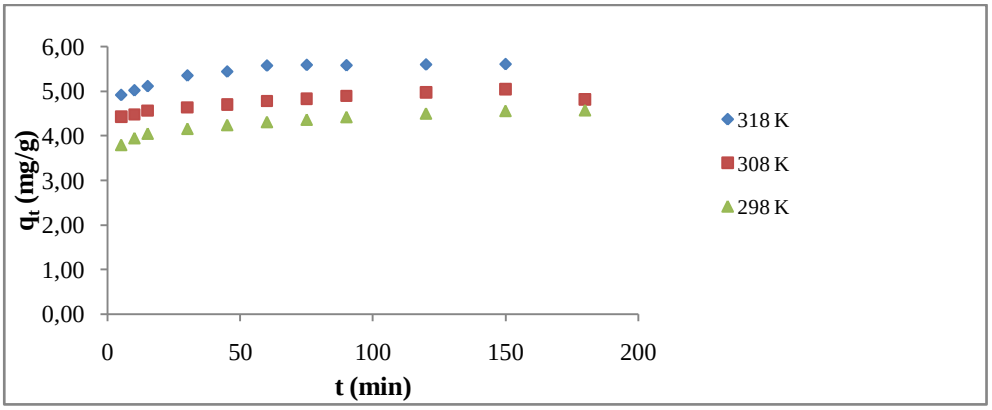
Şekil 5.19.F1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=4.0, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



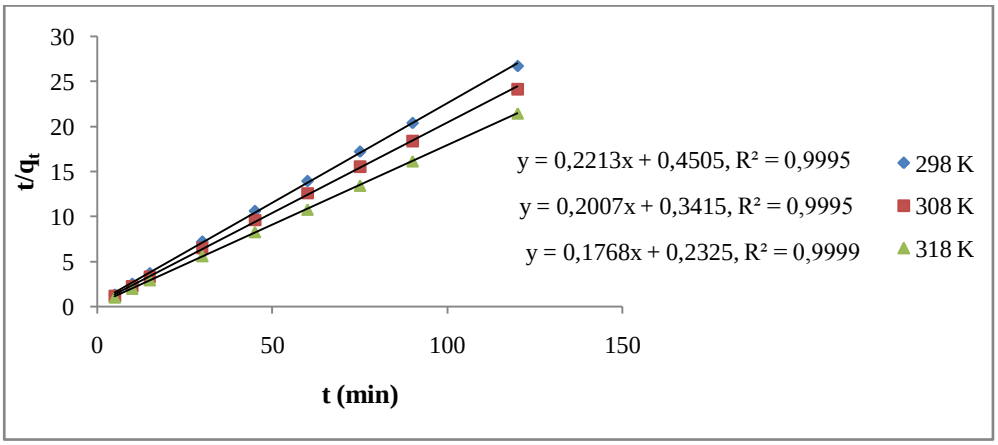
Şekil 5.20. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.040g, pH=4.0, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



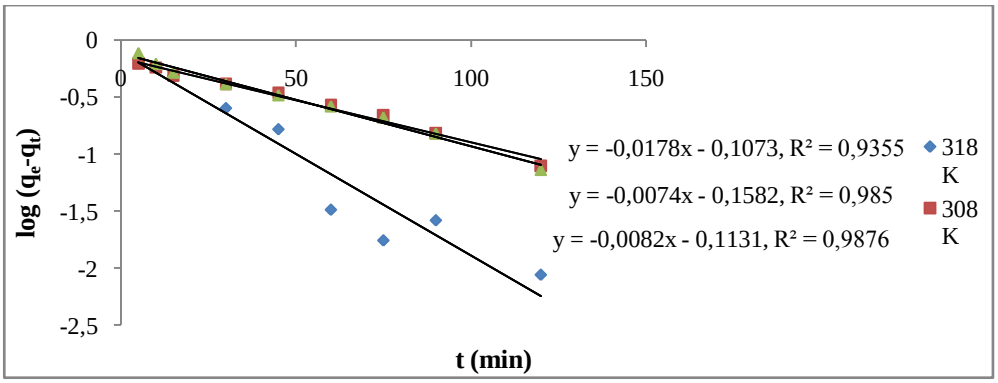
Şekil 5.21. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebeçizimleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=4.0, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.22. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=5.0, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.23. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Secondmertebe çizimleri (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=5.0, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.24. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cu(II)'nin biyosorbsiyonkinetiğiPseudo-First mertebe çizimleri(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=5.0, m=0.040g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

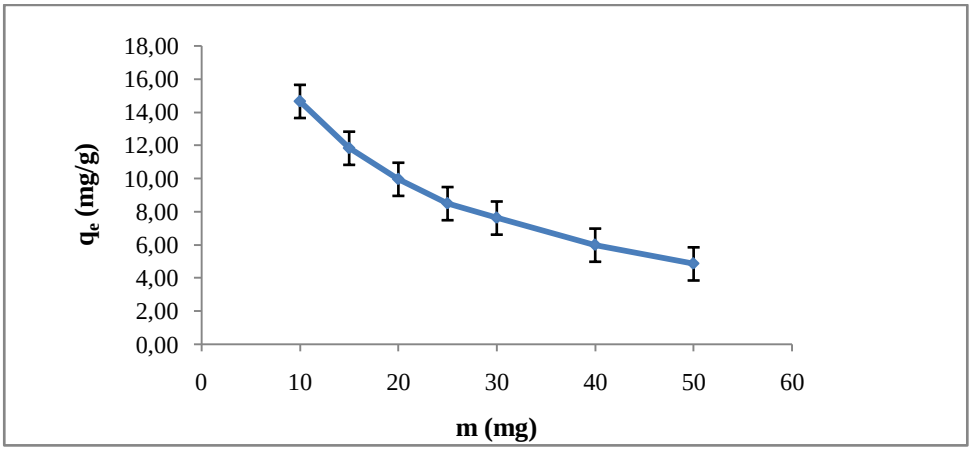
5.1.1.5. Cu(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri

Çizelge 5.9.25^{o}C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu(biyokütle miktarı) etkisi (C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

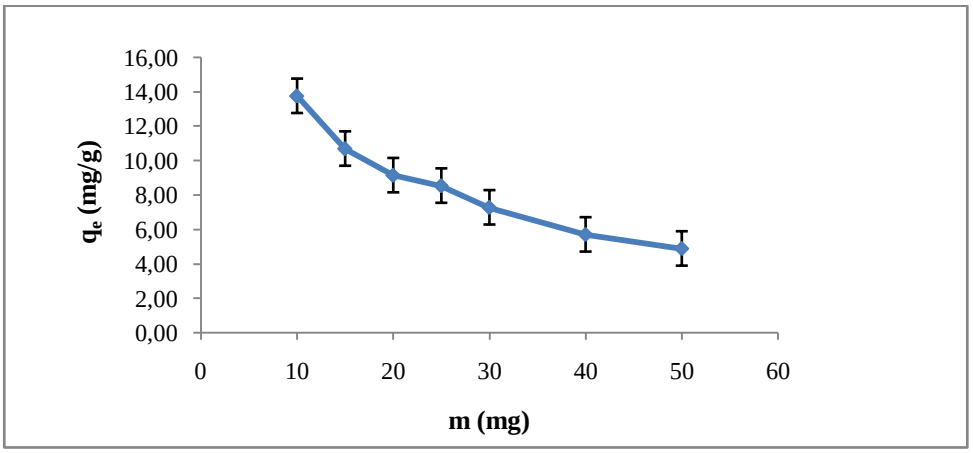
B1			**Fl**			**Fs**		
m (mg)	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
10	2,07	14,65	10,00	2,25	13,77	10,00	1,51	17,47
15	1,45	11,83	15,00	1,79	10,70	15,00	1,32	12,27
20	1,02	9,96	20,00	1,34	9,16	20,00	1,12	9,71
25	0,76	8,49	25,00	0,73	8,55	25,00	1,06	7,89
30	0,43	7,62	30,00	0,63	7,29	30,00	0,89	6,85
40	0,21	5,98	40,00	0,43	5,71	40,00	0,54	5,58
50	0,15	4,86	50,00	0,11	4,90	50,00	0,33	4,68

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı)

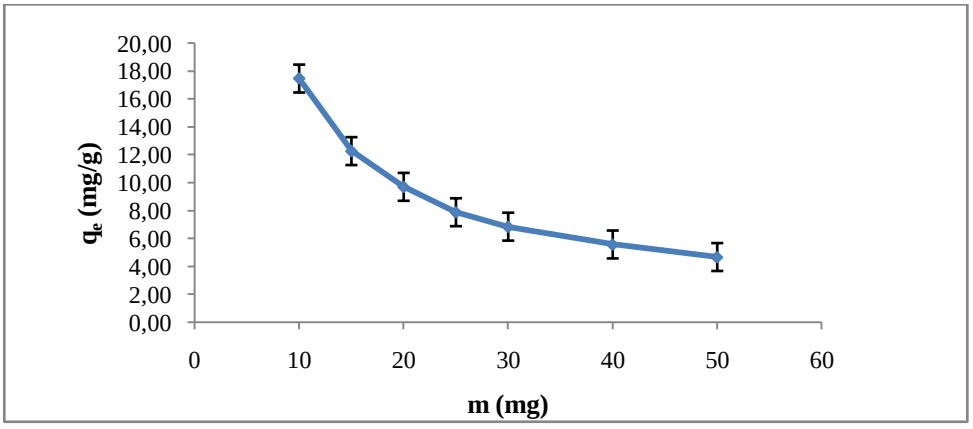
Başlangıç konsantrasyonu5 mg/L olan Cu(II) çözeltisi çizelge 5.9'da görüldüğü gibi farklı miktarlarda biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyon prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi. Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı ile yapıldı.



Şekil 5.25.B1biyosorbentinin 25 °C'deCu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, pH=4.5, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.26. Fl biyosorbentinin 25 °C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, pH=4.0, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.27. Fs biyosorbentinin 25 °C'de Cu(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi qe(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, pH=5.0, hız=150 rpm ve t=120 dak)

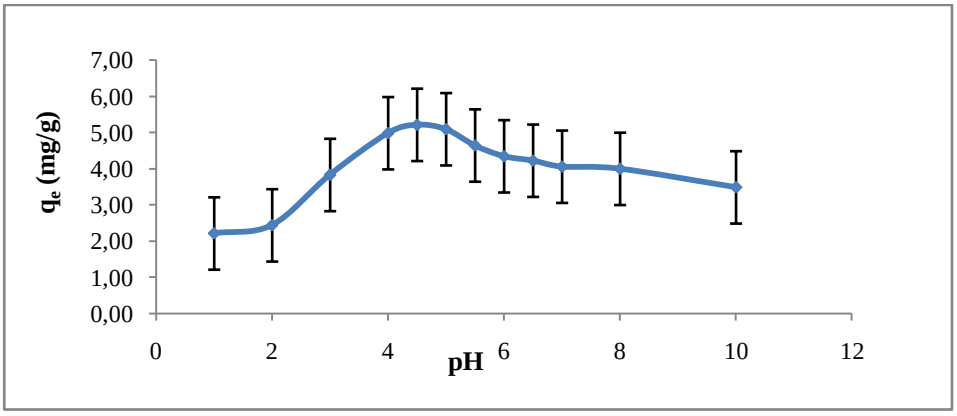
5.1.1.6. Cu(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.10. Cu(II) için farklı biyosorbentlerin25 ^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri
(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.040g, hız=150 rpm ve t=120 dak)

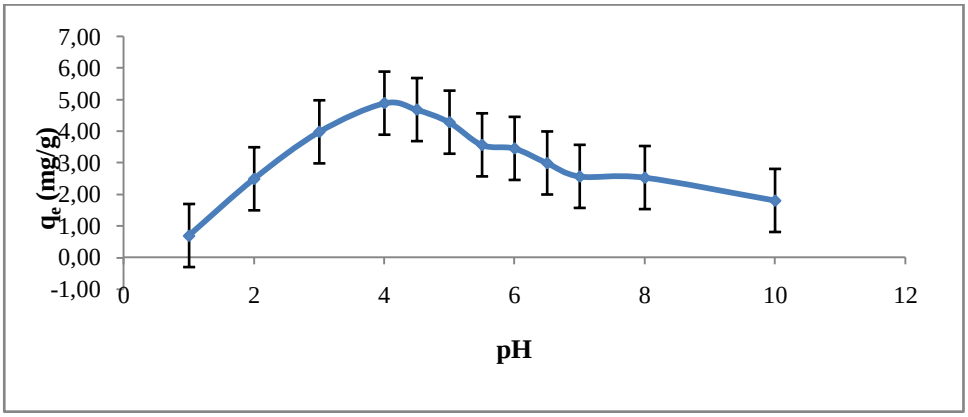
B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
1	3,23	2,21	1	4,15	4,92	1	3,65	6,25
2	3,05	2,44	2	3,01	3,14	2	3,03	6,25
3	1,94	3,83	3	1,82	1,28	3	1,72	6,25
4	1,01	4,98	4	1,09	0,15	4	1,14	6,25
4,5	0,83	5,22	4,5	1,26	0,40	4,5	0,92	6,25
5	0,93	5,09	5	1,58	0,90	5	0,87	6,25
5,5	1,29	4,64	5,5	2,15	1,80	5,5	1,05	6,25
6	1,52	4,35	6	2,24	1,94	6	1,97	6,25
6,5	1,62	4,22	6,5	2,61	2,52	6,5	2,13	6,25
7	1,75	4,06	7	2,95	3,05	7	2,84	6,25
8	1,8	4	8	2,98	3,09	8	2,96	6,25
10	2,21	3,49	10	3,56	4,00	10	3,07	6,25

(C_e: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı)

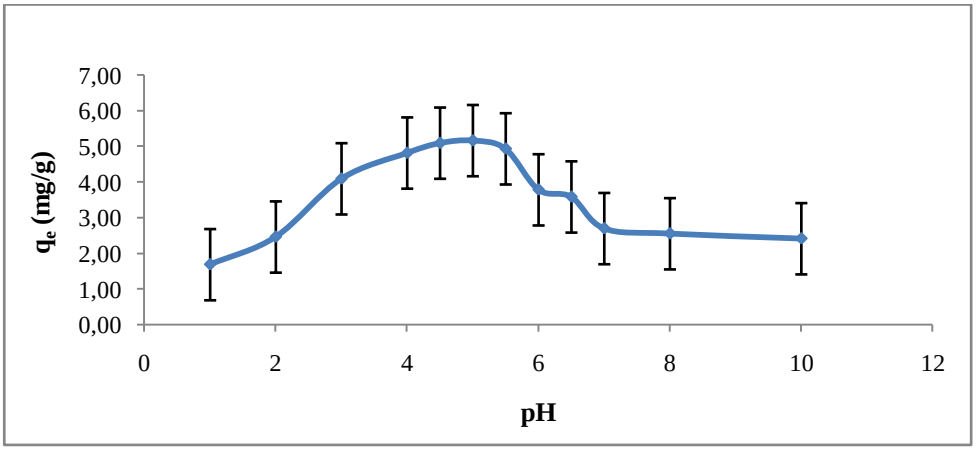
Cu(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimum pH değerleri sırasıyla 4.5, 4.0 ve 5.0 belirlenmiştir. Diğer biyosorbsiyon çalışmaları belirlenen optimum pH'larda yapıldı.



Şekil 5.28.B1 biyosorbentinin 25 °C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL. m=0,040g, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.29. Fl biyosorbentinin 25°C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.040g, hız=150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.30. Fs biyosorbentinin 25 °C'de Cu(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.040g, hız=150 rpm ve t=120 dak)

5.1.2.Cd(II) İçin BiyosorbsiyonVerileri

5.1.2.1.Cd(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri

Çizelge 5.11. Farklı biyosorbentler üzerinde Cd(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

		Freundlich sabitleri			**Langmuir sabitleri**		
	T (K)	**K_F (1/dak)**	**n**	**R^2**	**Q_m (mg/g)**	**b (L/mg)**	**R^2**
B1	298	7,56	2,75	0,8420	17,79	0,993	0,9967
	308	9,40	2,68	0,8423	21,14	1,185	0,9954
	318	11,53	3,09	0,9223	22,99	1,548	0,9991
F1	298	7,30	2,62	0,8415	17,45	1,044	0,9896
	308	9,69	2,69	0,8825	21,79	1,174	0,9959
	318	11,65	2,78	0,8793	24,51	1,397	0,9993
Fs	298	6,81	2,87	0,8923	15,85	1,006	0,9906
	308	9,29	2,85	0,9465	19,38	1,643	0,9922
	318	11,43	3,10	0,8545	21,46	2,273	0,9964

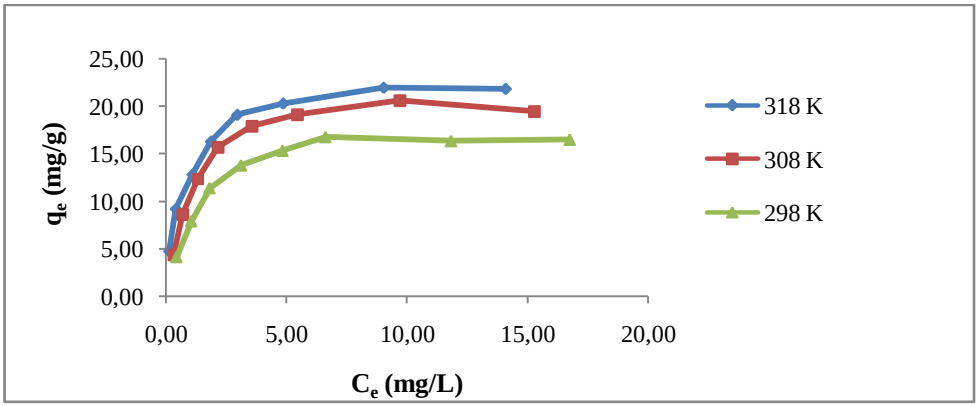
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) ,**R^2:**Korelasyonkatsayısı.)

Çizelge 5.11'de görüldüğü gibi Cd(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentleri üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 18-25 mg/g arasında değiştiği tespit edildi. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görüldü. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

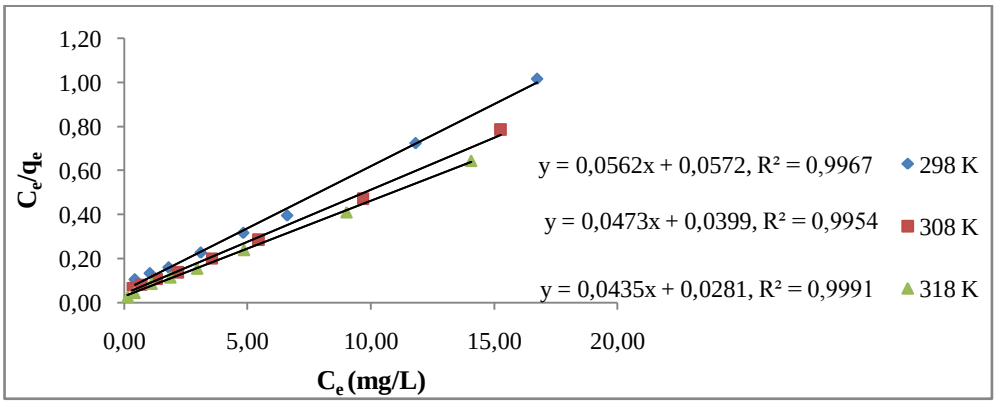
Çizelge 5.12. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o** (mg/L)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
B1	**25**	2.5	0,43	4,14	-0,90	0,62	0,43	0,103
		5	1,04	7,92	-0,40	0,90	1,04	0,131
		7.5	1,80	11,40	0,04	1,06	1,80	0,158
		10	3,11	13,79	0,27	1,14	3,11	0,225
		12.5	4,83	15,34	0,47	1,19	4,83	0,315
		15	6,61	16,78	0,69	1,22	6,61	0,394
		20	11,82	16,36	0,96	1,21	11,82	0,722
		25	16,75	16,50	1,15	1,22	16,75	1,015
	35	2,5	0,32	4,37	-0,50	0,64	0,32	0,072
		5	0,69	8,61	-0,16	0,94	0,69	0,080
		7.5	1,32	12,36	0,12	1,09	1,32	0,107
		10	2,16	15,68	0,33	1,20	2,16	0,138
		12.5	3,56	17,88	0,55	1,25	3,56	0,199
		15	5,45	19,10	0,74	1,28	5,45	0,285
		20	9,70	20,60	0,99	1,31	9,70	0,471
		25	15,28	19,44	1,18	1,29	15,28	0,786
	45	2.5	0,13	4,75	-0,9	0,68	0,13	0,026
		5	0,40	9,20	-0,4	0,96	0,4	0,044
		7.5	1,09	12,81	0,04	1,11	1,09	0,085
		10	1,86	16,28	0,27	1,21	1,86	0,114
		12.5	2,95	19,10	0,47	1,28	2,95	0,154
		15	4,85	20,29	0,69	1,31	4,85	0,239
		20	9,02	21,96	0,96	1,34	9,02	0,411
		25	14,09	21,83	1,15	1,34	14,09	0,645

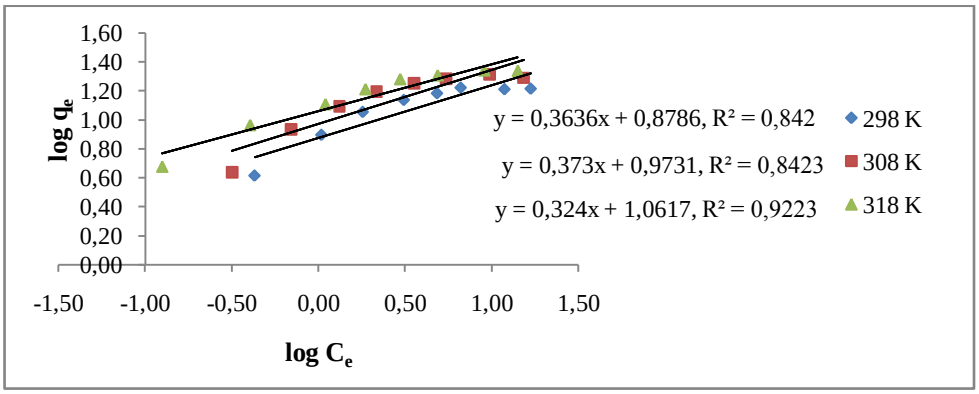
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı)



Şekil 5.31.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o =2.5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0, pH=6.0, V=50ml, m= 0.025 g, t=90 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.32.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

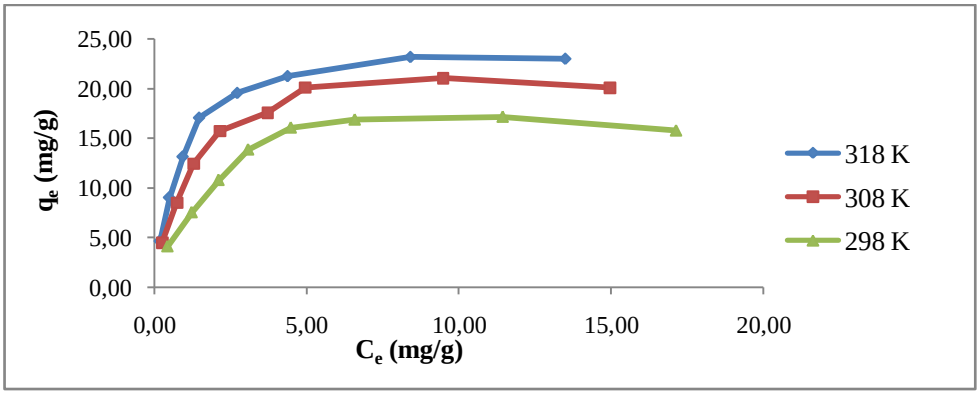


Şekil 5.33.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0,025 g ve hız=150 rpm)

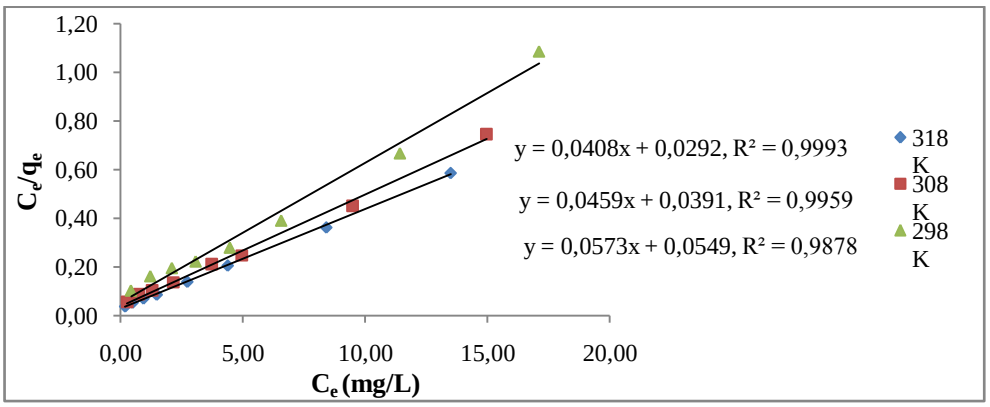
Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda F1 biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, V=50 mL, m=0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

Bakteri türü	T (^oC)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
					$\log C_e$	$\log q_e$	C_e	C_e/q_e
F1	25	2.5	0,42	4,15	-0,37	0,62	0,42	0,102
		5	1,22	7,57	0,08	0,88	1,22	0,161
		7.5	2,10	10,80	0,32	1,03	2,10	0,194
		10	3,07	13,86	0,49	1,14	3,07	0,222
		12.5	4,47	16,06	0,65	1,21	4,47	0,278
		15	6,57	16,86	0,82	1,23	6,57	0,390
		20	11,43	17,14	1,06	1,23	11,43	0,667
		25	17,12	15,76	1,23	1,20	17,12	1,086
	35	2.5	0,25	4,50	-0,61	0,65	0,25	0,055
		5	0,74	8,53	-0,13	0,93	0,74	0,086
		7.5	1,28	12,44	0,11	1,09	1,28	0,103
		10	2,14	15,72	0,33	1,20	2,14	0,136
		12.5	3,71	17,58	0,57	1,24	3,71	0,211
		15	4,95	20,10	0,69	1,30	4,95	0,246
		20	9,48	21,04	0,98	1,32	9,48	0,451
		25	14,97	20,06	1,18	1,30	14,97	0,746
	45	2.5	0,18	4,65	-0,76	0,67	0,18	0,04
		5	0,48	9,04	-0,32	0,96	0,48	0,05
		7.5	0,93	13,15	-0,03	1,12	0,93	0,07
		10	1,47	17,06	0,17	1,23	1,47	0,09
		12.5	2,72	19,56	0,43	1,29	2,72	0,14
		15	4,38	21,25	0,64	1,33	4,38	0,21
		20	8,41	23,18	0,92	1,37	8,41	0,36
		25	13,50	23,02	1,13	1,36	13,5	0,59

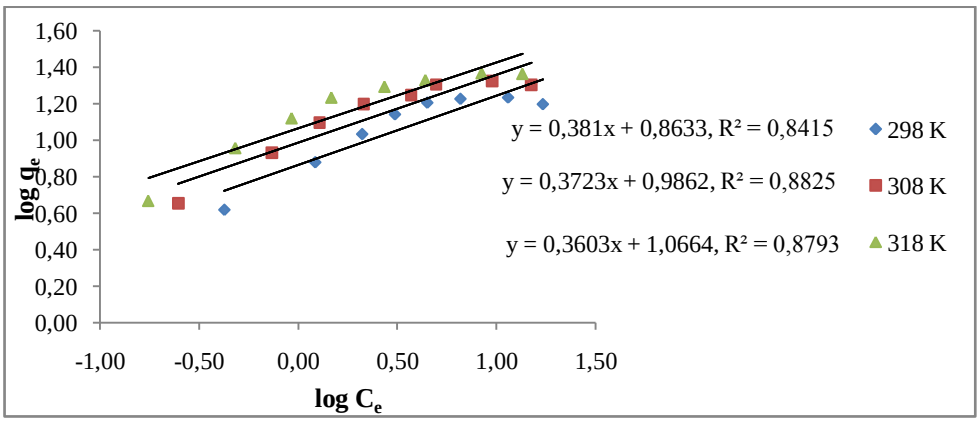
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı)



Şekil 5.34. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.35. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

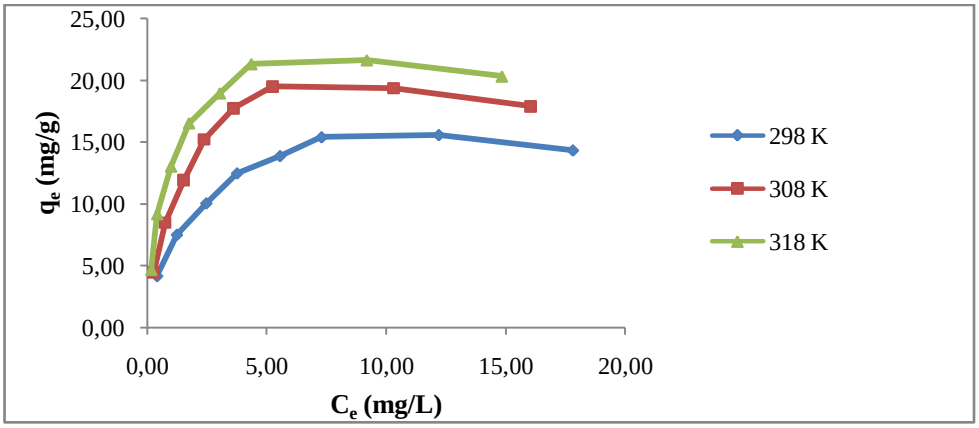


Şekil 5.36. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

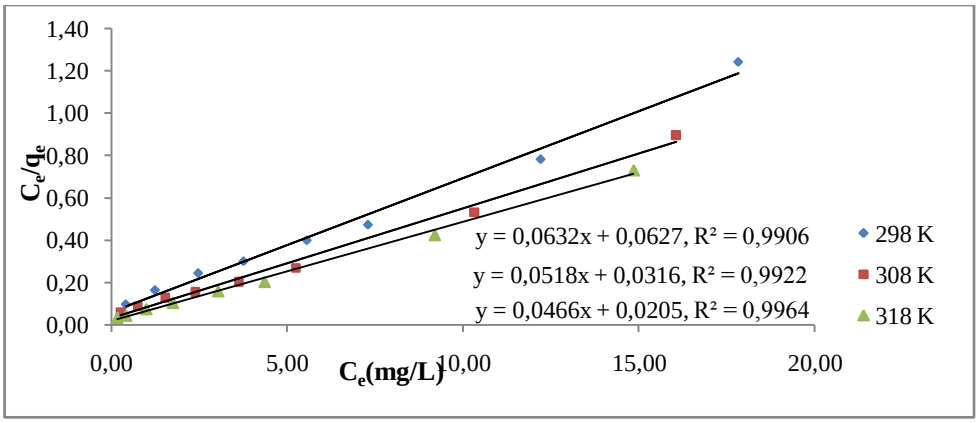
Çizelge 5.14. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, hız =150 rpm, t =90 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
Fs	**25**	2.5	0,41	4,18	-0,39	0,62	0,41	0,098
		5	1,24	7,52	0,09	0,88	1,24	0,165
		7.5	2,47	10,06	0,39	1,00	2,47	0,246
		10	3,76	12,48	0,58	1,10	3,76	0,301
		12.5	5,56	13,88	0,75	1,14	5,56	0,401
		15	7,30	15,40	0,86	1,19	7,30	0,474
		20	12,21	15,58	1,09	1,19	12,21	0,784
		25	17,83	14,34	1,25	1,16	17,83	1,244
	35	2.5	0,26	4,47	-0,58	0,65	0,26	0,059
		5	0,75	8,50	-0,12	0,93	0,75	0,088
		7.5	1,53	11,94	0,19	1,08	1,53	0,128
		10	2,39	15,23	0,38	1,18	2,39	0,157
		12.5	3,62	17,75	0,56	1,25	3,62	0,204
		15	5,25	19,50	0,72	1,29	5,25	0,269
		20	10,32	19,36	1,01	1,29	10,32	0,533
		25	16,05	17,89	1,21	1,25	16,05	0,897
	45	2.5	0,16	4,67	-0,79	0,67	0,16	0,035
		5	0,41	9,18	-0,39	0,96	0,41	0,045
		7.5	0,99	13,03	-0,01	1,11	0,99	0,076
		10	1,74	16,52	0,24	1,22	1,74	0,105
		12.5	3,03	18,94	0,48	1,28	3,03	0,160
		15	4,35	21,30	0,64	1,33	4,35	0,204
		20	9,19	21,61	0,96	1,33	9,19	0,425
		25	14,85	20,30	1,17	1,31	14,85	0,732

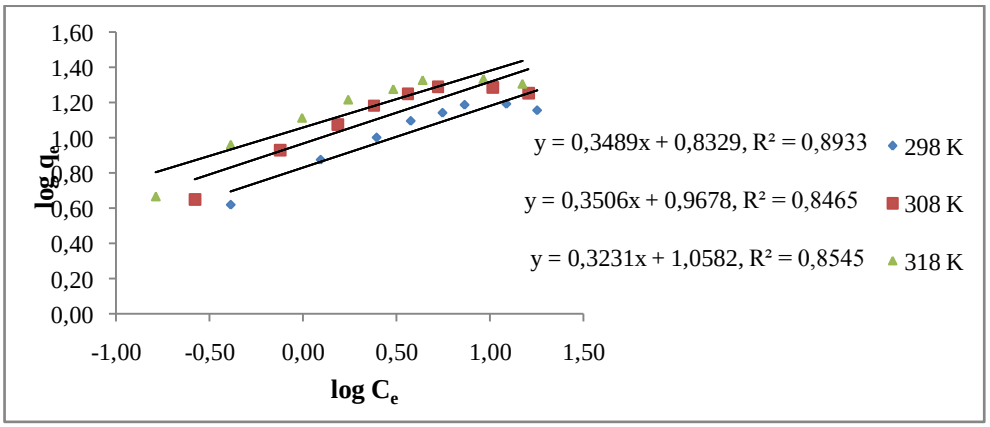
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu(mg/g) miktarı)



Şekil 5.37. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0,025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.38. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0,025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.39. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

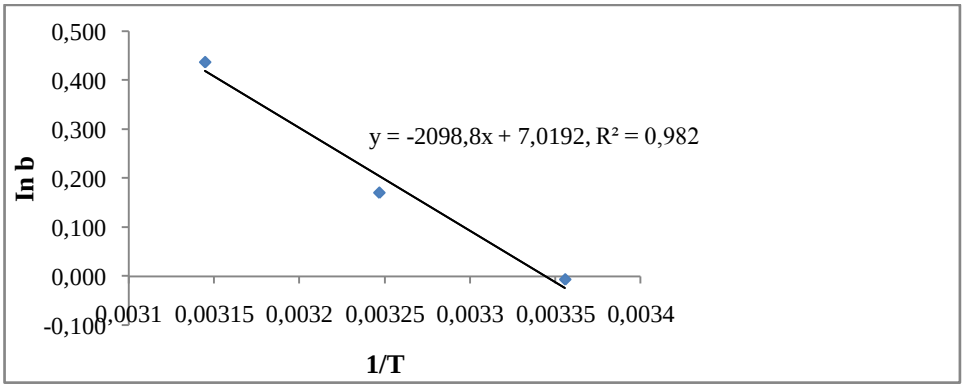
5.1.2.2. Cd(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.15. Farklı biyosorbentler üzerinde Cd(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonlarının verileri (C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, V=50 ml, m=0.025g, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

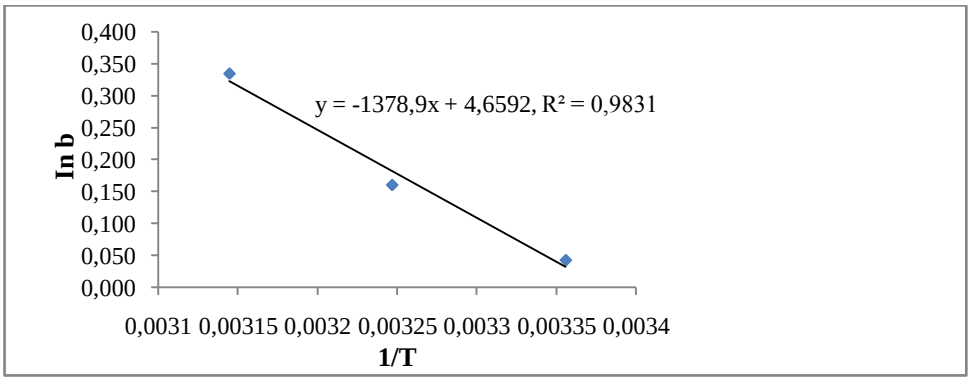
	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	-0,007	-0,182		
	308	$3,25.10^{-3}$	0,170	-0,772	17,40	59,03
	318	$3,14.10^{-3}$	0,437	-1,362		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,043	-0,202		
	308	$3,25.10^{-3}$	0,160	-0,593	15,48	39,08
	318	$3,14.10^{-3}$	0,335	-0,984		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,006	-0,332		
	308	$3,25.10^{-3}$	0,497	-1,422	32,15	108,91
	318	$3,14.10^{-3}$	0,821	-2,512		

(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:** Entalpi, **ΔS^o:** Entropi.)

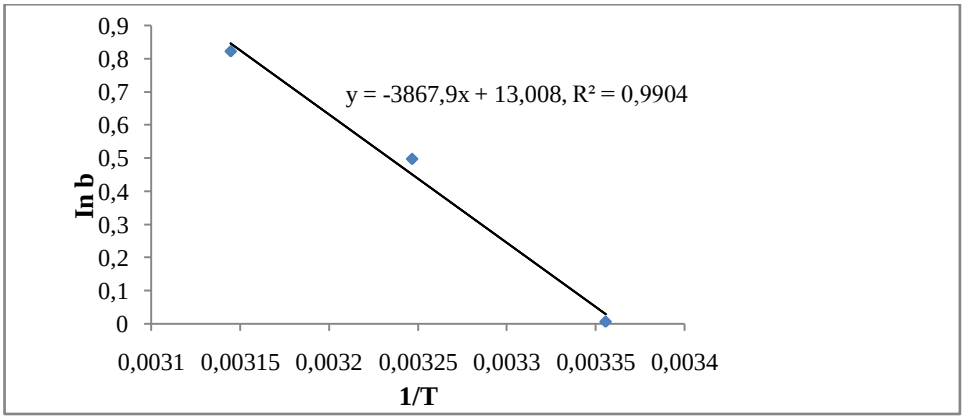
Çizelge 5.15'de görüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması biyosorbsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^o değeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



Şekil 5.40. B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak V=50 ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.41. Fl biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, t=90 dak V=50 ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.42. Fs biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o =2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, t=90 dak V=50 ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

5.1.2.3. Cd(II) İçinAktivasyon Enerjisi Verileri

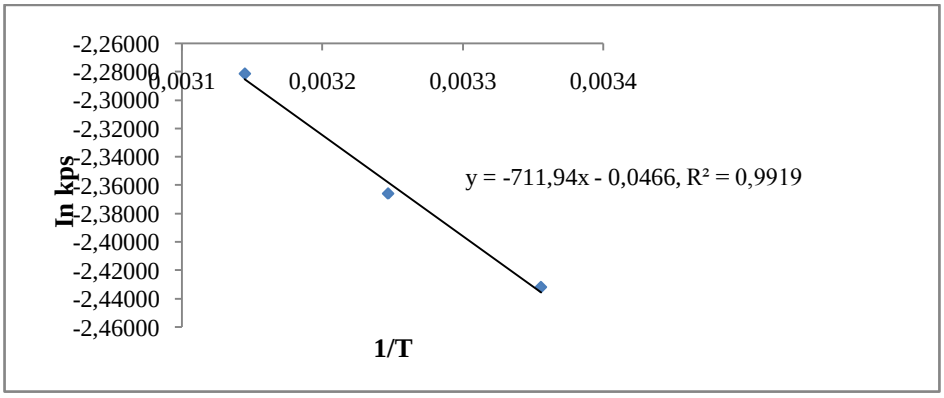
Çizelge 5.16. Farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri (C_o=2.5 ppm, V=50 ml, m=0,025g, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0878	-2,431	5,92
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0938	-2,365	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1021	-2,281	
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0359	-3,324	23,24
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0515	-2,965	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,0648	-2,735	
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,0442	-3,118	21,67
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0574	-2,857	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,0747	-2,593	

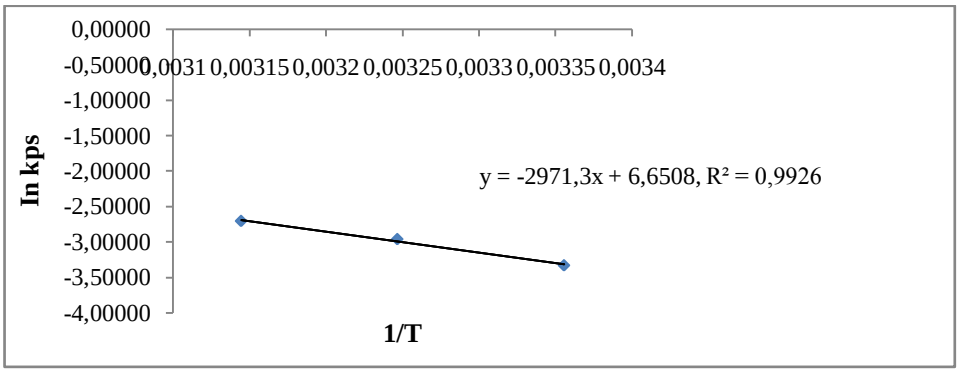
(**Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, E_a(kj/mol):Aktivasyon enerjisi.)

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir; fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50 kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (800 kjoule/mol) arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

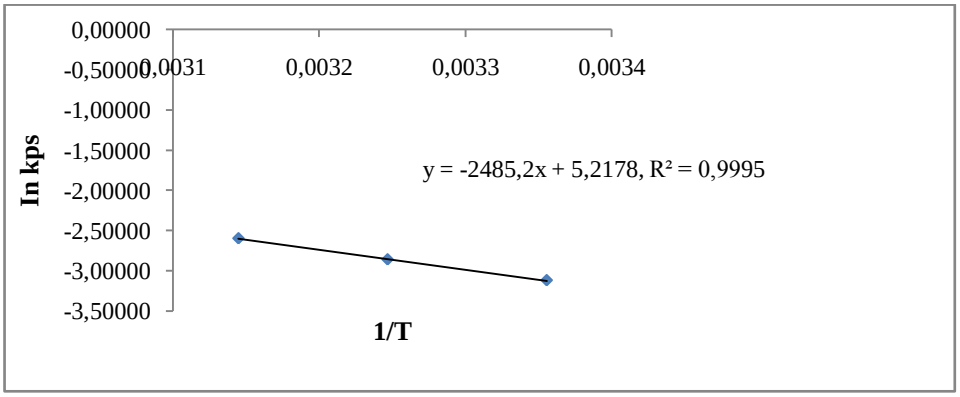
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010)'da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin (E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Cd(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin (E_a) sırasıyla 5.92, 23.24 ve 21.67 kj/mol çıktığı çizelge 5.16'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.43. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Cd(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5ppm, pH=6.0, t=90 dak, V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.44. Farklı sıcaklıklarda Flbiyosorbentinin Cd(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kpsçizimi(C_o=2.5ppm, pH=5.5, t=90 dak, V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda Fsbiyosorbentinin Cd(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 gve hız=150 rpm)

5.1.2.4. Cd(II) İçin Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.17.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Firstve Pseudo-Second mertebe verileri (C_o=2.5 ppm, t=90 dak, V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)

			B1		Fl		Fs	
		t	C_t	q_t	C_t	q_t	C_t	q_t
		(dak)	(ppm)	(mg/g)	(ppm)	(mg/g)	(ppm)	(mg/g)
Sıcaklık (°C)	25	5	1,08	2,84	1,42	2,17	0,86	3,28
		10	1,03	2,94	1,26	2,48	0,81	3,37
		15	0,98	3,05	1,18	2,65	0,75	3,51
		20	0,86	3,27	1,09	2,81	0,68	3,64
		25	0,75	3,5	0,97	3,06	0,63	3,75
		30	0,73	3,53	0,83	3,34	0,54	3,92
		40	0,72	3,56	0,76	3,48	0,47	4,06
		50	0,71	3,59	0,64	3,73	0,43	4,14
		60	0,65	3,7	0,59	3,83	0,38	4,24
		75	0,64	3,71	0,53	3,94	0,97	3,07
		90	0,61	3,79	0,79	3,43	1,67	1,65
	35	5	0,99	3,03	1,09	2,83	1,16	1,65
		10	0,76	3,47	0,96	3,07	1,1	2,69
		15	0,66	3,69	0,88	3,25	1,03	2,8
		20	0,6	3,8	0,77	3,46	0,95	2,94
		25	0,53	3,93	0,68	3,64	0,85	3,09
		30	0,5	4	0,59	3,82	0,71	3,31
		40	0,45	4,1	0,5	4	0,69	3,57
		50	0,43	4,14	0,45	4,11	0,64	3,63
		60	0,42	4,17	0,32	4,37	0,62	3,72
		75	0,41	4,19	0,91	3,18	0,85	3,76
		90	0,84	3,32	1,09	2,83	1,06	3,3
	45	5	0,48	4,04	0,76	3,49	1,78	1,43
		10	0,44	4,13	0,69	3,62	1,5	1,98
		15	0,39	4,22	0,6	3,8	1,19	2,61
		20	0,37	4,27	0,55	3,9	1,12	2,74
		25	0,34	4,31	0,49	4,03	1,07	2,85
		30	0,29	4,42	0,41	4,18	0,98	3,03
		40	0,19	4,61	0,34	4,33	0,94	3,11
		50	0,17	4,67	0,25	4,5	0,9	3,18
		60	0,16	4,69	0,16	4,68	0,88	3,23
		75	0,15	4,7	0,76	3,49	1,54	1,9
		90	0,17	4,67	0,69	3,62	1,52	1,95

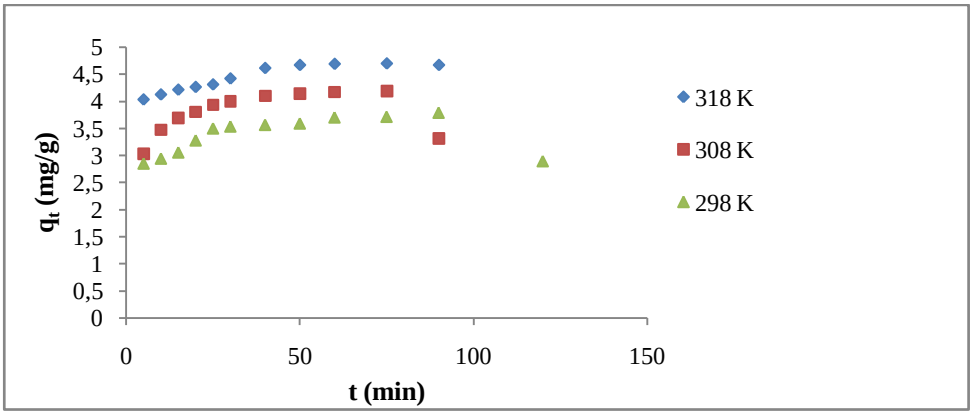
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon, **qt** (mg/g): t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.18. Farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe hız sabitleri(C_o=2.5 mg/L, m=0.025g, V=50 ml, hız=150 rpm ve t=90 dak)

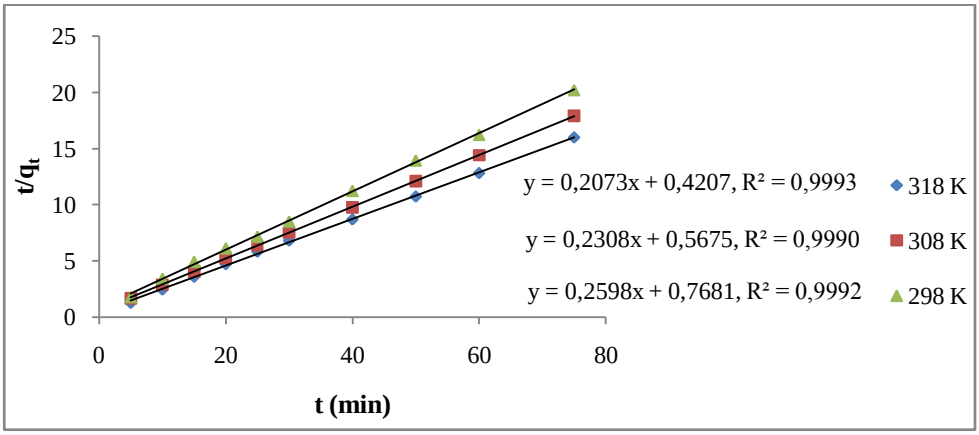
		Pseudo-First mertebe sabitleri			**Pseudo-Second mertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**Kp_F (1/dak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**	**Kps (g/mgdak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**
B1	25	0,0377	1,0624	0,9422	0,0878	3,8491	0,9992
	35	0,0274	1,678	0,2191	0,0938	4,3327	0,9993
	45	0,0315	1,6923	0,2129	0,1021	4,8239	0,9990
FI	25	0,0216	2,0054	0,9515	0,036	3,8462	0,9899
	35	0,0196	1,6308	0,8901	0,0516	4,2141	0,9967
	45	0,0193	1,3465	0,9457	0,0648	4,529	0,9969
Fs	25	0,0371	1,0686	0,9622	0,0442	3,391	0,9986
	35	0,0348	1,4348	0,9570	0,0574	3,8358	0,9967
	45	0,0117	0,9645	0,2004	0,0747	4,2052	0,9977

(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

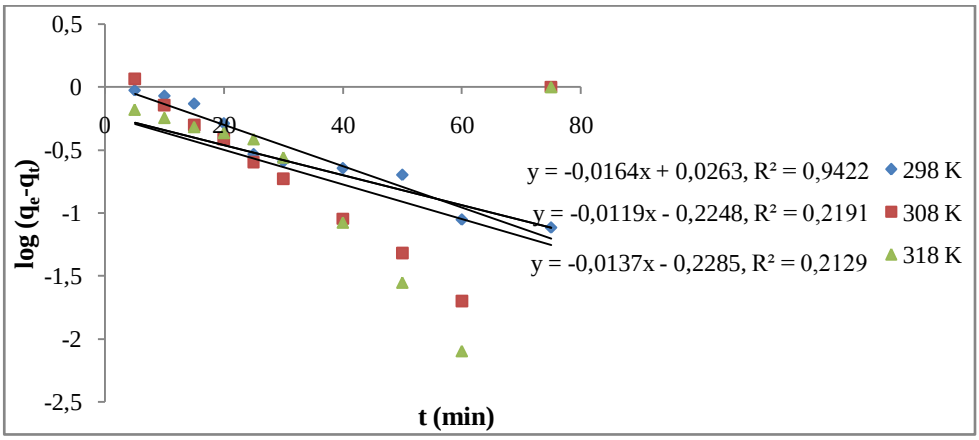
Çizelge 5.8 incelendiğinde farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı R^2>0.99değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.



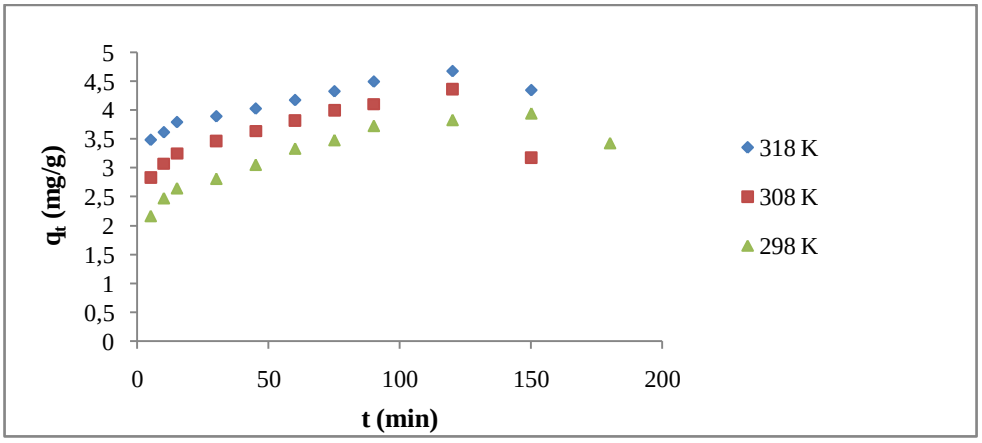
Şekil 5.46.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi (C_o=2.5ppm, pH=6.0, V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



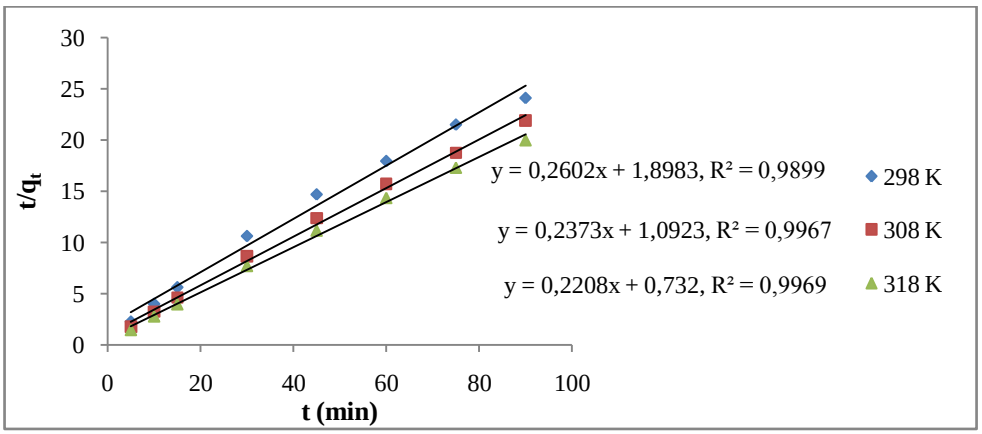
Şekil 5.47.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri(C_o=2.5ppm, pH=6.0, t=75dak,V=50ml, m= 0.025 gve hız=150 rpm)



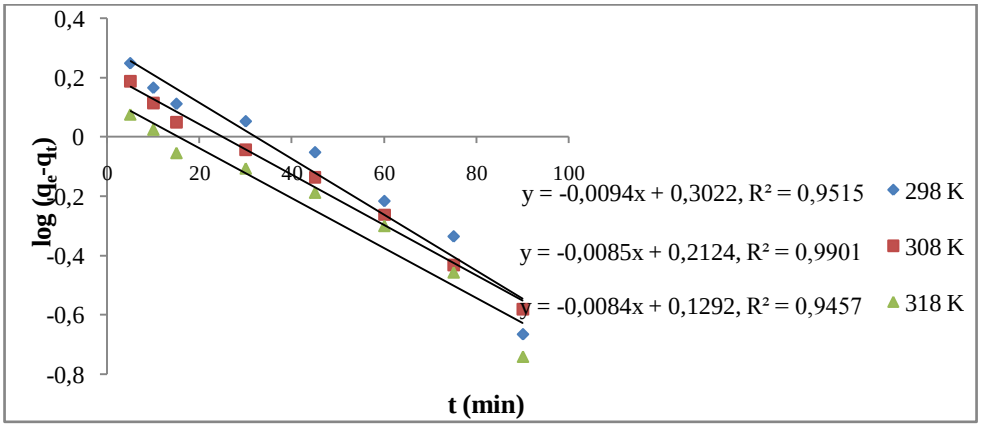
Şekil 5.48.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, t=75dak ve hız=150 rpm)



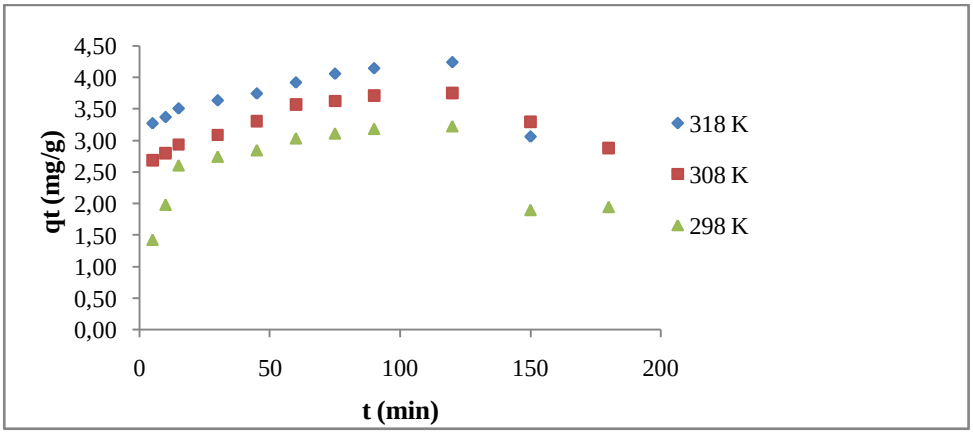
Şekil 5.49. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi(C_o=2.5ppm, pH=5.5, V=50ml, m= 0.025 gve hız=150 rpm)



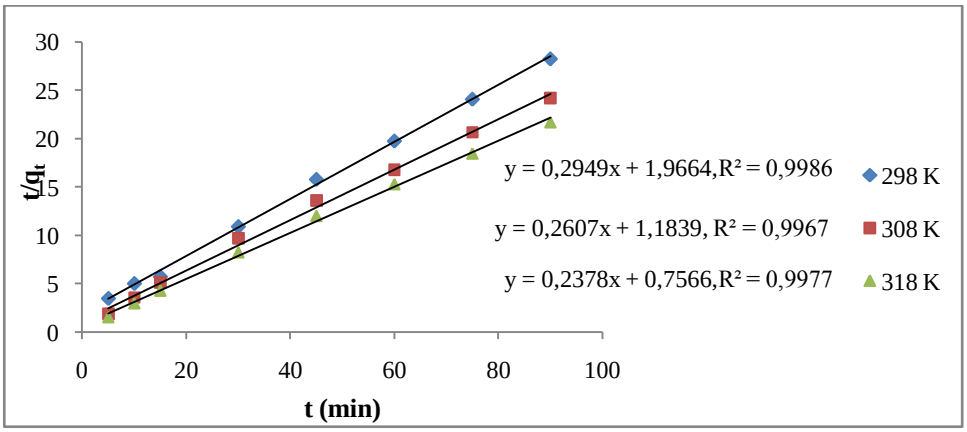
Şekil 5.50. Fl biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Secondmertebe çizimleri(C_o=2.5ppm, pH=5.5, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



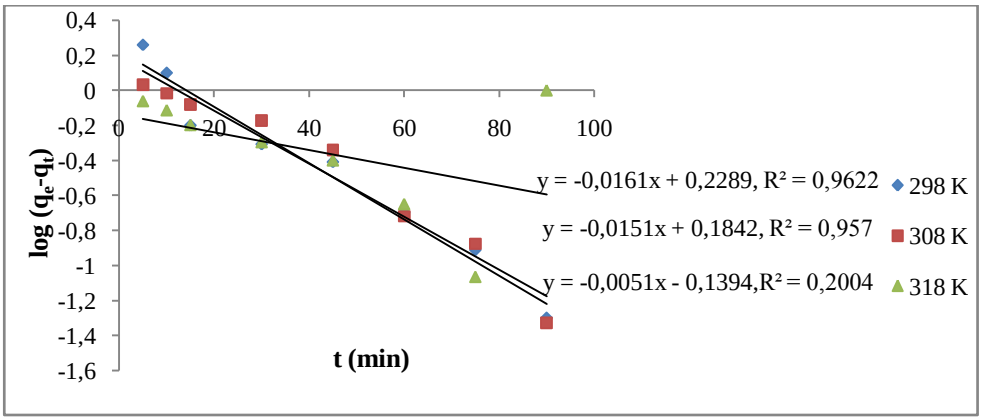
Şekil 5.51. Flbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o=2.5ppm, pH=5.5, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g, ve hız=150 rpm)



Şekil 5.52. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi(C_o=2.5ppm, pH=6.0, V=50ml, m= 0.025 gve hız=150 rpm)



Şekil 5.53. Fs biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri(C_o=2.5ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5.54. Fs biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Cd(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o=2.5ppm, pH=6.0, t=90 dak,V=50ml, m= 0.025 gve hız=150 rpm)

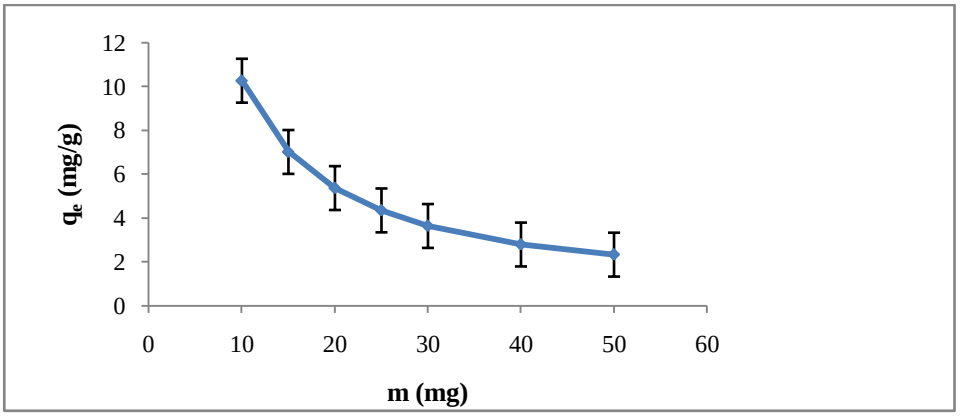
5.1.2.5. Cd(II) İçin Biyosorbent Dozu Etkisi

Çizelge 5.19. 25°C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu(biyosorbent miktarı) etkisi
(C_o=5.0ppm(mg/L), V=50 ml, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

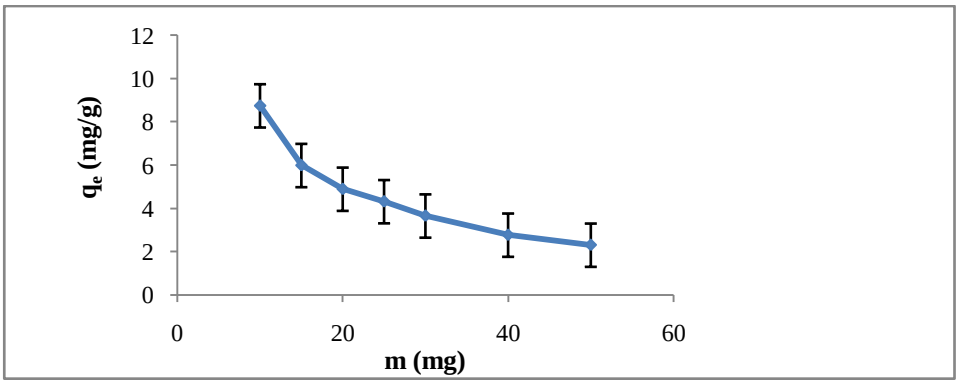
B1			Fl			Fs		
m (mg)	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
10	1	7,77	10	0,75	8,75	10	1,05	7,27
15	0,7	6,02	15	0,7	5,99	15	0,88	5,42
20	0,4	5,37	20	0,54	4,9	20	0,7	4,51
25	0,3	4,35	25	0,34	4,32	25	0,65	3,7
30	0,4	3,48	30	0,31	3,66	30	0,52	3,3
40	0,3	2,8	40	0,28	2,77	40	0,31	2,73
50	0,2	2,28	50	0,19	2,31	50	0,14	2,36

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

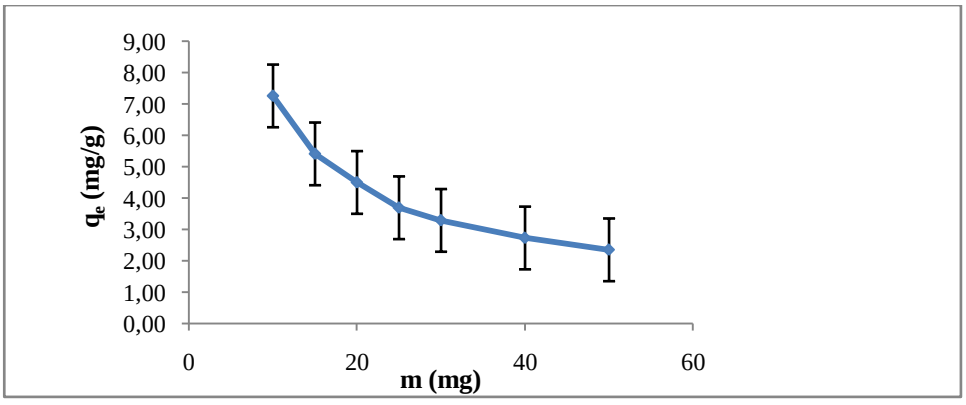
Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Cd (II) çözeltisi çizelge 5.19'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent dozu alınarak başlatılan biyosorbsiyon prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.



Şekil 5.55.B1 biyosorbentinin 25 °C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 ppm(mg/L), V=50 ml, pH=6.0, hız= 150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.56. Flbiyosorbentinin 25 °C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisiq_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=5.5 hız= 150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.57. Fs biyosorbentinin 25 °C'de Cd(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 mg/L, V=50 ml, pH=6 hız= 150 rpm, t=90 dak)

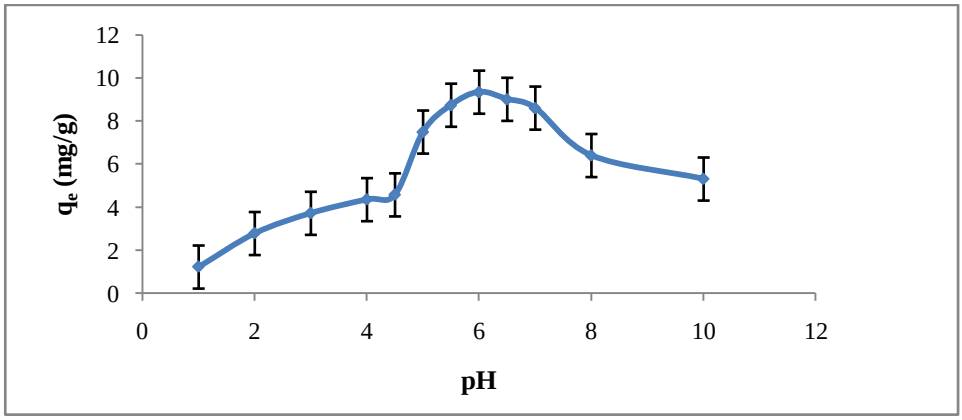
5.1.2.6. Cd(II) İçinFarklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.20.25 ^{o}C'de Cd(II) için farklı biyosorbentlerin biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri (C_o=5 ppm, V=50 mL, m=0,025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

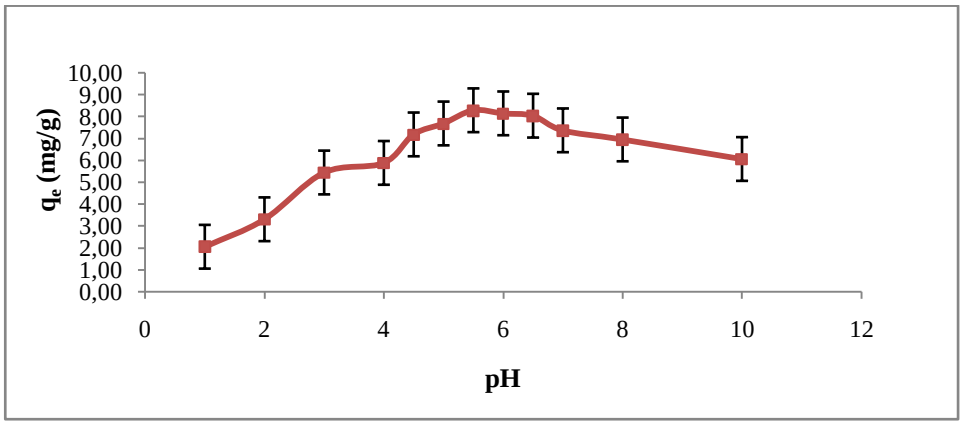
B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
1	4,08	1,83	1	3,98	2,04	1	3,54	2,92
2	3,91	2,19	2	3,35	3,29	2	3,06	3,88
3	3,14	3,73	3	2,84	5,43	3	2,85	4,30
4	2,82	4,36	4	2,06	5,87	4	1,59	6,83
4,5	2,71	4,58	4,5	1,41	7,17	4,5	0,85	8,30
5	1,25	7,5	5	1,16	7,67	5	0,60	8,80
5,5	0,63	8,75	5,5	0,86	8,28	5,5	0,48	9,15
6	0,32	9,35	6	0,93	8,14	6	0,42	9,24
6,5	0,49	9,02	6,5	0,98	8,03	6,5	1,19	7,62
7	0,69	8,61	7	0,73	7,36	7	1,29	7,41
8	1,80	6,41	8	1,52	6,94	8	1,51	6,99
10	2,34	5,32	10	1,97	6,05	10	1,65	6,71

(**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

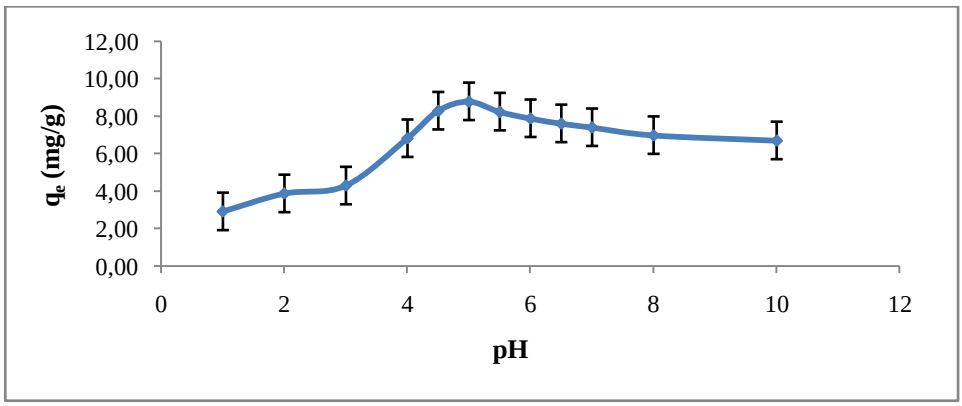
Cd(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimumpH değerleri sırasıyla 6.0, 5.5 ve 6.0 belirlendi. Diğer biyosorbsiyon çalışmaları optimumpH'larda yapıldı.



Şekil 5.58.25 °C'de B1 biyosorbentinin Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.59.25 °C'de Fl biyosorbentinin Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.60.25 °C'de Fs biyosorbentinin Cd(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

5.1.3. Pb(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri

5.1.3.1. Pb(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri

Çizelge 5.21. Farklı biyosorbentler üzerinde Pb(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm,V=50 mL, m=0.020 g, t=90 dak ve hız =150 rpm)

		Freundlich sabitleri			**Langmuir sabitleri**		
	T (K)	**K_F (1/dak)**	**n**	**R^2**	**Q_m (mg/g)**	**b (L/mg)**	**R^2**
B1	298	14,29	3,67	0,7567	31,85	1,246	0,9934
	308	18,08	3,92	0,8182	36,90	1,844	0,9966
	318	22,17	4,39	0,8517	40,82	2,917	0,9984
F1	298	15,10	3,51	0,7659	34,48	1,213	0,9936
	308	18,71	3,89	0,7866	38,02	1,977	0,9970
	318	22,29	3,88	0,8117	43,48	2,556	0,9975
Fs	298	14,25	3,36	0,778	33,67	1,151	0,9952
	308	17,58	3,51	0,7878	38,46	1,699	0,9931
	318	21,04	3,65	0,8082	42,92	2,354	0,9920

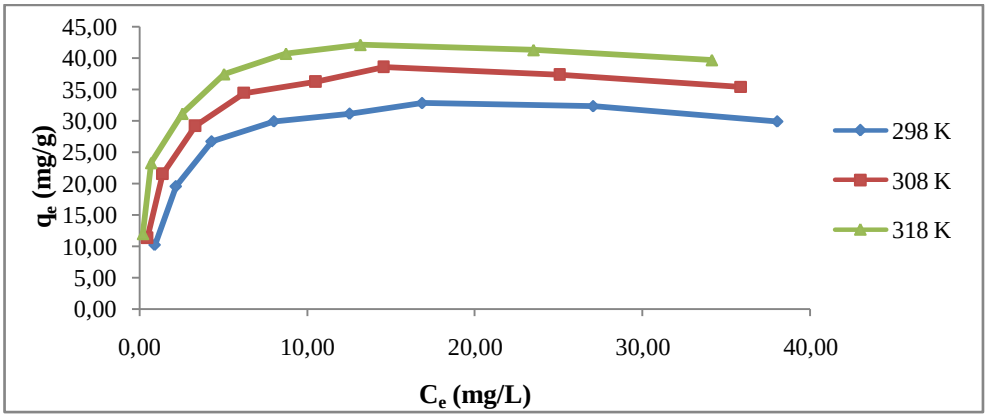
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) ,**R^2:**Korelasyon katsayısı.)

Çizelge 5.21'de görüldüğü gibi, Pb(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğünden görüldüğü üzere izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 32-44 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmektedir. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

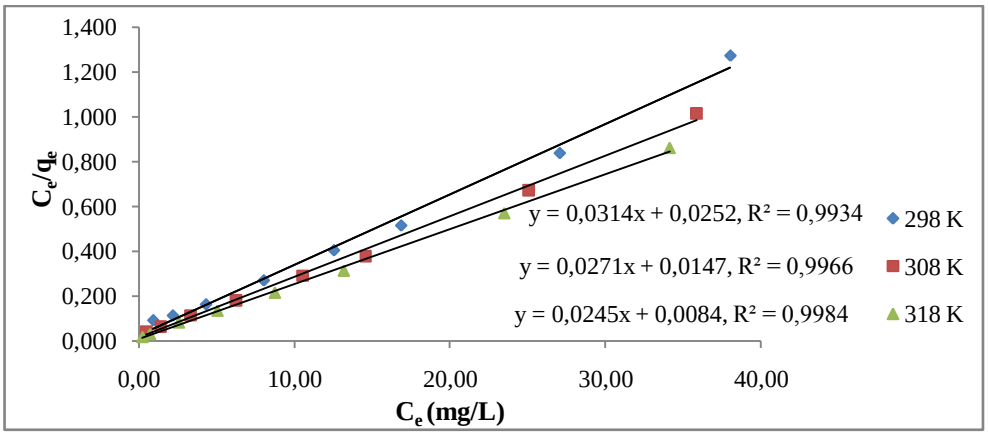
Çizelge 5.22. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=5.5,m=0,020 g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

Bakteri türü	T (°C)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
					$\log C_e$	$\log q_e$	C_e	C_e/q_e
B1	25	5	0,92	10,20	-0,04	1,01	0,92	0,090
		10	2,18	19,55	0,34	1,29	2,18	0,112
		15	4,31	26,72	0,63	1,43	4,31	0,161
		20	8,03	29,93	0,90	1,48	8,03	0,268
		25	12,54	31,15	1,10	1,49	12,54	0,403
		30	16,86	32,84	1,23	1,52	16,86	0,514
		40	27,06	32,34	1,43	1,51	27,06	0,837
		50	38,04	29,91	1,58	1,48	38,04	1,272
	35	5	0,46	11,35	-0,34	1,05	0,46	0,041
		10	1,39	21,53	0,14	1,33	1,39	0,065
		15	3,32	29,20	0,52	1,47	3,32	0,114
		20	6,23	34,43	0,79	1,54	6,23	0,181
		25	10,52	36,21	1,02	1,56	10,52	0,290
		30	14,58	38,56	1,16	1,59	14,58	0,378
		40	25,07	37,34	1,40	1,57	25,07	0,671
		50	35,86	35,35	1,55	1,55	35,86	1,014
	45	5	0,21	11,99	-0,69	1,08	0,21	0,017
		10	0,69	23,27	-0,16	1,37	0,69	0,030
		15	2,55	31,12	0,41	1,49	2,55	0,082
		20	5,04	37,41	0,70	1,57	5,04	0,135
		25	8,73	40,67	0,94	1,61	8,73	0,215
		30	13,17	42,08	1,12	1,62	13,17	0,313
		40	23,50	41,25	1,37	1,62	23,50	0,570
		50	34,14	39,65	1,53	1,60	34,14	0,861

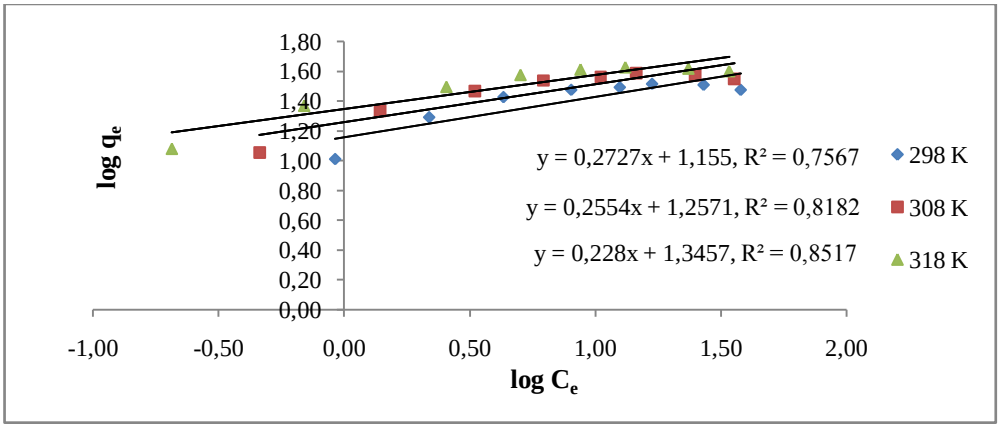
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))



Şekil 5.61.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.020 g, hız=150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.62.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.020 g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

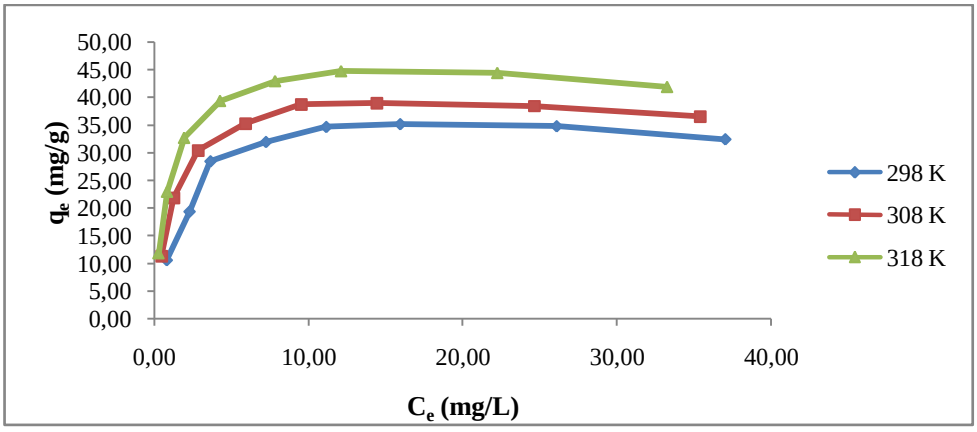


Şekil 5.63.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

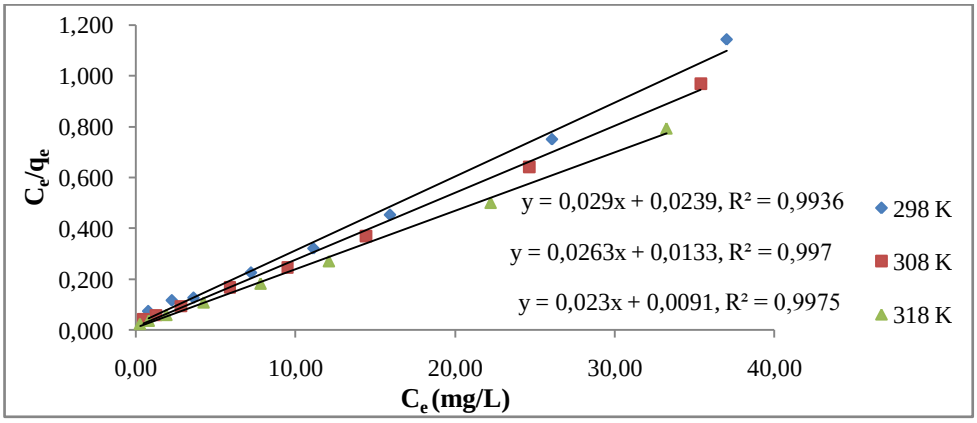
Çizelge 5.23.FI biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'ye ait biyosorbsiyon izoterm verileri (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=5.0, m=0.020 g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^{o}C)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
F1	**25**	5	0,79	10,52	-0,10	1,02	0,79	0,075
		10	2,27	19,32	0,36	1,29	2,27	0,118
		15	3,63	28,43	0,56	1,45	3,63	0,128
		20	7,23	31,93	0,86	1,50	7,23	0,226
		25	11,14	34,65	1,05	1,54	11,14	0,322
		30	15,94	35,15	1,20	1,55	15,94	0,453
		40	26,09	34,77	1,42	1,54	26,09	0,750
		50	37,03	32,42	1,57	1,51	37,03	1,142
	35	5	0,47	11,32	-0,32	1,05	0,47	0,042
		10	1,28	21,80	0,11	1,34	1,28	0,059
		15	2,85	30,38	0,45	1,48	2,85	0,094
		20	5,91	35,22	0,77	1,55	5,91	0,168
		25	9,53	38,69	0,98	1,59	9,53	0,246
		30	14,43	38,93	1,16	1,59	14,43	0,371
		40	24,65	38,38	1,39	1,58	24,65	0,642
		50	35,41	36,48	1,55	1,56	35,41	0,971
	45	5	0,28	11,80	-0,55	1,07	0,28	0,024
		10	0,84	22,91	-0,08	1,36	0,84	0,036
		15	1,94	32,65	0,29	1,51	1,94	0,059
		20	4,27	39,32	0,63	1,59	4,27	0,109
		25	7,84	42,90	0,89	1,63	7,84	0,183
		30	12,12	44,70	1,08	1,65	12,12	0,271
		40	22,25	44,38	1,35	1,65	22,25	0,501
		50	33,26	41,85	1,52	1,62	33,26	0,795

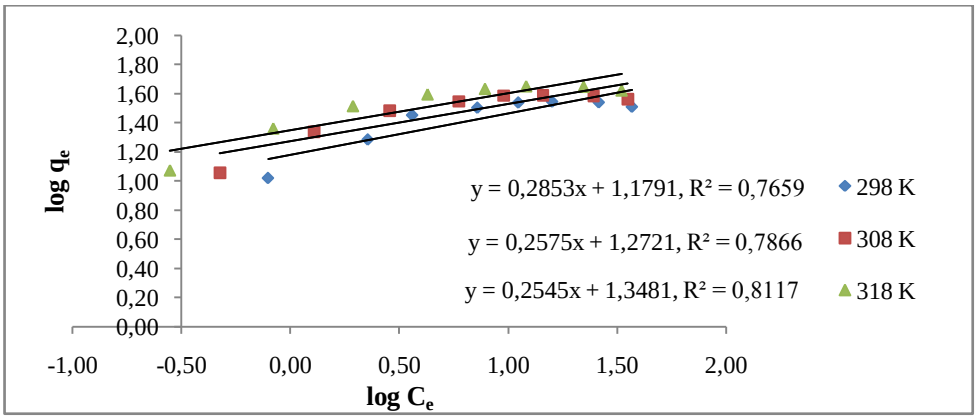
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))



Şekil 5.64. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonizotermleri (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.0, m= 0.020 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.65. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.0, m= 0.020 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

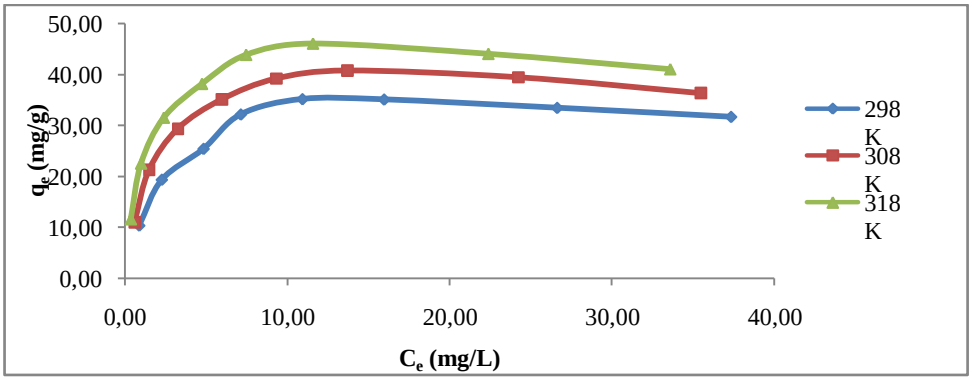


Şekil 5.66. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.0, m= 0.020 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

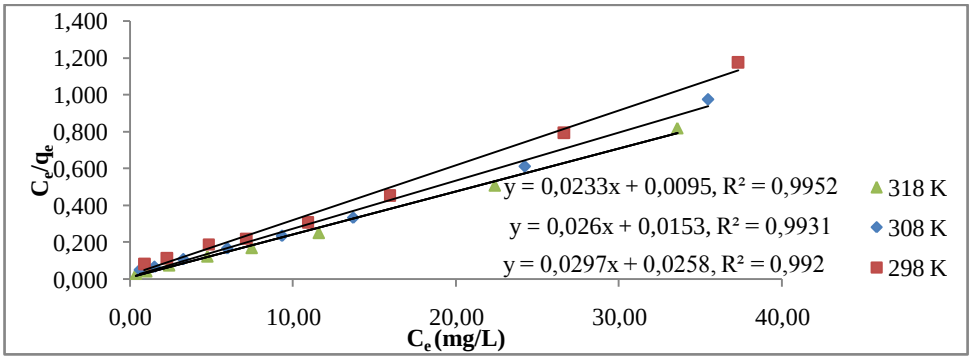
Çizelge 5.24. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.020 g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

					Freundlich verileri		Langmuir verileri	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
Fs	**25**	5	0,87	10,33	-0,06	1,01	0,87	0,084
		10	2,26	19,35	0,35	1,29	2,26	0,117
		15	4,83	25,43	0,68	1,41	4,83	0,190
		20	7,13	32,19	0,85	1,51	7,13	0,221
		25	10,92	35,20	1,04	1,55	10,92	0,310
		30	15,95	35,13	1,20	1,55	15,95	0,454
		40	26,61	33,49	1,42	1,52	26,61	0,794
		50	37,31	31,72	1,57	1,50	37,31	1,177
	35	5	0,59	11,04	-0,23	1,04	0,59	0,053
		10	1,48	21,30	0,17	1,33	1,48	0,069
		15	3,25	29,38	0,51	1,47	3,25	0,111
		20	5,95	35,13	0,77	1,55	5,95	0,169
		25	9,31	39,23	0,97	1,59	9,31	0,237
		30	13,68	40,80	1,14	1,61	13,68	0,335
		40	24,21	39,48	1,38	1,60	24,21	0,613
		50	35,46	36,35	1,55	1,56	35,46	0,976
	45	5	0,35	11,63	-0,46	1,07	0,35	0,030
		10	0,98	22,55	-0,01	1,35	0,98	0,043
		15	2,38	31,55	0,38	1,50	2,38	0,075
		20	4,73	38,18	0,67	1,58	4,73	0,124
		25	7,45	43,88	0,87	1,64	7,45	0,170
		30	11,57	46,08	1,06	1,66	11,57	0,251
		40	22,38	44,06	1,35	1,64	22,38	0,508
		50	33,58	41,05	1,53	1,61	33,58	0,818

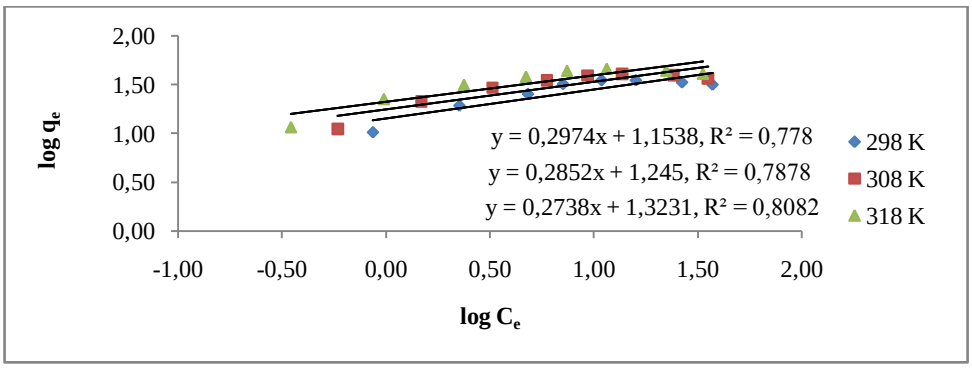
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L),**q_e**:dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.67. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0,m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5. 68. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0,020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.69. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

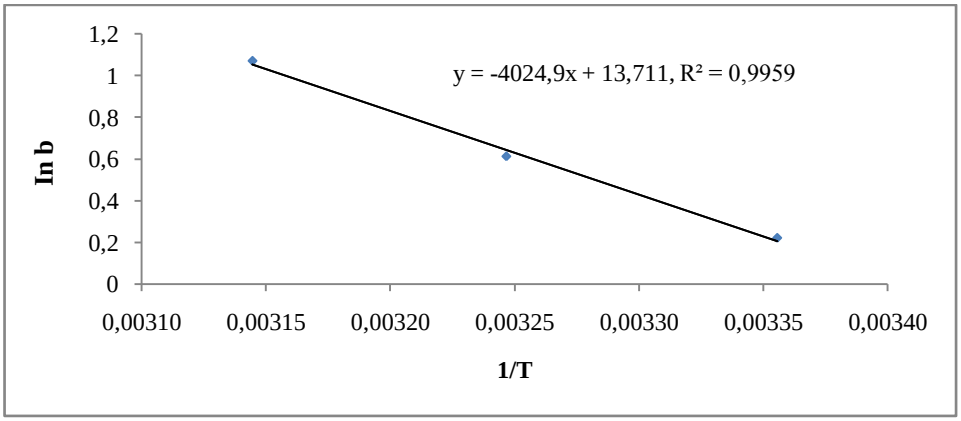
5.1.3.2. Pb(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.25. Farklı biyosorbentler üzerinde Pb(II) biyosorbsiyonunun termodinamik fonksiyonlarının verileri(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 ml,m=0.020g, hız= 150 rpm ve t=90 dak))

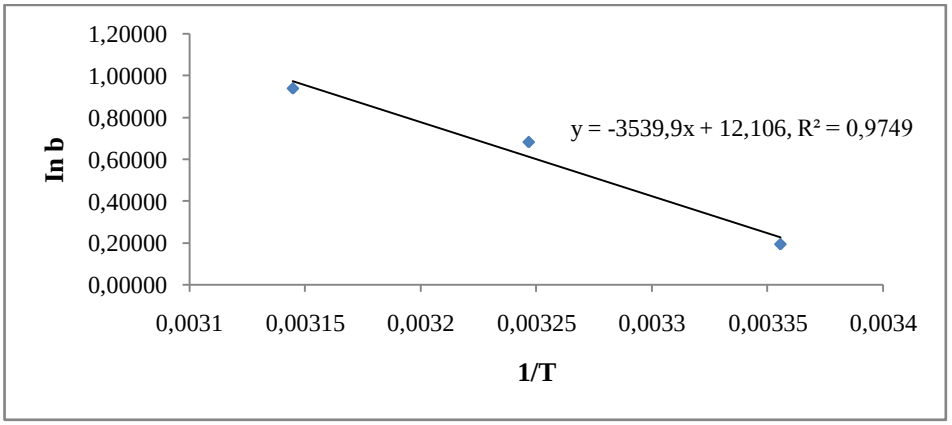
	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,220	-0,552	33,45	114,08
	308	$3,25.10^{-3}$	0,612	-1,693		
	318	$3,14.10^{-3}$	1,070	-2,834		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,193	-0,678	29,42	100,77
	308	$3,25.10^{-3}$	0,682	-1,688		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,938	-2,698		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,141	-0,568	28,18	95,82
	308	$3,25.10^{-3}$	0,530	-1,527		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,856	-2,485		

(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:** Entalpi, **ΔS^o:** Entropi.)

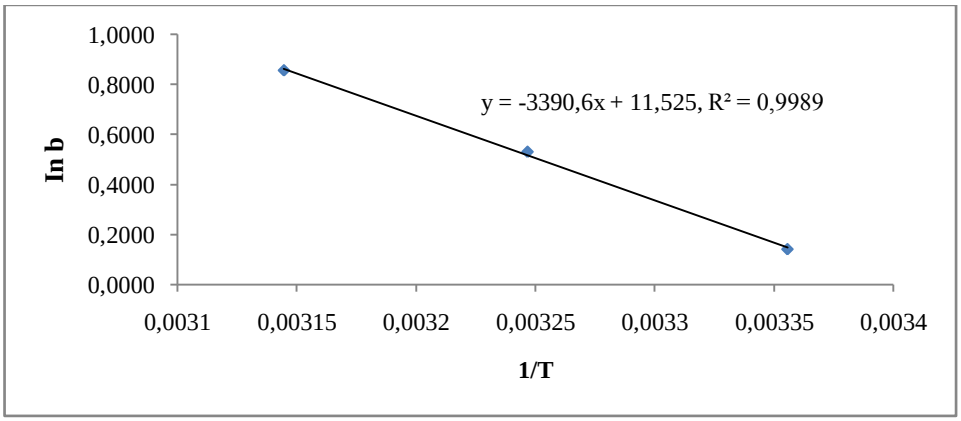
Çizelge 5.25'de görüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^o değeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



Şekil 5.70.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon için 1/T-lnb çizimi(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, pH=5.5, V=50 ml, m= 0.020g, t=90 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.71. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon için 1/T-lnb çizimi(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, ve 50.0 ppm, V=50 ml, pH=5.0, m= 0.020g, t=90 dak vehız=150 rpm)



Şekil 5.72. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon için 1/T-lnb çizimi(C_o=5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 ve 50.0 ppm, V=50 ml, pH=6.0, m= 0.020g, t=90 dak ve hız=150 rpm)

5.1.3.3.Pb(II)İçinAktivasyon Enerjisi Verileri

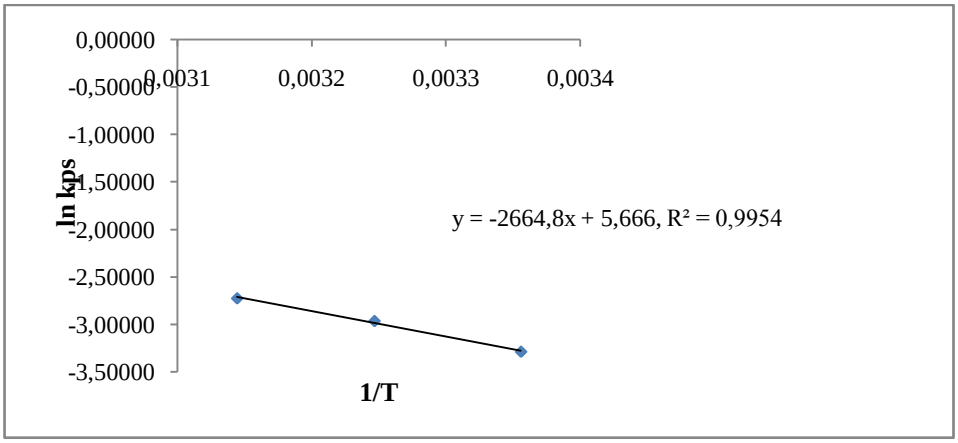
Çizelge 5.26. Farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonundaaktivasyon enerjisi (Ea) değerleri
(C_o=10 ppm(mg/L), V=50 ml, m=0.020g, hız= 150 rpm ve t=60 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3{,}36.10^{-3}$	0,0374	-3,2868	22,15
	308	$3{,}25.10^{-3}$	0,0516	-2,9638	
	318	$3{,}14.10^{-3}$	0,0655	-2,7251	
F1	298	$3{,}36.10^{-3}$	0,0278	-3,5826	47,93
	308	$3{,}25.10^{-3}$	0,0534	-2,9295	
	318	$3{,}14.10^{-3}$	0,0938	-2,3664	
Fs	298	$3{,}36.10^{-3}$	0,0221	-3,8106	33,70
	308	$3{,}25.10^{-3}$	0,0362	-3,3202	
	318	$3{,}14.10^{-3}$	0,0520	-2,9561	

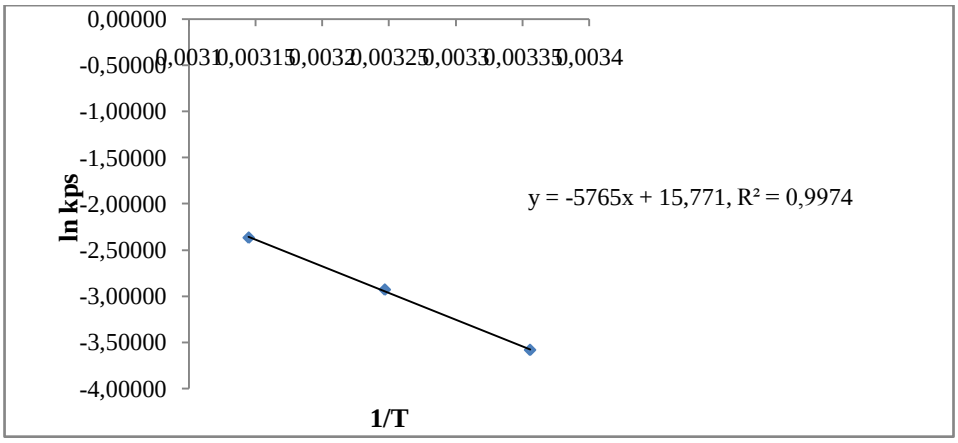
(**Kps:** Pseudo-Secondhız mertebe sabiti, **E_a:**Aktivasyon enerjisi(kj/mol))

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir: Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50 kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (800 kjoule/mol) arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

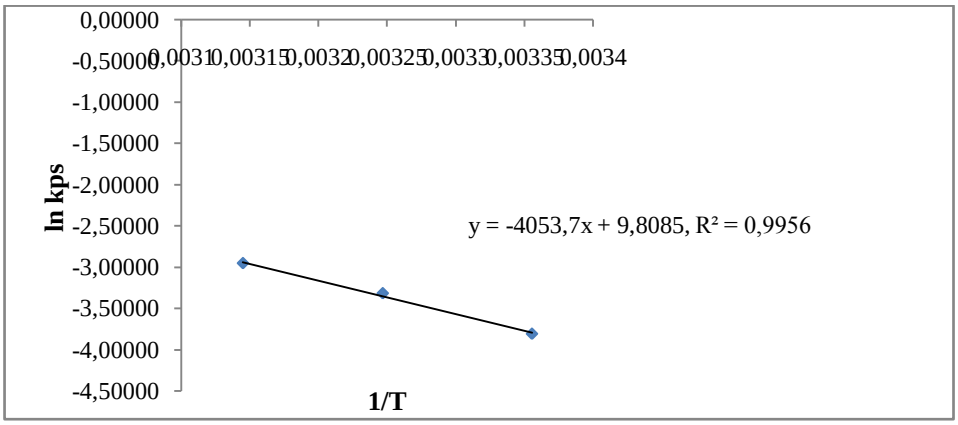
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010)'da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin (E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Pb(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin (E_a) sırasıyla 22.15, 47.93 ve 33.70 çıktığı çizelge 5.26.'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.73. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=10.0 ppm, V=50ml, pH=5.5, m= 0.020 g, hız=150 rpm ve t=60dak)



Şekil 5.74. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonu için 1/T-ln kps çizimi(C_o=10.0 ppm, V=50ml, pH=5.0, m= 0.020 g, hız=150 rpm ve t=60dak)



Şekil 5.75. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=10.0 ppm, V=50ml, pH=6.0, m= 0.020 g, hız=150 rpm ve t=60 dak)

5.1.3.4. Pb(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.27.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri (C_o= 10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

			B1		Fl		Fs	
		t (dak)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)
Sıcaklık (°C)	25	5	3,77	15,58	3,15	17,13	2,91	17,73
		10	3,54	16,14	3,07	17,34	2,35	19,13
		15	3,14	17,15	2,88	17,81	2,25	19,38
		20	2,94	17,66	2,74	18,16	2,14	19,65
		25	2,91	17,72	2,48	18,80	2,06	19,86
		30	2,9	17,76	2,19	19,54	1,97	20,08
		40	2,87	17,82	2,13	19,67	1,58	21,05
		50	2,79	18,02	2,07	19,83	1,34	21,65
		60	2,57	18,57	1,52	21,20	1,18	22,05
		75	2,46	18,86	1,38	21,55	0,92	22,71
	35	5	1,85	20,39	1,97	20,09	1,57	21,07
		10	1,74	20,65	1,84	20,40	1,50	21,26
		15	1,67	20,83	1,76	20,60	1,34	21,65
		20	1,60	21,01	1,72	20,70	1,21	21,97
		25	1,55	21,13	1,68	20,79	1,09	22,29
		30	1,43	21,44	1,42	21,46	0,97	22,59
		40	1,34	21,64	1,38	21,54	0,81	22,99
		50	1,29	21,79	1,35	21,63	0,71	23,23
		60	1,22	21,95	1,22	21,95	0,59	23,54
		75	1,15	22,13	1,61	20,98	0,78	23,05
	45	5	0,97	22,57	1,13	22,17	0,92	22,71
		10	0,80	23,01	1,09	22,29	0,88	22,80
		15	0,65	23,39	1,05	22,39	0,84	22,90
		20	0,62	23,46	0,95	22,62	0,73	23,18
		25	0,57	23,57	0,91	22,72	0,52	23,69
		30	0,54	23,65	0,89	22,79	0,46	23,85
		40	0,52	23,70	0,81	22,97	0,37	24,09
		50	0,51	23,72	0,78	23,04	0,34	24,15
		60	0,28	24,30	0,77	23,08	0,33	24,19
		75	0,21	24,47	1,10	22,26	0,45	23,88

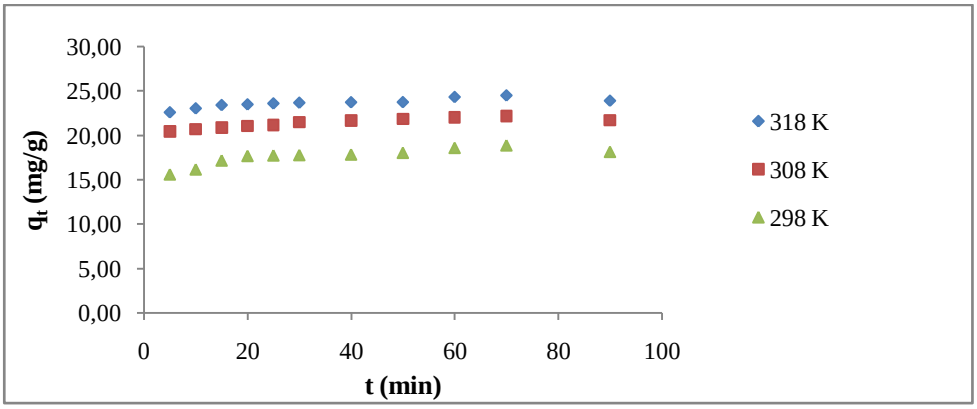
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon, **qt** (mg/g): t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.28. Farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo -Second mertebe hız sabitleri(C_o=10.0mg/L, m=0.020g, V=50 ml, hız=150 rpm ve t=60 dak)

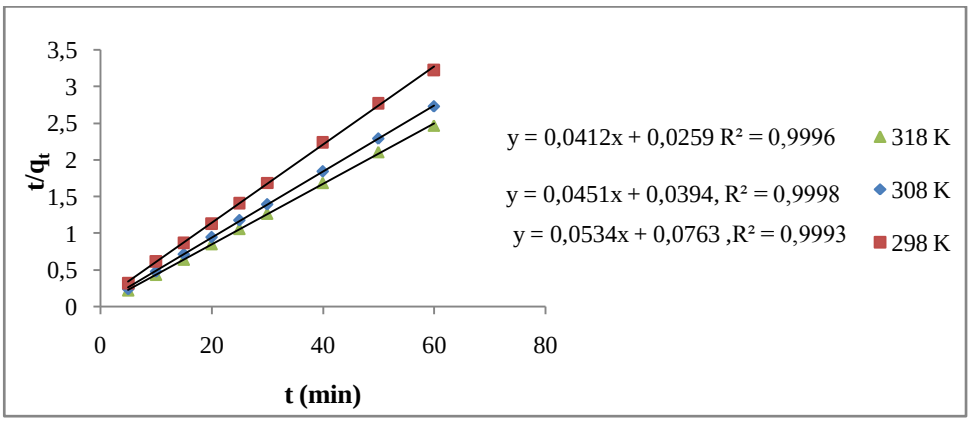
		Pseudo-Firstmertebe sabitleri			**Pseudo-Second mertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**Kpf** (1/dak)	**q_e** (mg/g)	**R^2**	**Kps** (g/mgdak)	**q_e** (mg/g)	**R^2**
B1	**25**	0,0357	3,3274	0,8677	0,0374	18,7265	0,9960
	35	0,0405	2,3768	0,9831	0,0516	22,1729	0,9998
	45	0,0157	0,9510	0,2217	0,0655	24,2718	0,9993
Fl	**25**	0,0253	5,3003	0,9666	0,0278	20,4499	0,9989
	35	0,0424	2,4814	0,9159	0,0534	21,9298	0,9996
	45	0,6932	1,7302	0,9602	0,0938	23,2018	0,9959
Fs	**25**	0,0309	5,6247	0,9526	0,0221	22,1239	0,9948
	35	0,0474	3,6966	0,9825	0,0362	23,6407	0,9960
	45	0,0859	3,2107	0,9476	0,0520	24,5098	0,9977

(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

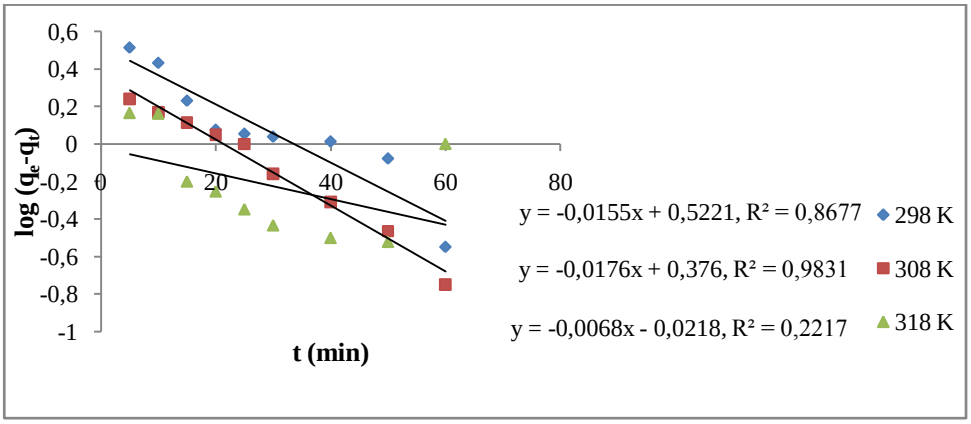
Çizelge 5.28 incelendiğinde farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2) > 0.99 değerinden de görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyon prosesinin sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.



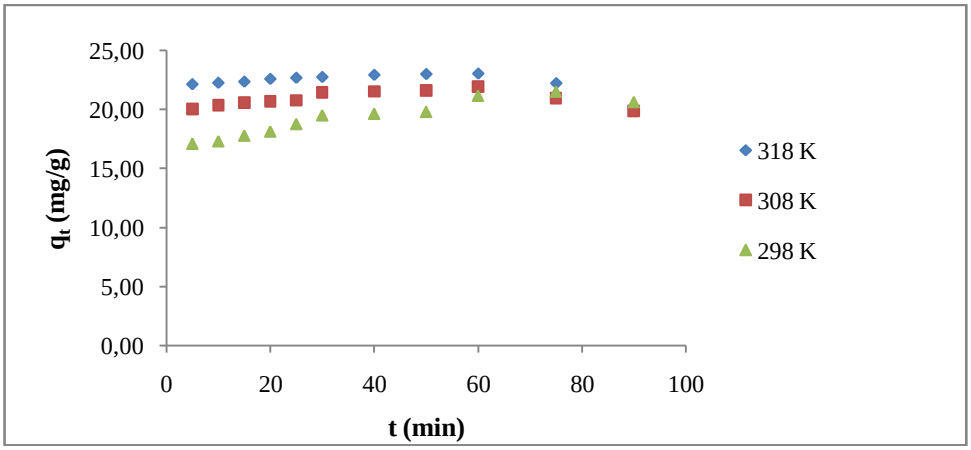
Şekil 5.76.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna zamanın etkisi(C_o =10.0 ppm, pH=5.5, V=50 mL, m=0.020 g, t=60 dak vehız=150 rpm)



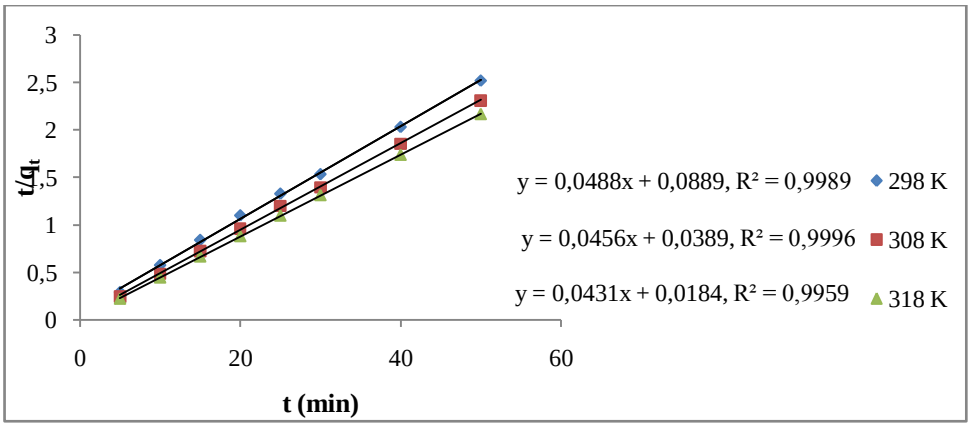
Şekil 5.77.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiğiPseudo-Second mertebe çizimleri(C_o =10.0 ppm, pH=5.5, V=50 mL, m=0.020 g, t=60dak ve hız=150 rpm)



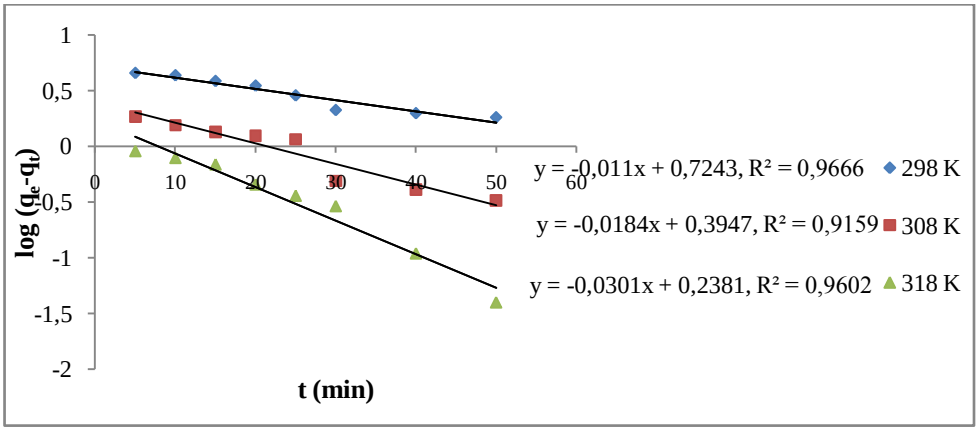
Şekil 5.78.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =10.0 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.020 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



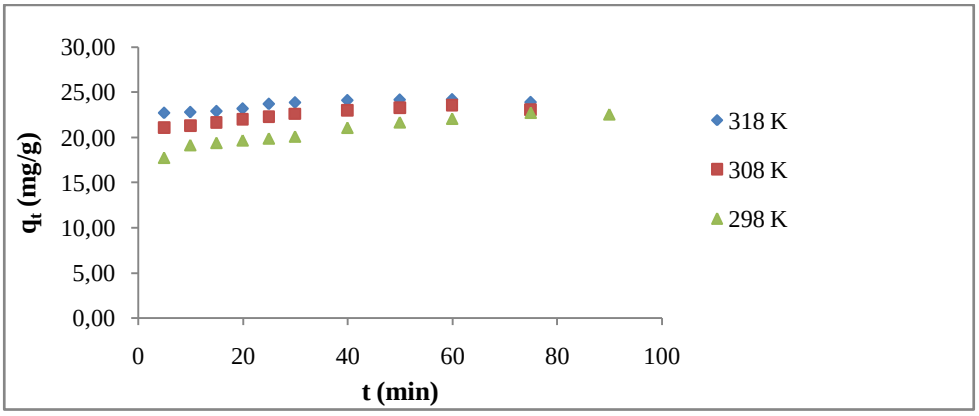
Şekil 5.79. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =10 ppm, V=50 mL, pH=5.0, m=0.020 g, t=60dak ve hız=150 rpm)



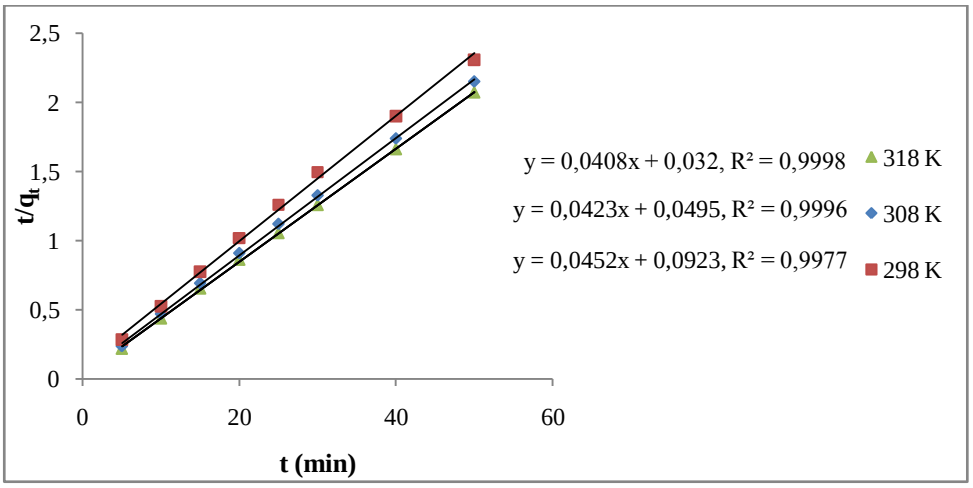
Şekil 5.80. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =10.0ppm, V=50 mL, pH=5.0, m=0.020 g, t=60dak ve hız=150 rpm)



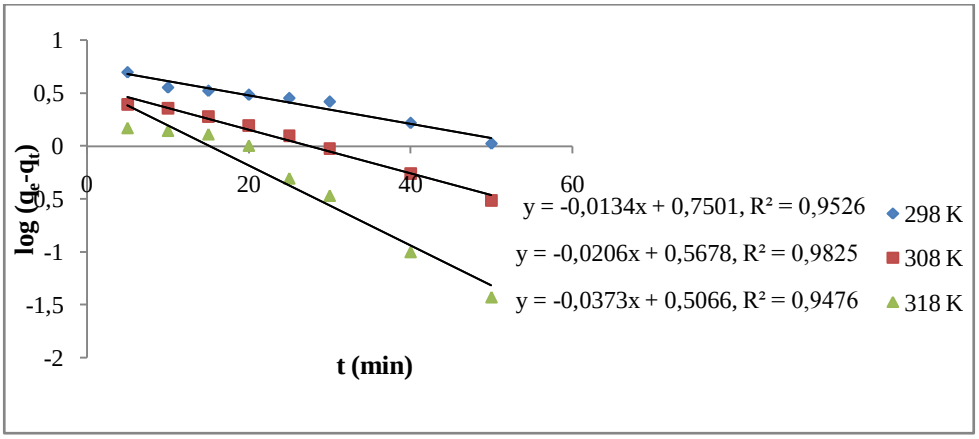
Şekil 5. 81. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g, pH=5.0, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.82. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g, pH=6.0, t=60dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.83. Fsbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Secondmertebe çizimleri (C_o =10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g, pH=6.0, t=60dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.84. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Pb(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g,pH=6.0, t=60 dak ve hız=150 rpm)

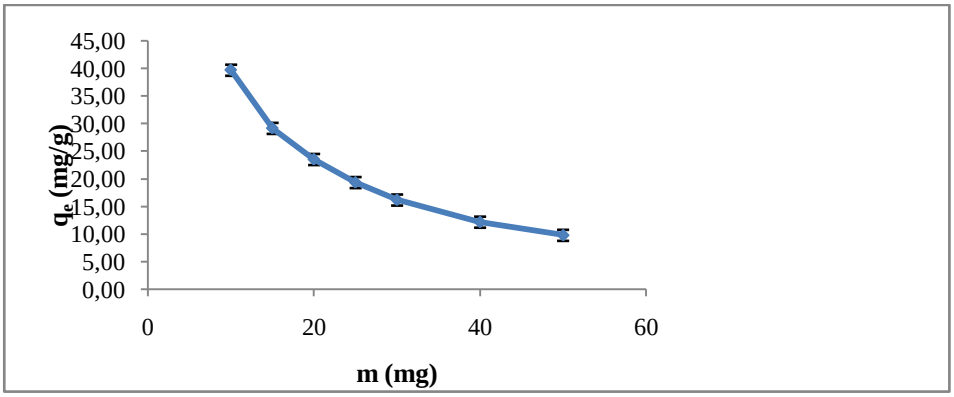
5.1.3.5. Pb(II) İçinBiyosorsorbent Dozu(biyokütle miktarı) Etkisi

Çizelge 5.29.25^{o}C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu(biyosorbent miktarı) etkisi(C_o=10.0ppm(mg/L), V=50 ml, hız =150 rpm ve t=60 dak)

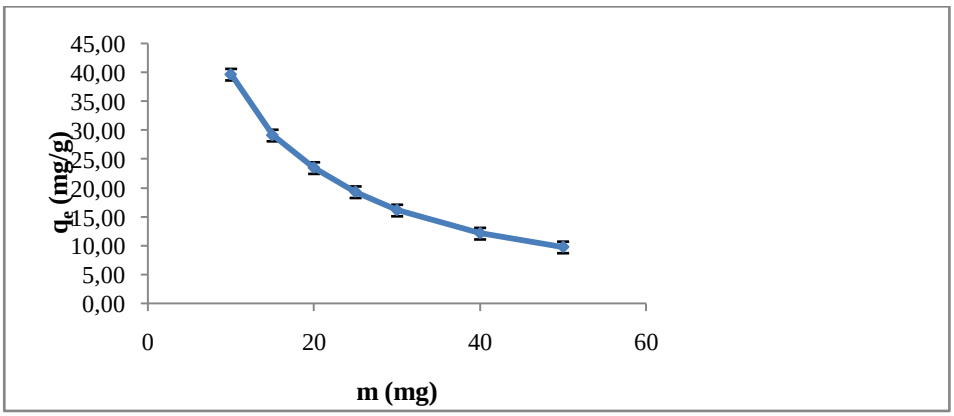
B1			Fl			Fs		
m (mg)	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
10	2,06	39,68	**10**	2,34	38,30	**10**	1,68	41,60
15	1,26	29,15	**15**	1,79	27,37	**15**	1,15	29,50
20	0,59	23,52	**20**	1,04	22,40	**20**	0,89	22,77
25	0,33	19,34	**25**	0,49	19,03	**25**	0,65	18,70
30	0,29	16,18	**30**	0,47	15,89	**30**	0,52	15,80
40	0,27	12,17	**40**	0,41	11,98	**40**	0,17	12,29
50	0,21	9,79	**50**	0,34	9,66	**50**	0,16	9,84

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

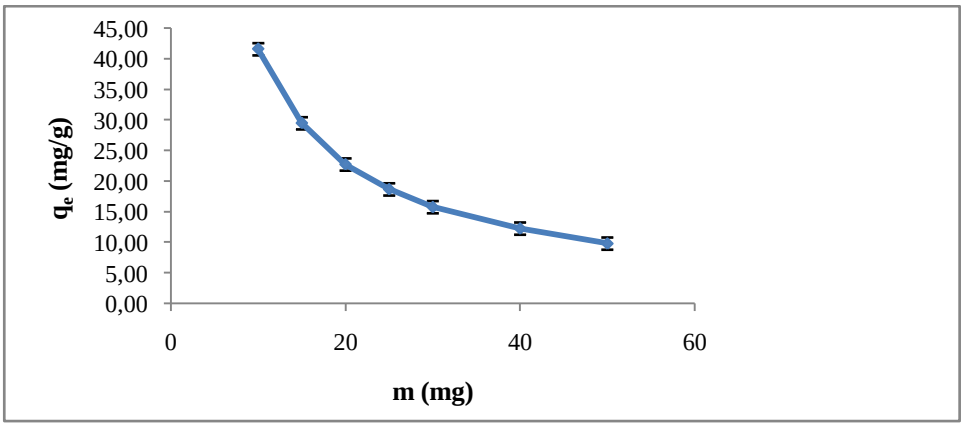
Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan Pb(II) çözeltisi çizelge 5.29'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.



Şekil 5.85.B1 biyosorbentinin 25 °C'de Pb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=10.0ppm, V=50 mL, pH=5.5, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.86. Fl biyosorbentlerinin 25°C'dePb(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=10.0ppm, V=50 mL, pH=5.0, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.87. Fs biyosorbentinin 25 °C'de Pb(II)biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg) (C_o=10.0ppm, V=50 mL, pH=6.0, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

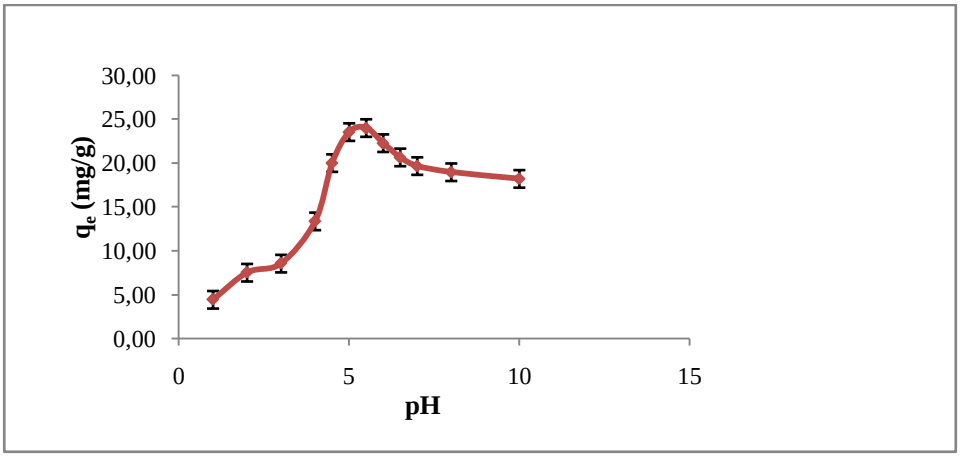
5.1.3.6. Pb(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.30.25 ^{o}C'de farklı biyosorbentlerin Pb(II) için biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri (C_o=10.0 ppm, V=50 mL, m=0.020 g, hız=150 rpm ve t=60 dak)

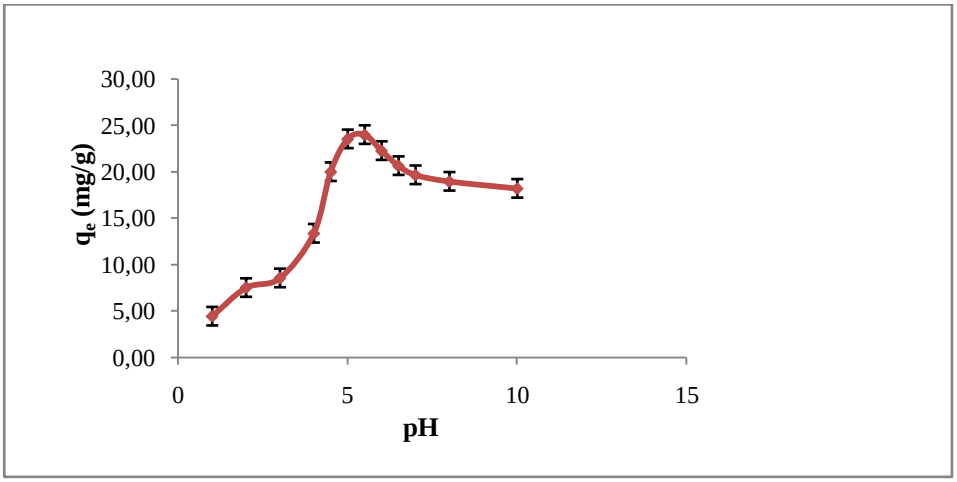
B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
1	8,23	4,43	**1**	7,31	6,73	**1**	6,14	9,65
2	6,99	7,52	**2**	6,75	8,13	**2**	5,04	12,40
3	6,58	8,56	**3**	5,18	12,05	**3**	4,16	14,60
4	4,65	13,37	**4**	3,02	17,44	**4**	2,34	19,15
4,5	2,01	20,01	**4,5**	1,61	20,97	**4,5**	2,13	19,68
5	0,58	23,55	**5**	0,91	22,73	**5**	1,35	21,63
5,5	0,40	24,01	**5,5**	0,97	22,58	**5,5**	0,84	22,90
6	1,09	22,29	**6**	1,23	21,94	**6**	0,75	23,12
6,5	1,74	20,66	**6,5**	1,32	21,70	**6,5**	1,64	20,90
7	2,13	19,68	**7**	1,40	21,49	**7**	1,89	20,27
8	2,41	18,98	**8**	1,67	20,83	**8**	2,92	17,71
10	2,71	18,21	**10**	2,94	17,66	**10**	3,04	17,40

(**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

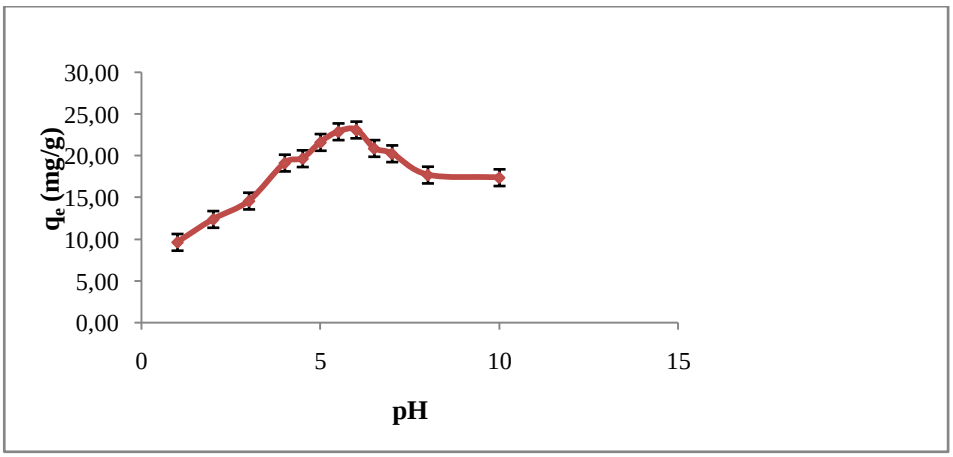
Pb(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimumpH değerleri sırasıyla 5.5, 5.0 ve 6.0 belirlendi. Diğer sorpsiyon çalışmaları optimumpH'larda yapıldı.



Şekil 5.88. 25 °C'de B1 biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=10.0ppm, V=50 mL, m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.89.25 °C'de Fl biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=10.0ppm, V=50 mL, m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.90.25 °C'de Fs biyosorbentinin Pb(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=10.0ppm, V=50 mL, m=0.020g, hız = 150 rpm ve t =60 dak)

5.1.4. Zn(II)İçin BiyosorbsiyonVerileri

5.1.4.1. Zn(II) Biyosorbsiyonunda İzotermVerileri Sabitleri

Çizelge 5.31. Farklı biyosorbentler üzerinde Zn(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V=50 ml,m=0.025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

		Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	T (K)	K_F (1/dak)	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
B1	298	2,79	2,93	0,9015	4,15	2,617	0,9975
	308	5,19	2,74	0,9475	5,25	3,500	0,9977
	318	3,86	2,82	0,8978	6,74	4,301	0,9976
F1	298	3,88	1,95	0,9632	6,99	1,413	0,9907
	308	6,66	2,13	0,9412	7,59	2,150	0,9897
	318	5,04	2,07	0,9473	8,26	3,421	0,9929
Fs	298	4,44	2,37	0,9164	5,19	2,511	0,9923
	308	5,39	2,43	0,9616	6,22	2,849	0,9903
	318	3,50	2,54	0,8570	7,15	3,344	0,9930

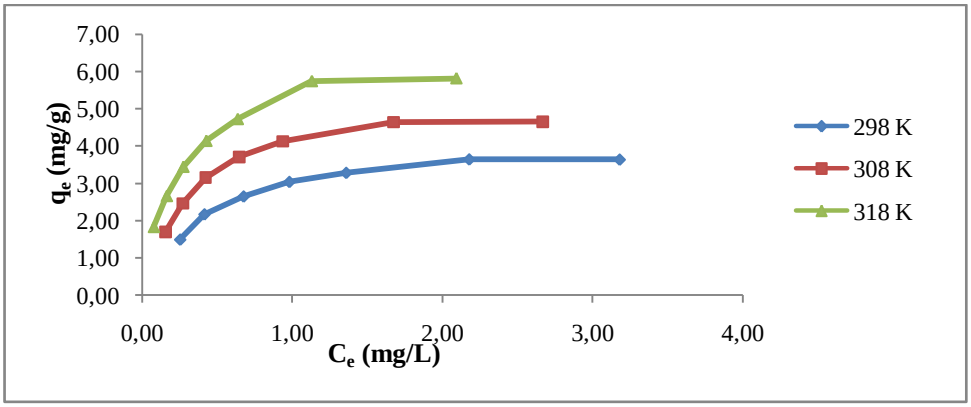
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) ,**R^2:**Korelasyon katsayısı.)

Çizelge 5.31'de görüldüğü gibi, Zn(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğünden izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 4-9 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmektedir. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

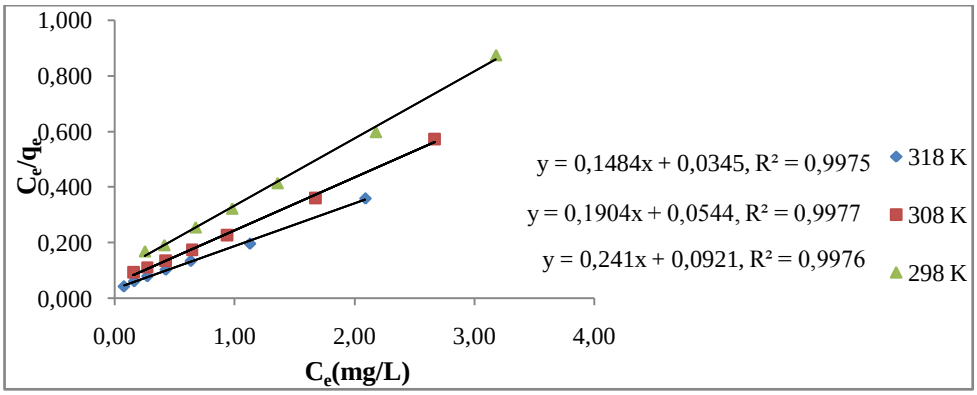
Çizelge 5.32. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

					Freundlich verileri		Langmuir verileri	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
B1	**25**	1	0,25	1,5	-0,6	0,17	0,25	0,168
		1,5	0,41	2,17	-0,38	0,34	0,41	0,191
		2	0,68	2,65	-0,17	0,42	0,68	0,255
		2,5	0,98	3,04	-0,01	0,48	0,98	0,322
		3	1,36	3,28	0,13	0,52	1,36	0,414
		4	2,18	3,64	0,34	0,56	2,18	0,598
		5	3,18	3,64	0,5	0,56	3,18	0,875
	35	1	0,16	1,69	-0,81	0,23	0,16	0,092
		1,5	0,27	2,46	-0,57	0,39	0,27	0,11
		2	0,42	3,15	-0,37	0,5	0,42	0,135
		2,5	0,65	3,71	-0,19	0,57	0,65	0,174
		3	0,94	4,13	-0,03	0,62	0,94	0,227
		4	1,68	4,65	0,22	0,67	1,68	0,36
		5	2,67	4,66	0,43	0,67	2,67	0,573
	45	1	0,09	1,84	-1,1	0,27	0,09	0,042
		1,5	0,17	2,67	-0,78	0,43	0,17	0,062
		2	0,28	3,45	-0,56	0,54	0,28	0,08
		2,5	0,43	4,14	-0,37	0,62	0,43	0,103
		3	0,64	4,73	-0,2	0,67	0,64	0,135
		4	1,13	5,74	0,05	0,76	1,13	0,197
		5	2,09	5,82	0,32	0,76	2,09	0,36

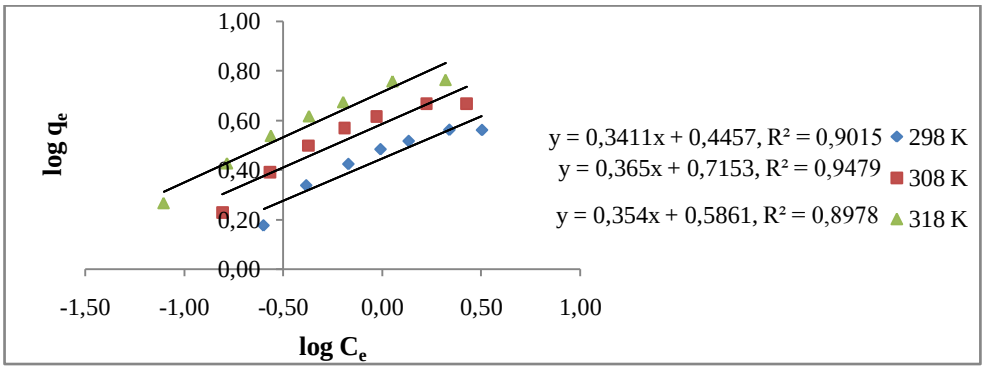
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı(mg/g))



Şekil 5.91.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.92.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

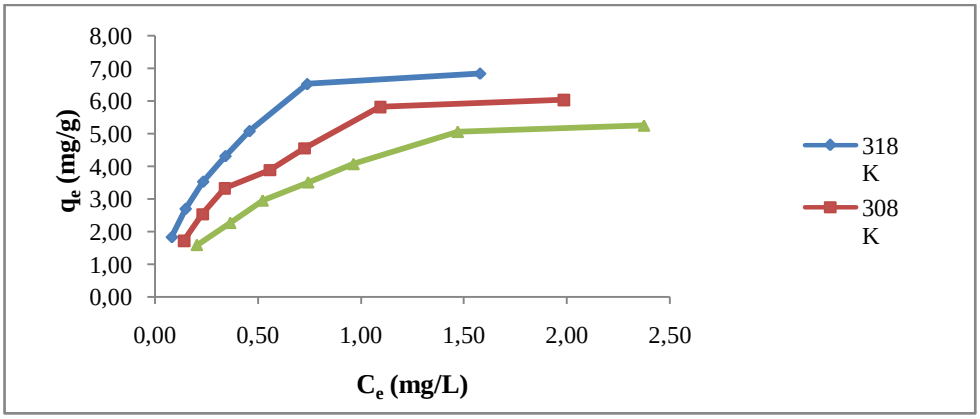


Şekil 5.93.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0,2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

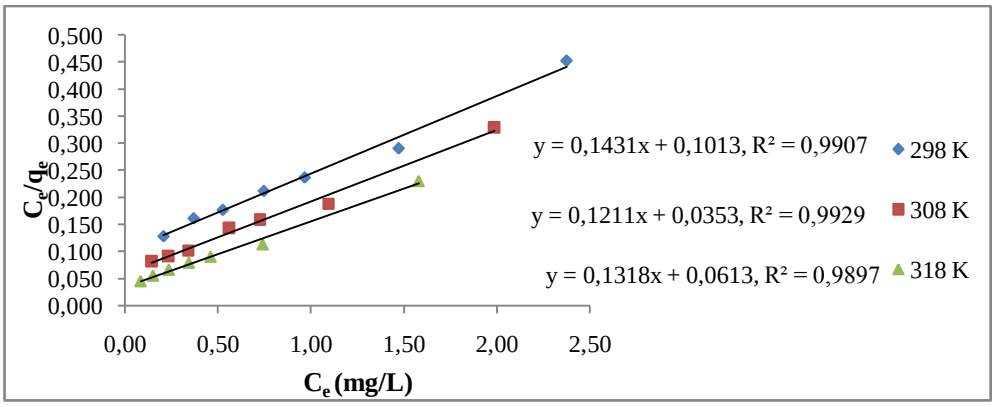
Çizelge 5.33. Farklı sıcaklıklarda F1 biyosorbentinin üzerinde Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^{o}C)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
FI	**25**	1	0,20	1,59	-0,69	0,20	0,20	0,129
		1,5	0,37	2,27	-0,44	0,36	0,37	0,162
		2	0,52	2,95	-0,28	0,47	0,52	0,178
		2,5	0,75	3,51	-0,13	0,55	0,75	0,212
		3	0,97	4,07	-0,02	0,61	0,97	0,237
		4	1,47	5,06	0,17	0,70	1,47	0,291
		5	2,38	5,25	0,38	0,72	2,38	0,452
	35	1	0,14	1,72	-0,85	0,23	0,14	0,083
		1,5	0,23	2,53	-0,63	0,40	0,23	0,092
		2	0,34	3,32	-0,47	0,52	0,34	0,102
		2,5	0,56	3,88	-0,25	0,59	0,56	0,144
		3	0,73	4,55	-0,14	0,66	0,73	0,16
		4	1,10	5,81	0,04	0,76	1,10	0,188
		5	1,99	6,03	0,30	0,78	1,99	0,329
	45	1	0,08	1,83	-1,08	0,26	0,08	0,045
		1,5	0,15	2,70	-0,82	0,43	0,15	0,056
		2	0,24	3,53	-0,63	0,55	0,24	0,067
		2,5	0,34	4,31	-0,46	0,63	0,34	0,080
		3	0,46	5,08	-0,34	0,71	0,46	0,091
		4	0,74	6,52	-0,13	0,81	0,74	0,113
		5	1,58	6,84	0,20	0,84	1,58	0,231

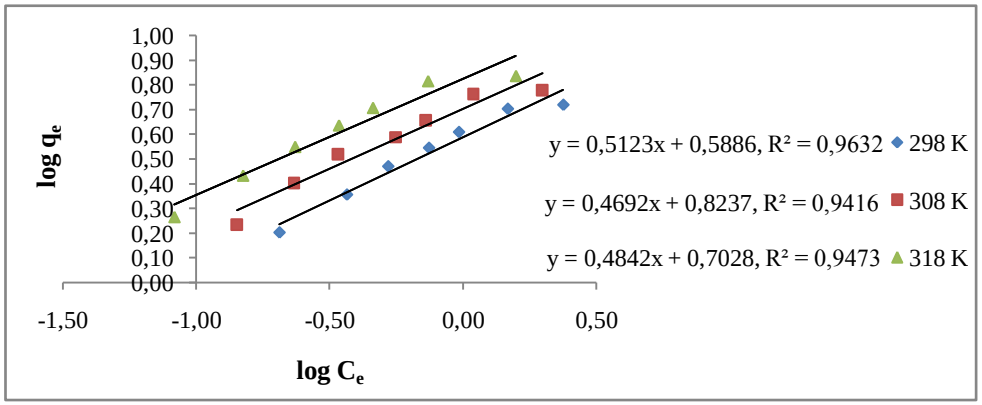
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.94.FI biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermleri(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.95.FI biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

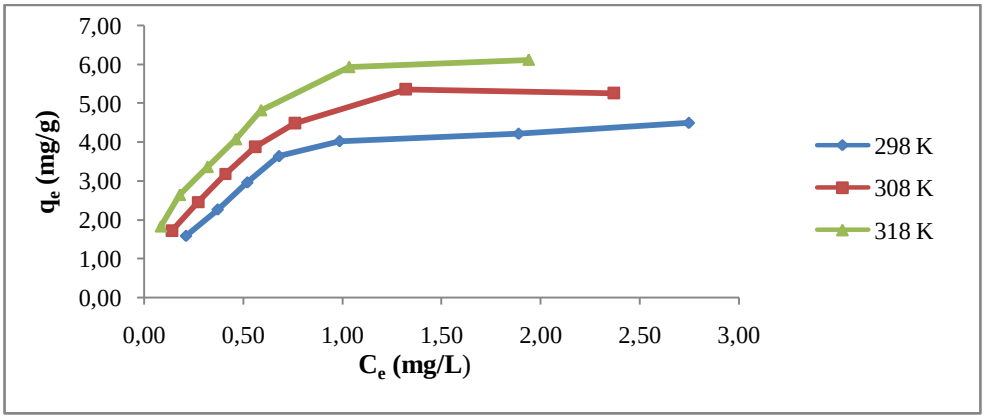


Şekil 5.96.FI biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

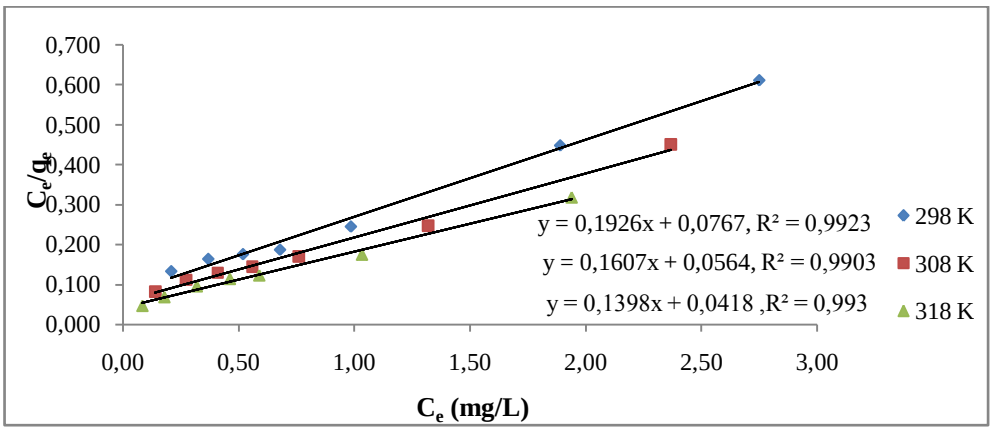
Çizelge 5.34. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

Bakteri türü	T (^oC)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
					$\log C_e$	$\log q_e$	C_e	C_e/q_e
Fs	25	1	0,21	1,58	-0,68	0,20	0,21	0,133
		1,5	0,37	2,26	-0,43	0,35	0,37	0,164
		2	0,52	2,96	-0,28	0,47	0,52	0,176
		2,5	0,68	3,64	-0,17	0,56	0,68	0,187
		3	0,99	4,03	-0,01	0,61	0,99	0,245
		4	1,89	4,22	0,28	0,63	1,89	0,448
		5	2,75	4,50	0,44	0,65	2,75	0,611
	35	1	0,14	1,72	-0,85	0,24	0,14	0,081
		1,5	0,27	2,45	-0,56	0,39	0,27	0,111
		2	0,41	3,18	-0,39	0,50	0,41	0,129
		2,5	0,56	3,88	-0,25	0,59	0,56	0,144
		3	0,76	4,48	-0,12	0,65	0,76	0,170
		4	1,32	5,36	0,12	0,73	1,32	0,246
		5	2,37	5,26	0,37	0,72	2,37	0,451
	45	1	0,09	1,83	-1,07	0,26	0,085	0,046
		1,5	0,18	2,64	-0,74	0,42	0,180	0,068
		2	0,32	3,36	-0,49	0,53	0,320	0,095
		2,5	0,46	4,07	-0,33	0,61	0,463	0,114
		3	0,59	4,82	-0,23	0,68	0,590	0,122
		4	1,03	5,93	0,01	0,77	1,034	0,174
		5	1,94	6,12	0,29	0,79	1,940	0,317

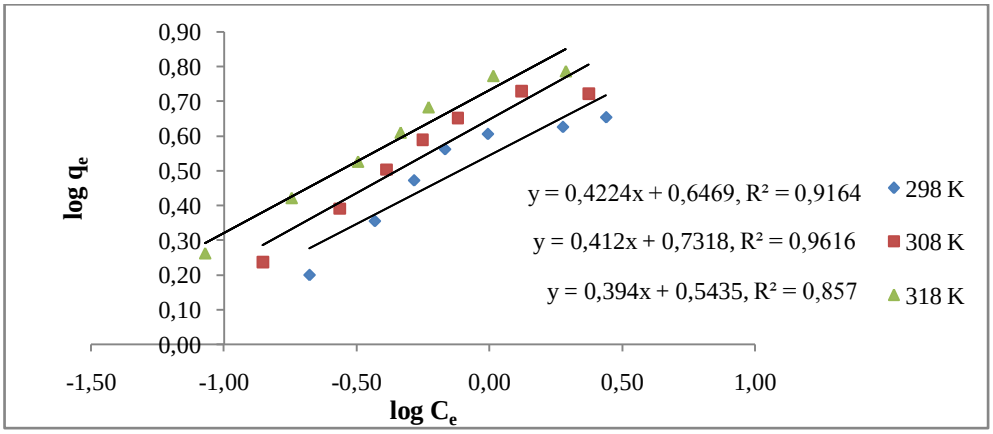
(C_o: İlk konsantrasyon (mg/L), C_e: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), q_e: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.97. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5.98. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0,025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)



Şekil 5. 99. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonizotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali (C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =60 dak)

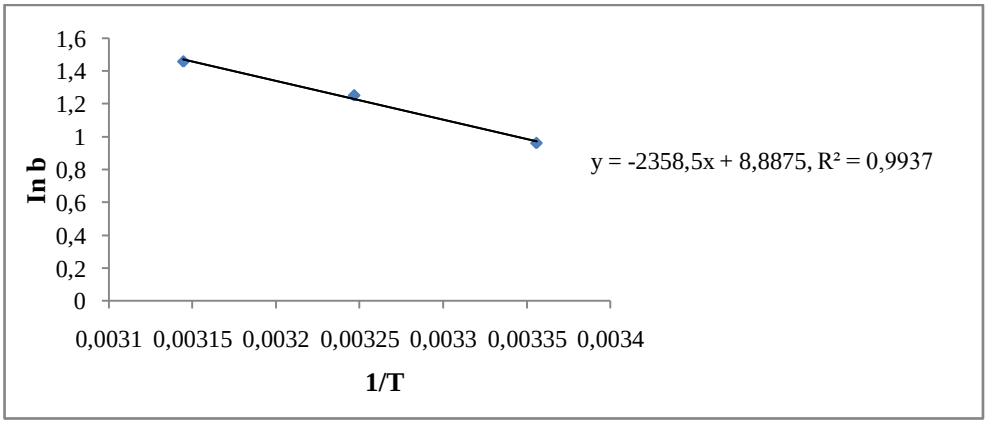
5.1.4.2. Zn(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.35. Farklı biyosorbentler üzerinde Zn(II) biyosorbsiyonunun termodinamik fonksiyonlarının verileri(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 mg/L, V=50 ml, m=0.025g, hız= 150 rpm ve t=90 dak

	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,961	-2,4112	19,6	73,89
	308	$3,25.10^{-3}$	1,252	-3,1501		
	318	$3,14.10^{-3}$	1,459	-3,889		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,345	-0,8354	34,8	119,58
	308	$3,25.10^{-3}$	0,765	-2,0313		
	318	$3,14.10^{-3}$	1,229	-3,2272		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,921	-2,292	11,26	45,48
	308	$3,25.10^{-3}$	1,047	-2,747		
	318	$3,14.10^{-3}$	1,207	-3,202		

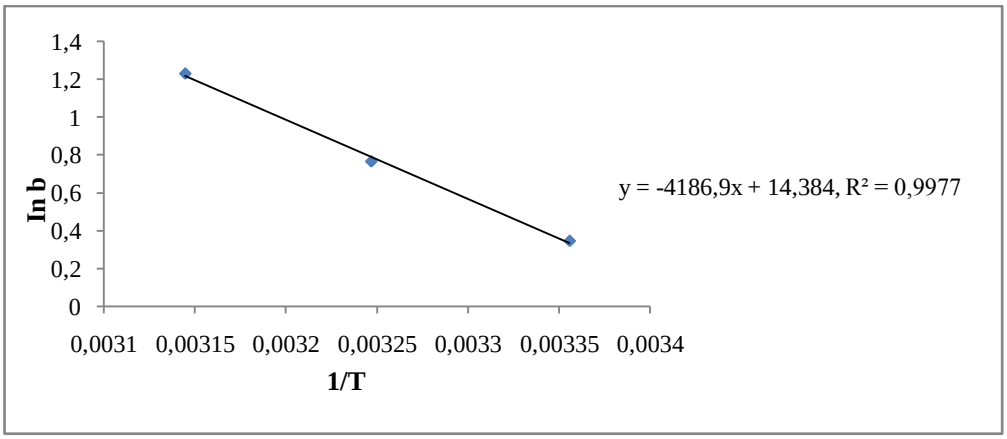
(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:** Entalpi, **ΔS^o:** Entropi.)

Çizelge 5.35'degörüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^o değeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücümoleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



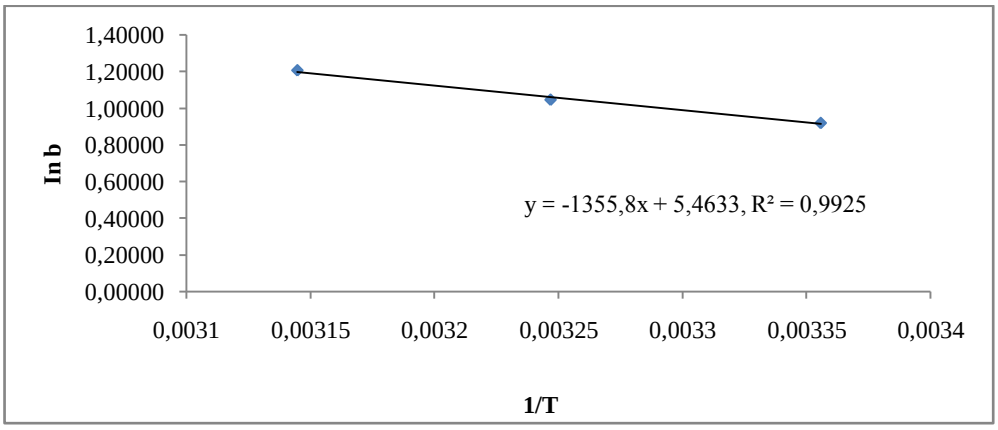
Şekil 5.100.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyoniçin 1/T-lnb çizimi

(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0ve 5.0, V=50 ml, pH=5.5, m= 0.025g, t=90 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.101. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyoniçin 1/T-lnb çizimi

(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0ve 5.0, V=50 ml, pH=6.5, m= 0.025g, t=90 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.102. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyoniçin 1/T-lnb çizimi

(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0ve 5.0, V=50 ml, pH=6.0, m= 0.025g, t=90 dak ve hız=150 rpm)

5.1.4.3. Zn(II) İçinAktivasyon Enerjisi Verileri

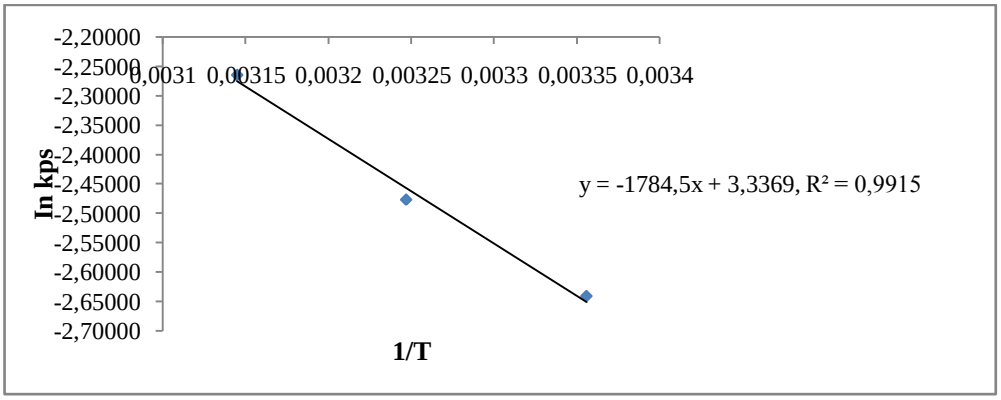
Çizelge 5.36. Farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri(C_o=2.5 ppm(mg/L), V=50 ml, m=0.025g, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0713	-2,6415	14,83
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0840	-2,4771	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1039	-2,2643	
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0875	-2,4365	22,05
	308	$3,25.10^{-3}$	0,1222	-2,1019	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1530	-1,8776	
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,0859	-2,4541	8,91
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0956	-2,3474	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,1078	-2,2277	

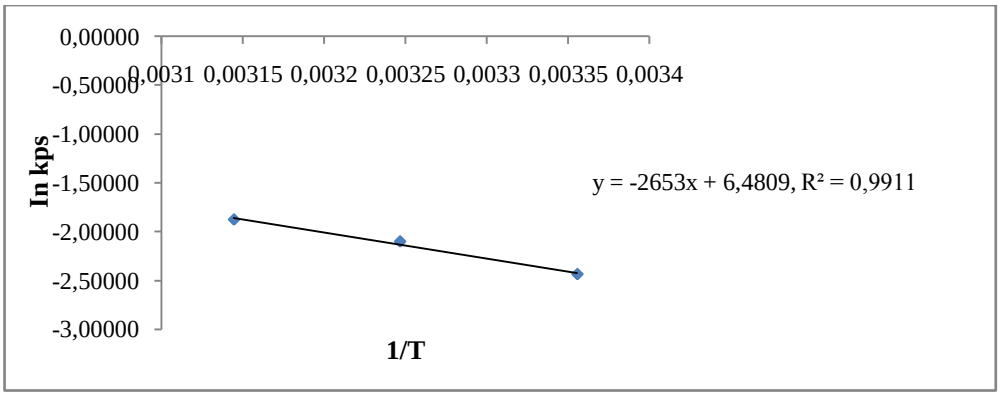
(**Kps:** Pseudo-Secondmertebe sabiti, **E_a:**aktivasyon enerjisi(kj/mol).)

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir: Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50 kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (800 kjoule/mol) arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

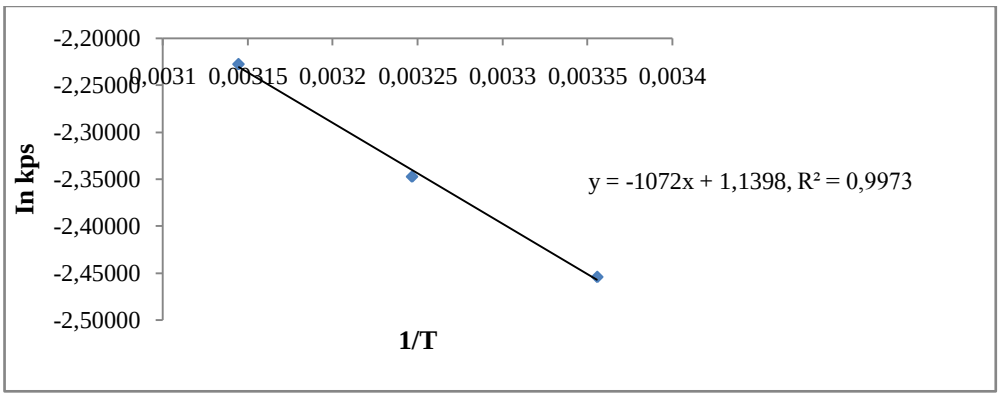
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010)'da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin (E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Zn(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin (E_a) sırasıyla 14.83, 22.05 ve 8.91 çıktığı çizelge 5.36'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.103. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentininZn (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5ppm, V=50ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.104. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Zn (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5ppm, V=50ml, pH=6.5, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.105. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Zn (II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5ppm, V=50ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

5.1.4.4. Zn(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.37.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Zn (II)'ninbiyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe verileri (C_o= 2.5ppm, V=50 mL, m=0.025 g, 90 dak, hız=150 rpmve t=90 dak)

			B1		Fl		Fs	
		t (dak)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)
Sıcaklık (°C)	25	5	1,15	7,70	1,09	7,82	1,30	2,39
		10	1,10	7,81	1,04	7,92	1,17	2,66
		15	0,98	8,05	0,97	8,07	1,05	2,89
		20	0,89	8,22	0,91	8,18	1,01	2,97
		25	0,78	8,45	0,85	8,30	0,95	3,11
		30	0,75	8,51	0,90	8,21	0,90	3,21
		40	0,65	8,70	0,75	8,50	0,86	3,27
		50	0,61	8,79	0,72	8,57	0,83	3,33
		60	0,59	8,82	0,65	8,70	0,81	3,39
		75	0,55	8,91	0,63	8,74	0,76	3,47
	35	5	0,97	3,07	0,71	3,59	0,87	3,25
		10	0,81	3,38	0,66	3,68	0,85	3,30
		15	0,72	3,55	0,62	3,75	0,79	3,42
		20	0,57	3,87	0,69	3,63	0,74	3,52
		25	0,5	4,00	0,64	3,71	0,68	3,63
		30	0,46	4,08	0,59	3,81	0,62	3,75
		40	0,45	4,10	0,52	3,95	0,59	3,83
		50	0,43	4,14	0,48	4,03	0,56	3,88
		60	0,4	4,21	0,45	4,10	0,51	3,98
		75	0,36	4,29	0,44	4,12	0,50	3,99
	45	5	0,45	4,07	0,47	4,06	0,62	3,77
		10	0,41	4,17	0,41	4,18	0,59	3,82
		15	0,36	4,23	0,38	4,25	0,56	3,88
		20	0,35	4,3	0,34	4,32	0,51	3,97
		25	0,33	4,37	0,32	4,35	0,47	4,06
		30	0,26	4,47	0,28	4,45	0,42	4,15
		40	0,18	4,64	0,25	4,50	0,36	4,27
		50	0,17	4,66	0,21	4,57	0,32	4,35
		60	0,13	4,74	0,20	4,60	0,31	4,38
		75	0,13	4,75	0,19	4,61	0,29	4,41

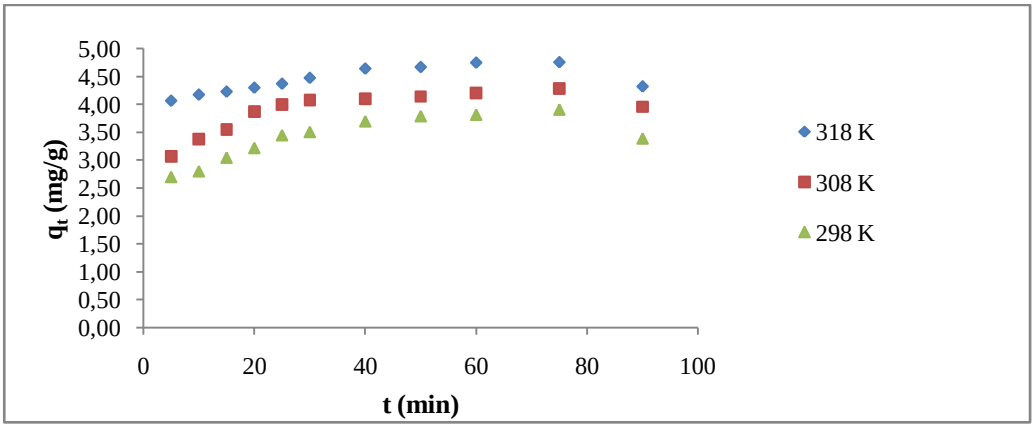
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon, **qt** (mg/g): t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.38. Farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği kinetiği Pseudo-First ve Pseudo-Second mertebe hız sabitleri(C_o=1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 ve 5.0 mg/L, m=0.025g, V=50 ml, hız=150 rpm ve t=90 dak)

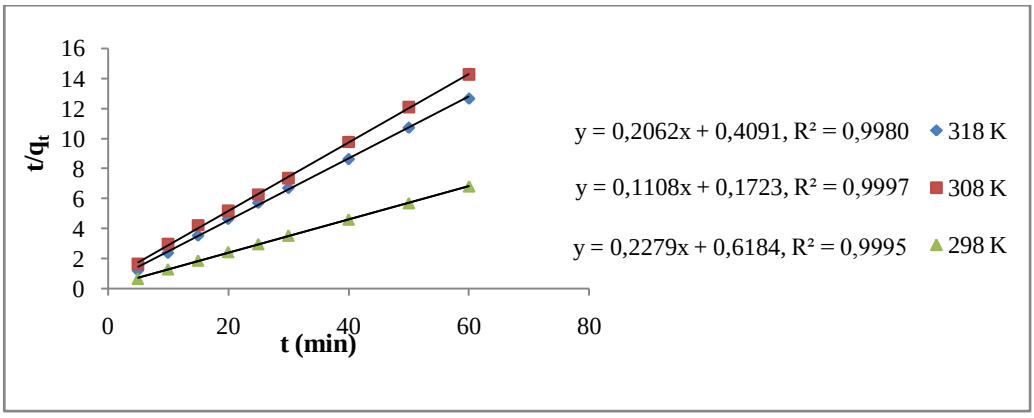
		Pseudo-First mertebe sabitleri			**Pseudo-Second mertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**KpF (1/dak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**	**Kps(g/mgdak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**
B1	25	0,0509	1,7326	0,9897	0,0713	9,0253	0,9980
	35	0,0442	1,2511	0,9332	0,0840	4,3879	0,9997
	45	0,0714	1,5783	0,8674	0,1040	4,8497	0,9995
FI	25	0,0514	1,5406	0,8955	0,0875	8,7951	0,9964
	35	0,0527	1,0132	0,8562	0,1222	4,1701	0,9979
	45	0,0675	1,0539	0,9330	0,1530	4,6838	0,9996
Fs	25	0,0451	1,2165	0,9894	0,0859	3,5524	0,9995
	35	0,0620	1,4411	0,8951	0,0956	4,0900	0,9988
	45	0,0569	1,1779	0,9666	0,1078	4,5005	0,9989

(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

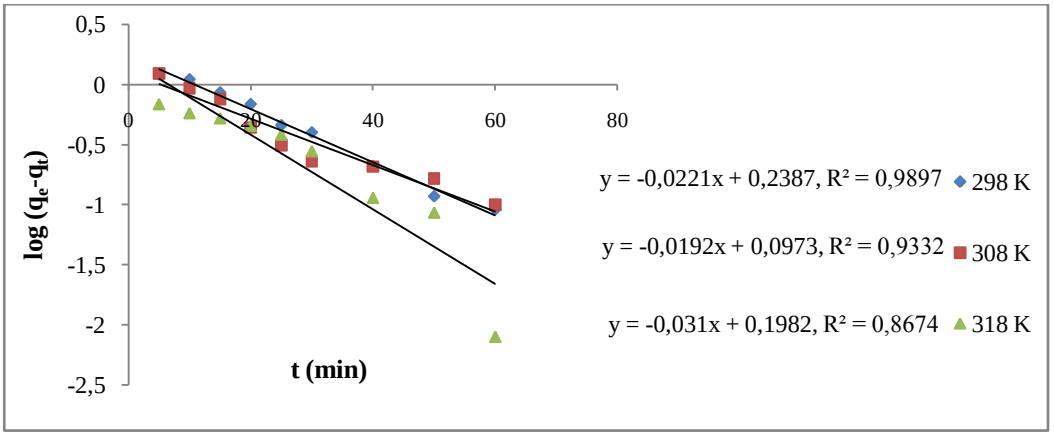
Çizelge 5.38'de gürüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2) > 0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.



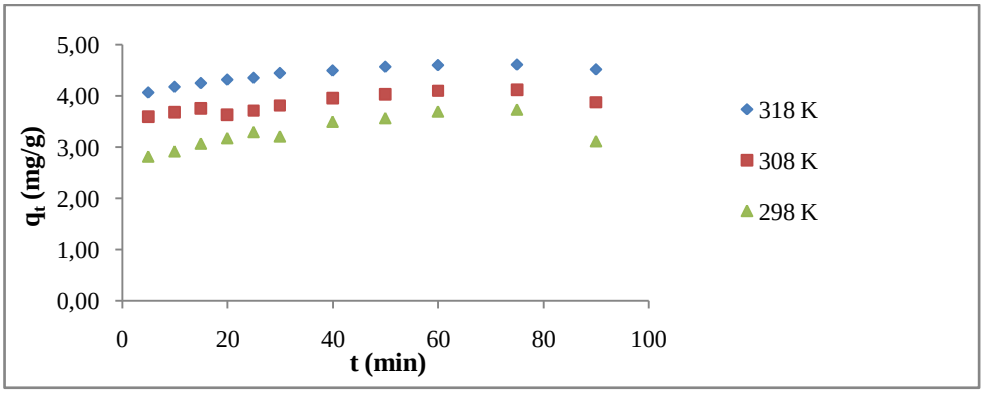
Şekil 5.106.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=5.5, t=60dak ve hız=150 rpm)



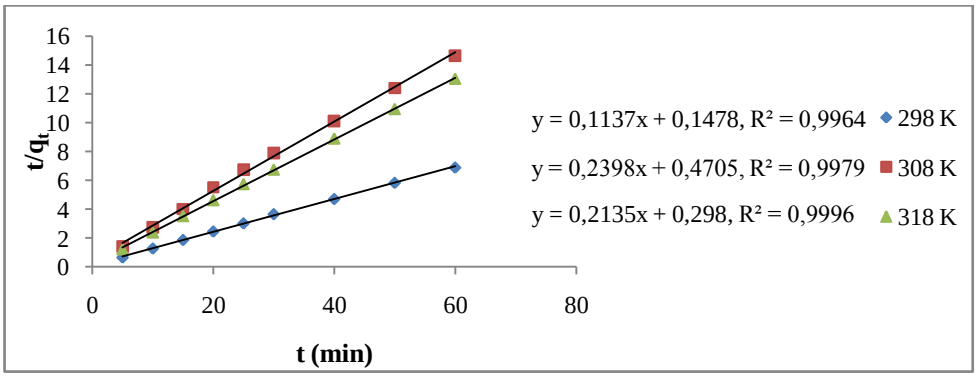
Şekil 5.107.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=5.5, t=60dak ve hız=150 rpm)



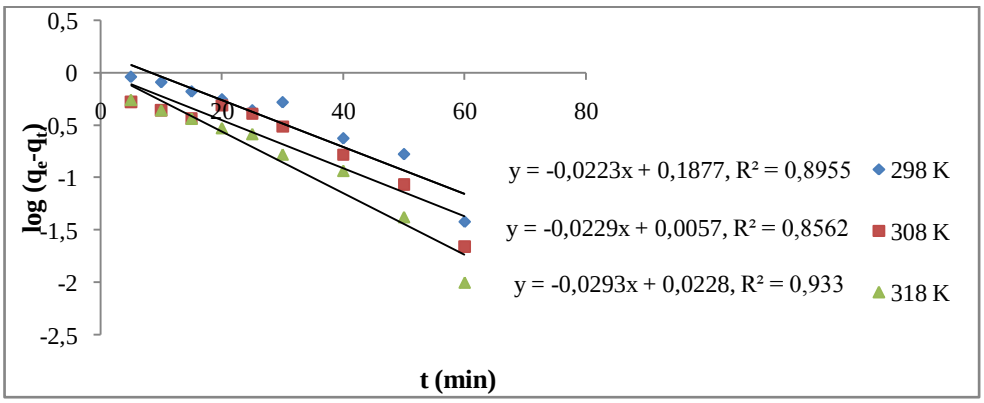
Şekil 5.108.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaZn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=5.5, t=60 dak ve hız=150 rpm)



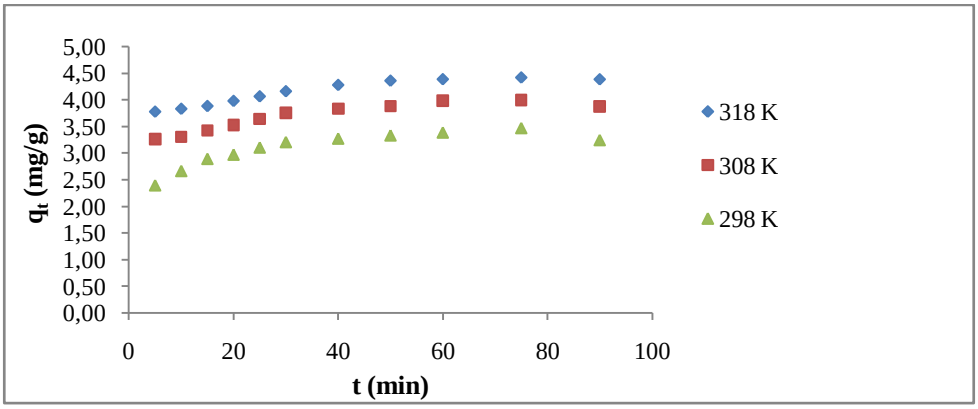
Şekil 5.109. Flbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=6.5, t=60dak ve hız=150 rpm)



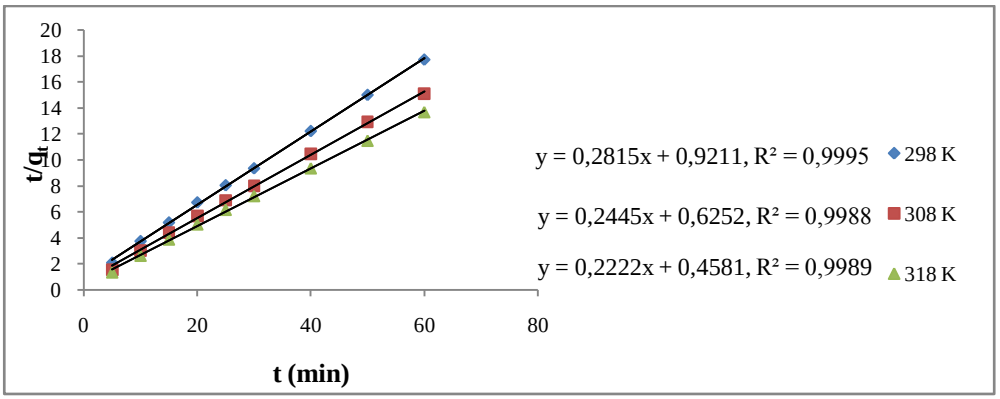
Şekil 5.110. Flbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=6.5, t=60dak ve hız=150 rpm)



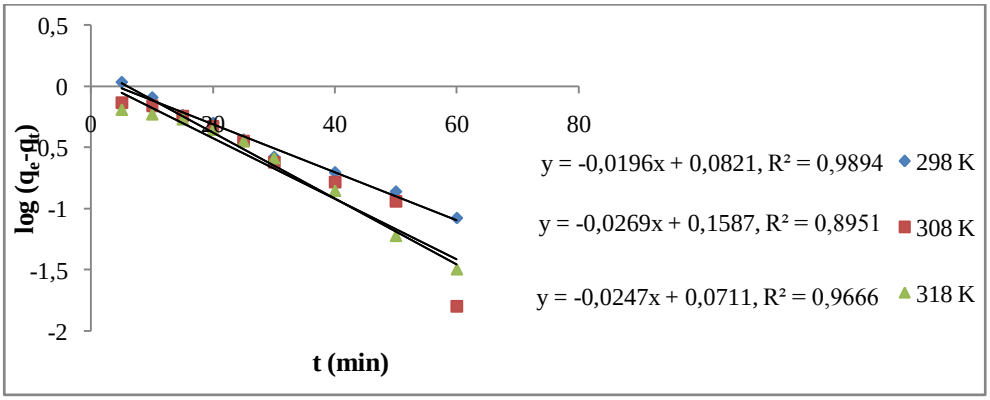
Şekil 5.111. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, pH=6.5, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.112. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g,pH=6.0, t=60dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.113. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5ppm, V=50 mL, m=0.025 g,pH=6.0, t=60dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.114. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Zn(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

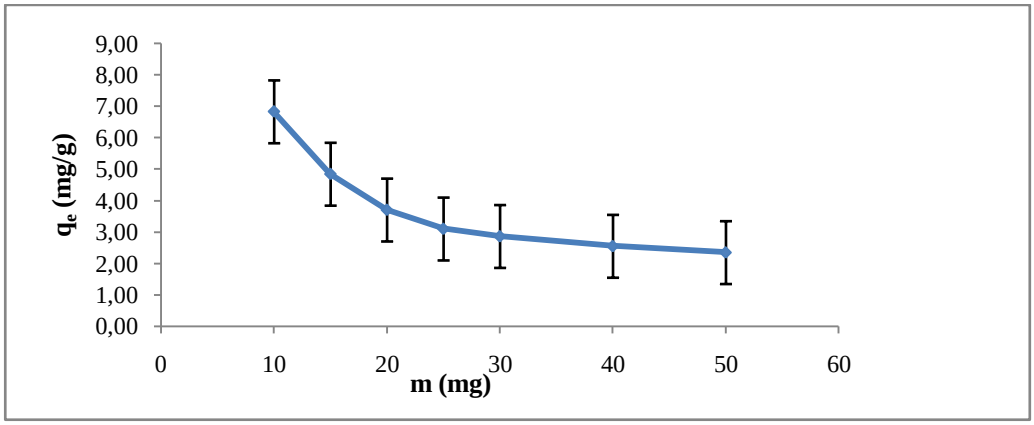
5.1.4.5. Zn(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri

Çizelge 5.39. 25°C'de farklı biyosorbentlerin Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu(biyosorbent miktarı) etkisi (C_o=2.5 ppm(mg/L), V=50 ml, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

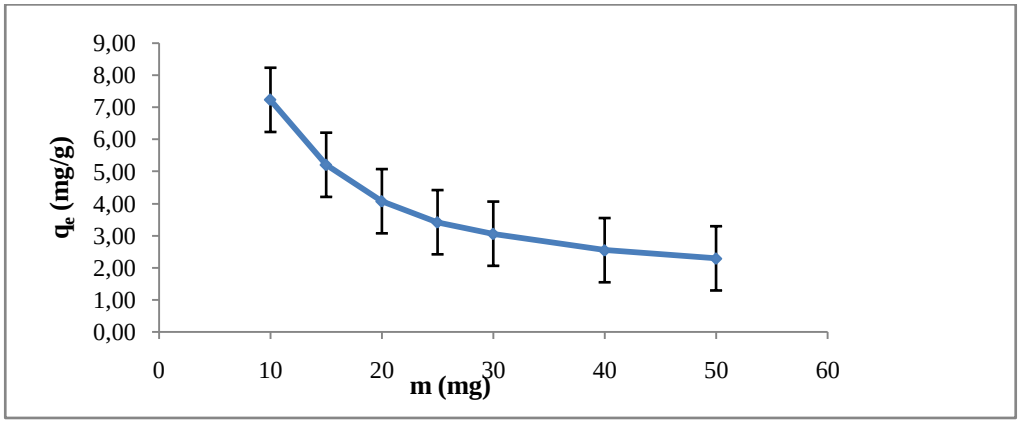
B1			**Fl**			**Fs**		
m (mg)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)	**m** (mg)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)	**m** (mg)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)
10	1,14	6,83	**10**	1,06	7,23	**10**	1,09	7,04
15	1,05	4,84	**15**	0,94	5,20	**15**	0,84	5,54
20	1,02	3,70	**20**	0,87	4,07	**20**	0,71	4,47
25	0,95	3,10	**25**	0,79	3,42	**25**	0,64	3,72
30	0,79	2,86	**30**	0,67	3,06	**30**	0,43	3,45
40	0,46	2,65	**40**	0,46	2,55	**40**	0,27	2,79
50	0,16	2,35	**50**	0,21	2,29	**50**	0,18	2,32

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

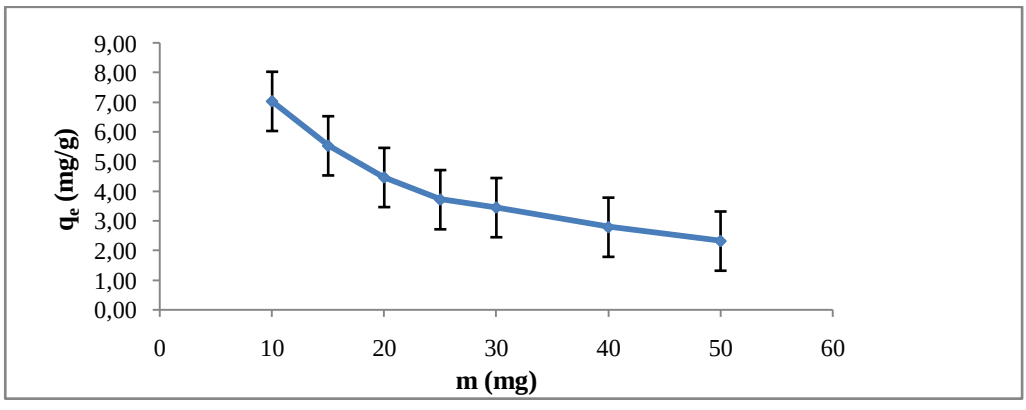
Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Zn(II) çözeltisi çizelge 5.39'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.



Şekil 5.115.B1 biyosorbentinin 25 °C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=2.5 ppm(mg/L), V=50 ml, , pH=5.5, hız= 150 rpm, t=90 dak)



Şekil 5.116. Fl biyosorbentinin 25 °C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg) (C_o=2.5 ppm(mg/L), V=50 ml, , pH=6.5, hız= 150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.117. Fs biyosorbentinin 25 °C'de Zn(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg) (C_o=2.5 ppm(mg/L), V=50 ml, pH=6.0, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

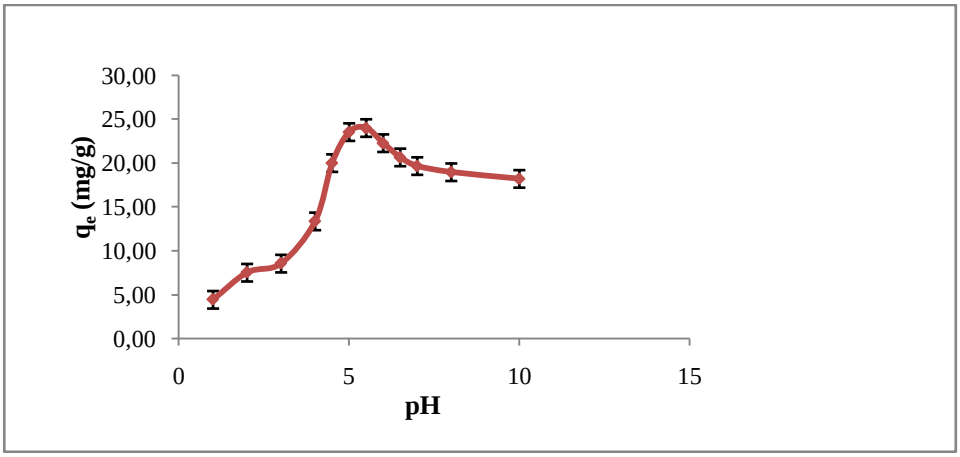
5.1.4.5. Zn(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.40.25 ^{o}C'de Zn(II) için farklı biyosorbentlerin biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri (C_o=2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**
1	2,29	0,42	**1**	2,38	0,22	**1**	2,17	0,65
2	2,21	0,58	**2**	2,32	0,36	**2**	2,01	0,98
3	1,95	1,11	**3**	2,02	0,97	**3**	1,75	1,50
4	1,32	2,36	**4**	1,86	1,29	**4**	1,52	1,97
4,5	1,27	2,47	**4,5**	1,65	1,71	**4,5**	1,37	2,27
5	0,96	3,08	**5**	1,58	1,84	**5**	1,15	2,71
5,5	0,62	3,76	**5,5**	1,29	2,43	**5,5**	1,02	2,97
6	0,74	3,52	**6**	0,96	3,09	**6**	0,53	3,94
6,5	0,83	3,34	**6,5**	0,42	4,16	**6,5**	0,62	3,76
7	0,97	3,06	**7**	0,55	3,90	**7**	0,65	3,70
8	1,20	2,60	**8**	1,31	2,38	**8**	0,73	3,54
10	1,33	2,35	**10**	1,50	2,01	**10**	0,85	3,30

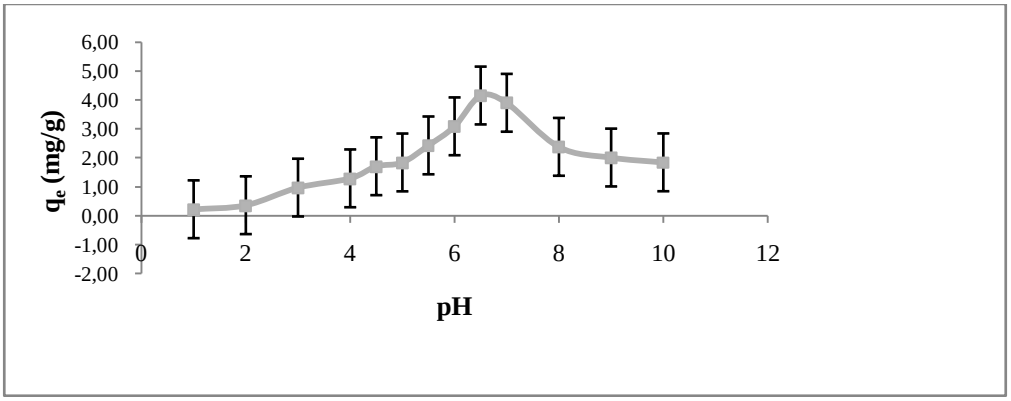
(**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))

Zn(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimum pH değerleri sırasıyla 5.5,6.5 ve6.0 belirlendi. Diğer biyosorbsiyon çalışmaları optimum pH'larda yapıldı.



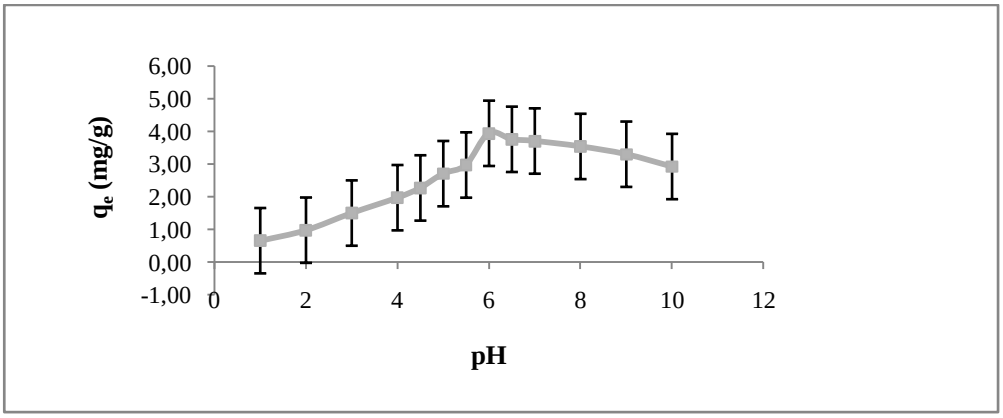
Şekil 5.118.25 °C'de B1 biyosorbentinin Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi

(C_o=2.5 ppm, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5. 119.25 °C'de FI biyosorbentinin Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi

(C_o=2.5 ppm, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.120.25 °C'de Fs biyosorbentinin Zn(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi

(C_o=2.5 ppm, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

5.1.5. Ni(II) İçin BiyosorbsiyonVerileri

5.1.5.1. Ni(II) İçin İzoterm VerileriSabitleri

Çizelge 5.41. Farklı biyosorbentler üzerinde Ni(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, t=120dak ve hız =150 rpm)

		Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	T (K)	K_F (1/dak)	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
B1	298	6,23	3,07	0,8015	31,847	1,549	0,9926
	308	7,34	3,14	0,8061	36,900	1,896	0,9923
	318	9,11	3,58	0,9597	40,816	2,326	0,9973
F1	298	5,95	3,13	0,7748	12,755	1,313	0,9961
	308	7,37	2,94	0,8677	15,848	1,431	0,9915
	318	8,69	3,07	0,9388	17,794	1,570	0,9934
Fs	298	6,66	2,97	0,7759	14,388	1,413	0,9877
	308	8,26	2,83	0,7986	17,699	1,475	0,9916
	318	10,83	2,87	0,8658	22,321	1,524	0,9984

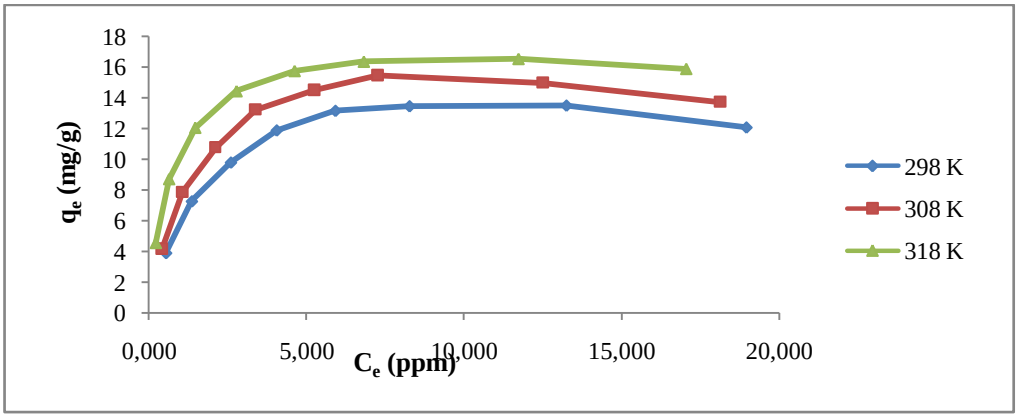
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) ,**R^2:**Korelasyon katsayısı.)

Çizelge 5.41'de görüldüğü gibi, Ni(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 13-41 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. B1, F1 ve Fs biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında F1 ve Fs arasında kayda değer bir fark olmadığı ve B1 biyosorbentinin F1 ve Fs'den yüksek olduğu görülmektedir. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

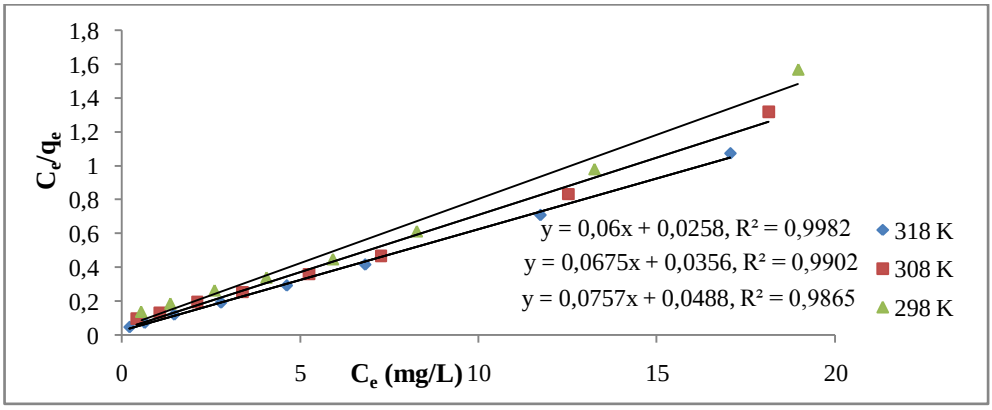
Çizelge 5.42. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Ni(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
B1	**25**	2.5	0,55	3,91	-0,26	0,59	0,55	0,140
		5	1,37	7,27	0,14	0,86	1,37	0,188
		7.5	2,60	9,79	0,42	0,99	2,60	0,266
		10	4,06	11,88	0,61	1,07	4,06	0,341
		12.5	5,92	13,16	0,77	1,12	5,92	0,450
		15	8,27	13,46	0,92	1,13	8,27	0,615
		20	13,25	13,50	1,12	1,13	13,25	0,981
		25	18,96	12,08	1,28	1,08	18,96	1,570
	35	2.5	0,41	4,18	-0,39	0,62	0,41	0,098
		5	1,06	7,88	0,03	0,90	1,06	0,135
		7.5	2,11	10,78	0,32	1,03	2,11	0,196
		10	3,38	13,24	0,53	1,12	3,38	0,255
		12.5	5,24	14,51	0,72	1,16	5,24	0,361
		15	7,26	15,47	0,86	1,19	7,26	0,469
		20	12,51	14,99	1,10	1,18	12,51	0,834
		25	18,13	13,74	1,26	1,14	18,13	1,320
	45	2.5	0,22	4,56	-0,66	0,66	0,22	0,048
		5	0,64	8,72	-0,19	0,94	0,64	0,074
		7.5	1,47	12,06	0,17	1,08	1,47	0,122
		10	2,78	14,44	0,44	1,16	2,78	0,193
		12.5	4,62	15,75	0,66	1,20	4,62	0,293
		15	6,82	16,36	0,83	1,21	6,82	0,417
		20	11,73	16,54	1,07	1,22	11,73	0,709
		25	17,05	15,89	1,23	1,20	17,05	1,073

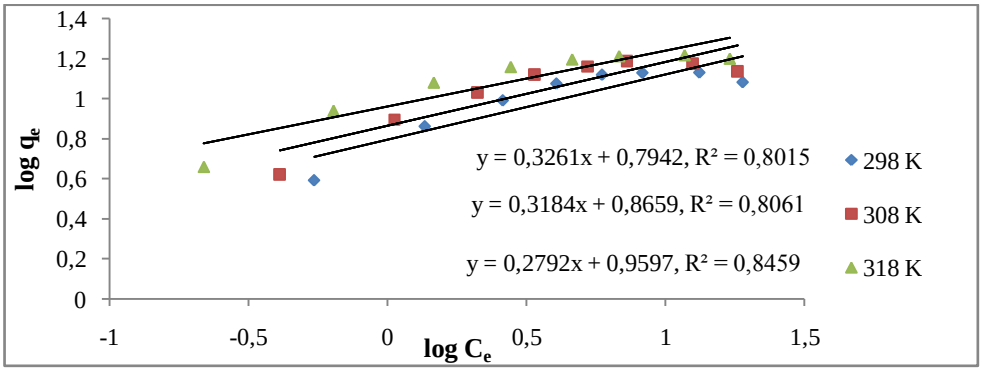
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.121.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.122.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)

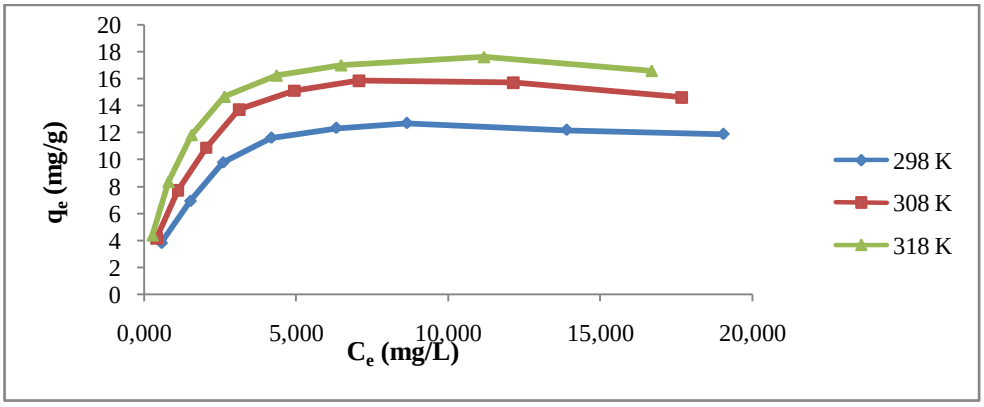


Şekil 5.123.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, pH=6.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)

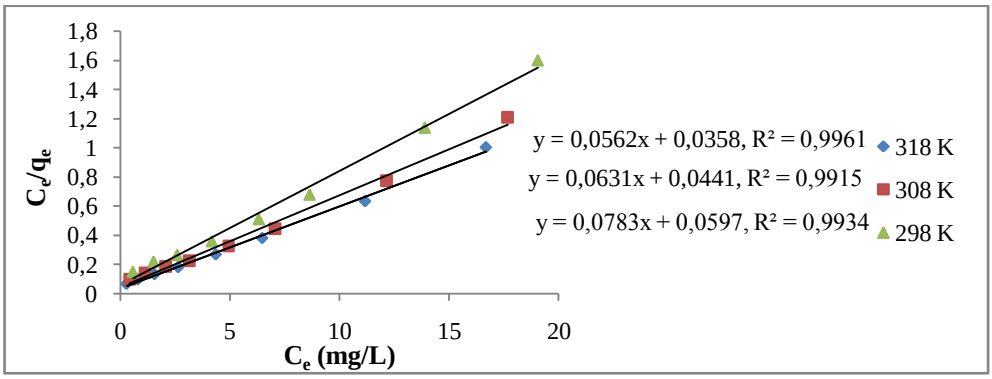
Çizelge 5.43. Farklı sıcaklıklarda F1 biyosorbentinin üzerinde Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, pH=5.5, V=50 mL, m=0,025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

Bakteri türü	T (^oC)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
					$\log C_e$	$\log q_e$	C_e	C_e/q_e
F1	25	2.5	0,58	3,84	-0,24	0,58	0,58	0,151
		5	1,53	6,94	0,18	0,84	1,53	0,220
		7.5	2,60	9,79	0,42	0,99	2,60	0,266
		10	4,19	11,63	0,62	1,07	4,19	0,360
		12.5	6,32	12,36	0,80	1,09	6,32	0,511
		15	8,64	12,72	0,94	1,10	8,64	0,679
		20	13,89	12,21	1,14	1,09	13,89	1,137
		25	19,05	11,91	1,28	1,08	19,05	1,599
	35	2.5	0,42	4,17	-0,38	0,62	0,42	0,100
		5	1,13	7,75	0,05	0,89	1,13	0,145
		7.5	2,05	10,90	0,31	1,04	2,05	0,188
		10	3,14	13,72	0,50	1,14	3,14	0,229
		12.5	4,94	15,12	0,69	1,18	4,94	0,327
		15	7,07	15,86	0,85	1,20	7,07	0,446
		20	12,15	15,70	1,08	1,20	12,15	0,774
		25	17,68	14,63	1,25	1,17	17,68	1,208
	45	2.5	0,29	4,42	-0,54	0,65	0,29	0,065
		5	0,81	8,38	-0,09	0,92	0,81	0,097
		7.5	1,57	11,86	0,20	1,07	1,57	0,132
		10	2,65	14,70	0,42	1,17	2,65	0,180
		12.5	4,36	16,27	0,64	1,21	4,36	0,268
		15	6,48	17,04	0,81	1,23	6,48	0,380
		20	11,18	17,64	1,05	1,25	11,18	0,634
		25	16,69	16,62	1,22	1,22	16,69	1,004

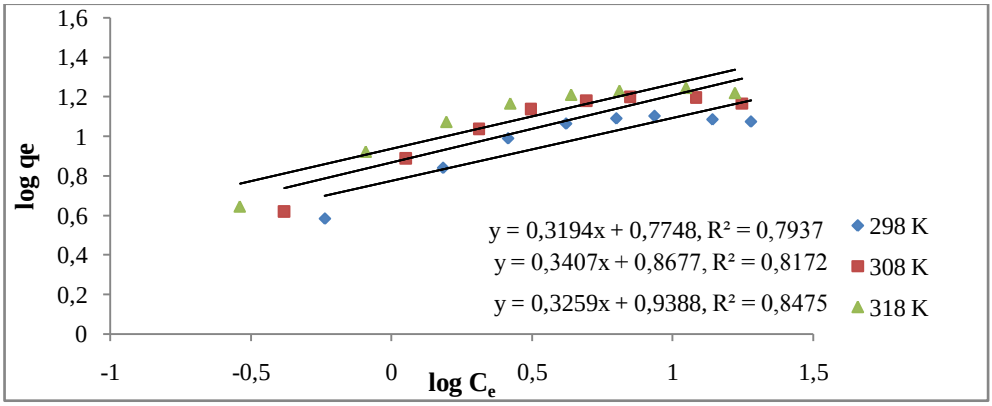
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.124. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0,025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.125. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0,025 g , hız =150 rpm ve t =90 dak)

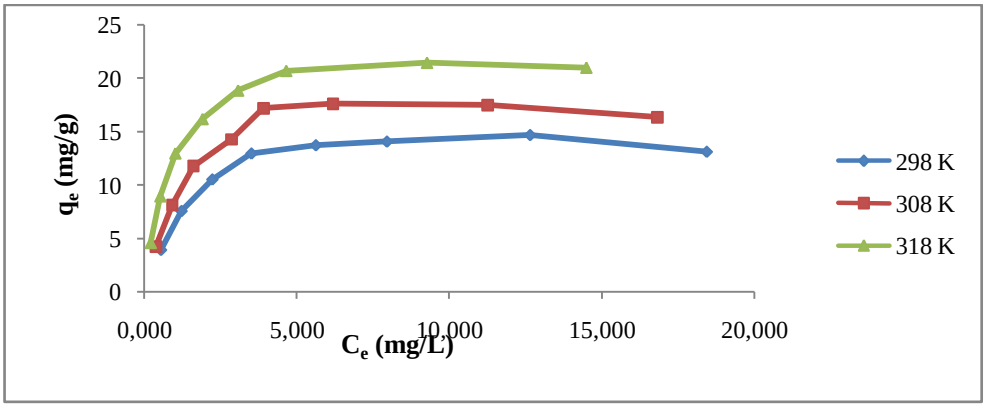


Şekil 5.126. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

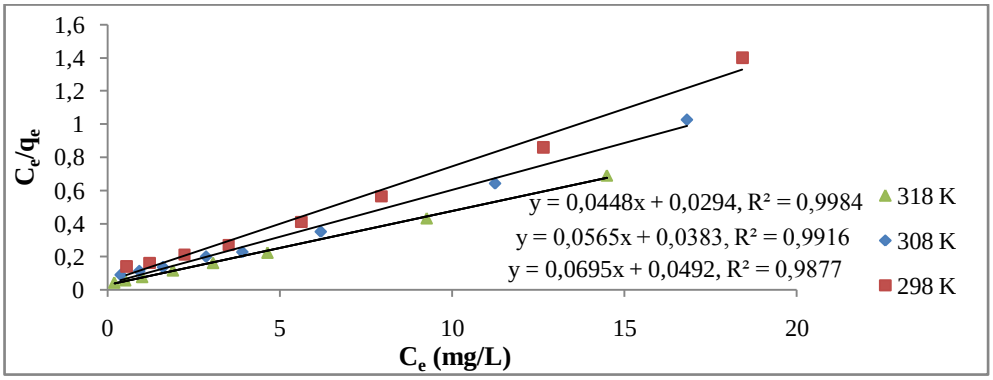
Çizelge 5.44. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin üzerinde Zn(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

Bakteri türü	T (°C)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Freundlich verileri		Langmuir verileri	
					$\log C_e$	$\log q_e$	C_e	C_e/q_e
Fs	25	2.5	0,55	3,91	-0,26	0,59	0,55	0,140
		5	1,22	7,56	0,09	0,88	1,22	0,161
		7.5	2,23	10,54	0,35	1,02	2,23	0,212
		10	3,51	12,98	0,55	1,11	3,51	0,270
		12.5	5,62	13,76	0,75	1,14	5,62	0,409
		15	7,95	14,10	0,90	1,15	7,95	0,564
		20	12,64	14,72	1,10	1,17	12,64	0,859
		25	18,43	13,14	1,27	1,12	18,43	1,402
	35	2.5	0,38	4,24	-0,42	0,63	0,38	0,090
		5	0,92	8,16	-0,04	0,91	0,92	0,113
		7.5	1,61	11,78	0,21	1,07	1,61	0,137
		10	2,86	14,28	0,46	1,15	2,86	0,200
		12.5	3,91	17,17	0,59	1,23	3,91	0,228
		15	6,19	17,62	0,79	1,25	6,19	0,351
		20	11,25	17,50	1,05	1,24	11,25	0,643
		25	16,82	16,36	1,23	1,21	16,82	1,028
	45	2.5	0,20	4,59	-0,69	0,66	0,20	0,044
		5	0,52	8,96	-0,28	0,95	0,52	0,058
		7.5	1,01	12,98	0,01	1,11	1,01	0,078
		10	1,91	16,19	0,28	1,21	1,91	0,118
		12.5	3,07	18,86	0,49	1,28	3,07	0,163
		15	4,65	20,70	0,67	1,32	4,65	0,225
		20	9,27	21,46	0,97	1,33	9,27	0,432
		25	14,50	21,00	1,16	1,32	14,50	0,690

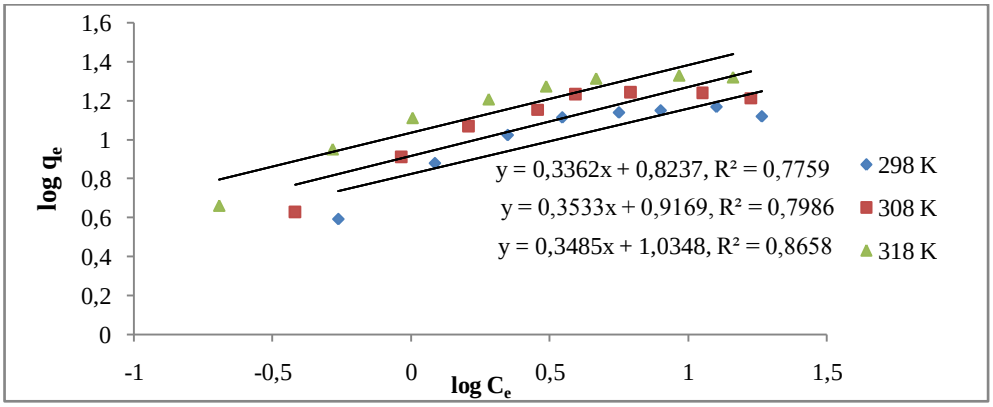
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.127. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri (C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm V= 50 ml, pH=6.0, m= 0,025 g, hız =150 rpm, t =90 dak)



Şekil 5. 128. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm V= 50 ml, pH=6.0, m= 0,025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.129. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, m= 0,025 g, pH=6.0, hız =150 rpm ve t =90 dak)

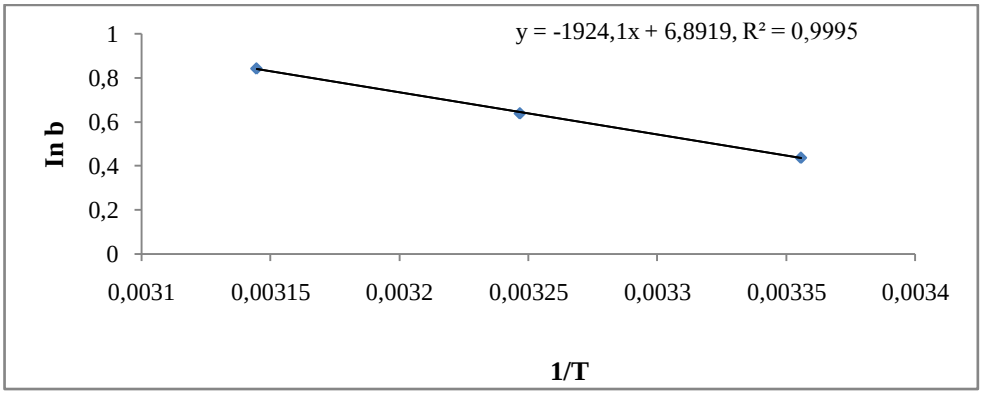
5.1.5.2. Ni (II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.45. Farklı biyosorbentler üzerinde Ni(II) biyosorbsiyonun termodinamik fonksiyonların verileri(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

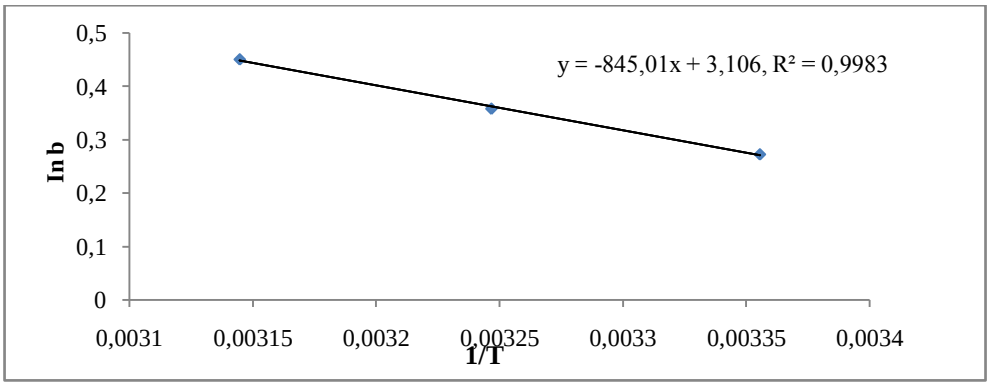
	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,438	-1,105	16	57,37
	308	$3,25.10^{-3}$	0,640	-1,679		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,844	-2,253		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,272	-0,670	7,03	25,84
	308	$3,25.10^{-3}$	0,358	-0,929		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,451	-1,187		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,345	-0,860	2,98	12,93
	308	$3,25.10^{-3}$	0,389	-0,989		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,421	-1,119		

(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:** Entalpi, **ΔS^o:** Entropi.)

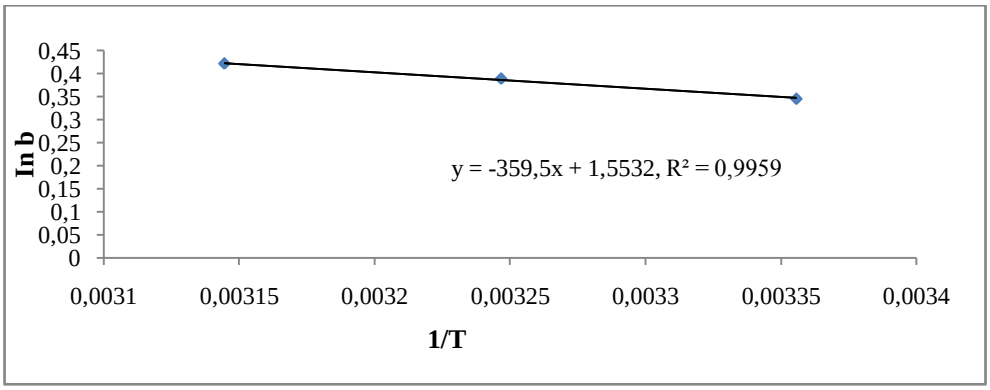
Çizelge 5.45'de görüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması biyosorbsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^odeğeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücümoleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



Şekil 5.130.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.131.FI biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=5.5m= 0,025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.132. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o= 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0,20.0 ve 25.0 ppm, V= 50 ml, pH=6.0, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

5.1.5.3. Ni(II) İçin Aktivasyon Enerjisi Verileri

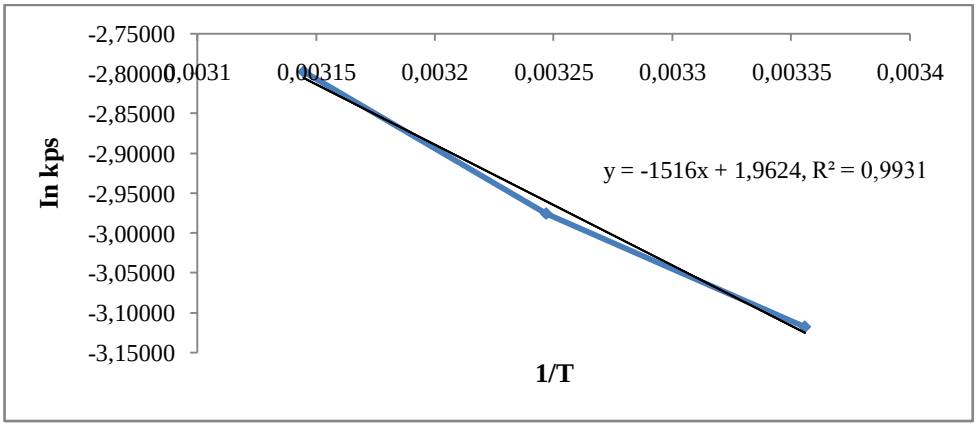
Çizelge 5.46. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri(C_o= 2.5ppm, V=50 mL, m=0,025 g, hız =150 rpm ve t=60 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0443	-3,1175	12,60
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0510	-2,9753	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,0610	-2,7970	
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,0612	-2,7934	9,86
	308	$3,25.10^{-3}$	0,0683	-2,6846	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,0787	-2,5423	
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,0375	-3,2836	30.0
	308	$3,25.10^{-3}$	0,057	-2,8643	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,0803	-2,5224	

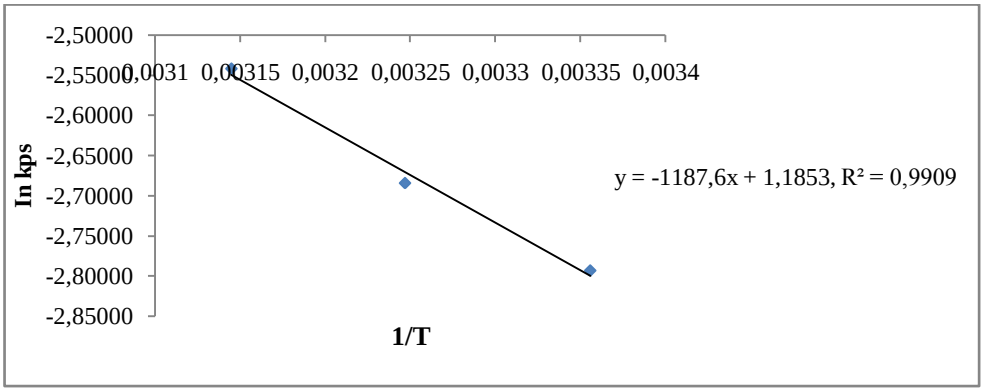
(**Kps:** Pseudo-Secondmertebe sabiti, **E_a:**aktivasyon enerjisi(kj/mol))

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir: Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50 kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (60 - 800 kjoule/mol) arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

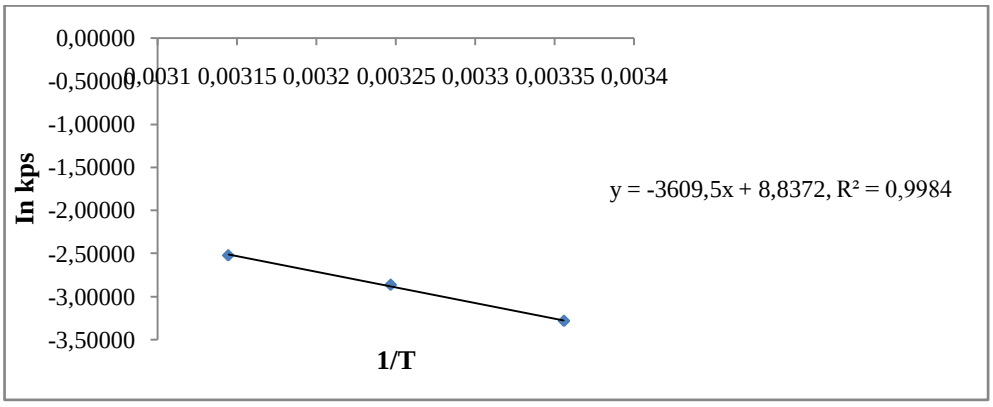
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010) da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin(E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Ni(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin(E_a) sırasıyla 12.60, 9.86 ve 30.0 çıktığı çizelge 5.46'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.133. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5 ppm, pH=6.0,V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.134. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5 ppm, pH=5.5, V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=120dak)



Şekil 5.135. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=2.5 ppm, pH=6,V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

5.1.5.4. Ni(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.47.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo First- Pseudo Second mertebe verileri (C_o= 2.5 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, t=90dak ve hız=150 rpm)

			B1		Fl		Fs	
		t (dak)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)
Sıcaklık (°C)	25	5	1,86	1,29	1,95	1,09	1,47	2,07
		10	1,62	1,76	1,78	1,43	1,41	2,18
		15	1,64	1,71	1,69	1,61	1,33	2,34
		20	1,61	1,79	1,61	1,78	1,28	2,45
		25	1,47	2,06	1,55	1,9	1,12	2,76
		30	1,39	2,23	1,49	2,03	1,04	2,93
		40	1,33	2,35	1,41	2,18	0,93	3,15
		50	1,26	2,49	1,35	2,31	0,85	3,31
		60	1,26	2,48	1,29	2,43	0,76	3,48
		75	1,21	2,57	1,16	2,69	0,69	3,62
	35	5	1,58	1,84	1,66	1,67	1,16	2,69
		10	1,33	2,34	1,42	2,16	1,11	2,77
		15	1,21	2,58	1,31	2,38	1,07	2,87
		20	1,12	2,76	1,23	2,54	0,89	3,21
		25	1,05	2,91	1,21	2,59	0,83	3,35
		30	1,06	2,88	1,16	2,68	0,75	3,49
		40	0,9	3,2	1,1	2,8	0,7	3,59
		50	0,89	3,23	1,05	2,89	0,63	3,74
		60	0,86	3,27	1,05	2,9	0,57	3,86
		75	0,81	3,38	0,72	3,57	0,46	4,09
	45	5	0,73	3,54	0,83	3,34	0,74	3,52
		10	0,72	3,57	0,71	3,59	0,68	3,63
		15	0,57	3,86	0,61	3,78	0,63	3,74
		20	0,46	4,08	0,57	3,86	0,58	3,85
		25	0,42	4,16	0,55	3,91	0,52	3,96
		30	0,33	4,33	0,52	3,95	0,45	4,09
		40	0,25	4,49	0,55	3,89	0,38	4,24
		50	0,21	4,58	0,44	4,12	0,31	4,38
		60	0,19	4,62	0,28	4,44	0,22	4,55
		75	0,25	4,5	0,23	4,54	0,31	4,38

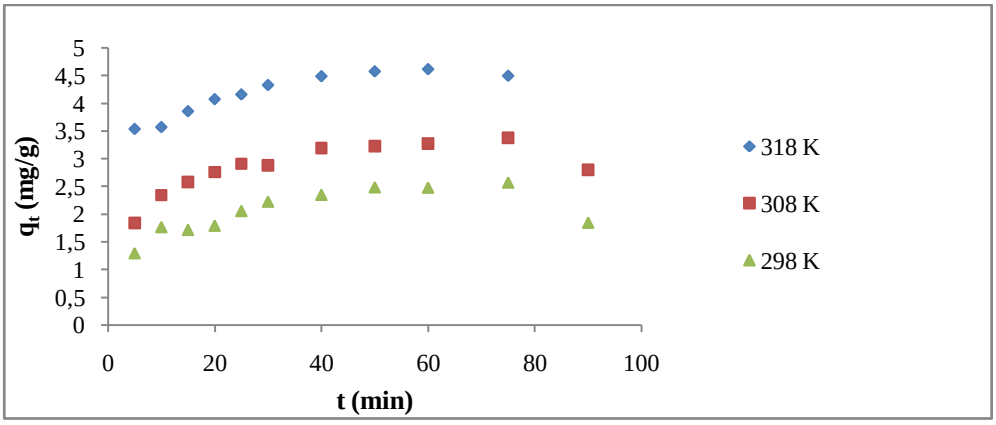
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon, **qt** (mg/g): t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.48. Farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First ve pseudo-second mertebe hız sabitleri (C_o=2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ve 25.0 ppm(mg/L), m=0.025g, V=50 ml, hız=150 rpm ve t=90 dak)

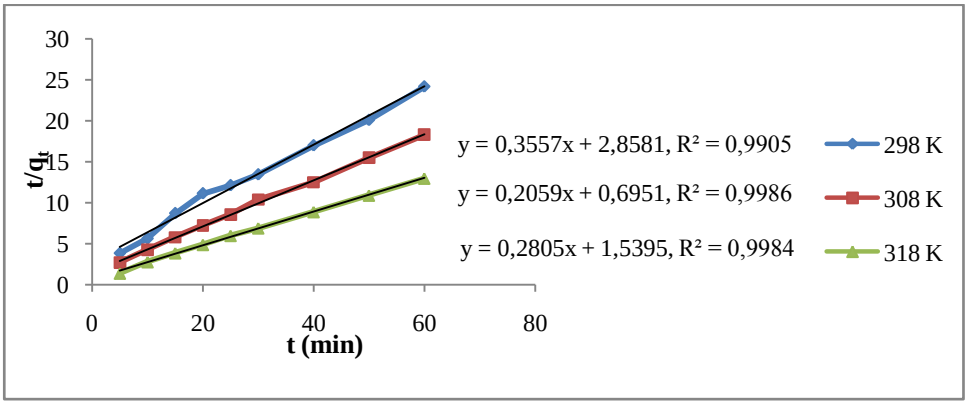
		Pseudo-First mertebe sabitleri			**Pseudo-Secondmertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**$Kpf_{(1/dak)}$**	**q_e (mg/g)**	**R^2**	**Kps (g/mgdak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**
B1	**25**	0,0523	1,7211	0,9536	0,0443	2,8114	0,9905
	35	0,0486	1,7247	0,9736	0,0510	3,5676	0,9984
	45	0,0318	1,0046	0,2771	0,0610	4,8567	0,9986
FL	**25**	0,0217	1,9063	0,9870	0,0612	2,7655	0,9930
	35	0,0226	1,5322	0,8737	0,0683	3,1299	0,9997
	45	0,0263	1,3948	0,7991	0,0787	4,4326	0,9950
FS	**25**	0,0173	1,8105	0,9809	0,0375	3,6832	0,9845
	35	0,0159	1,5164	0,9793	0,0570	4,0032	0,9954
	45	0,0184	1,1792	0,9791	0,0803	4,5331	0,9973

(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

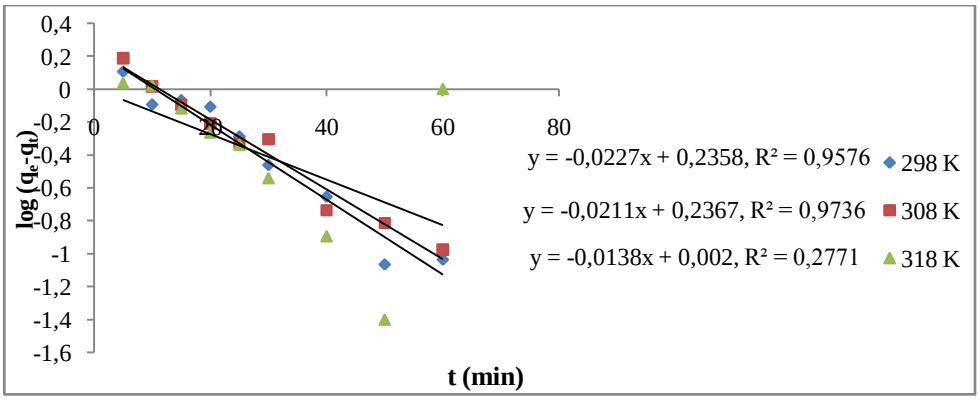
Çizelge 5.48'de gürüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2) > 0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.



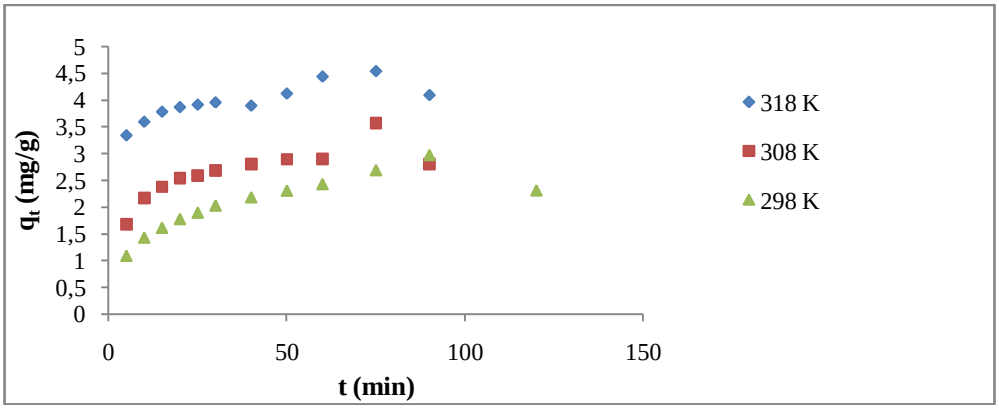
Şekil 5.136.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyona sürenin etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60dak ve hız=150 rpm)



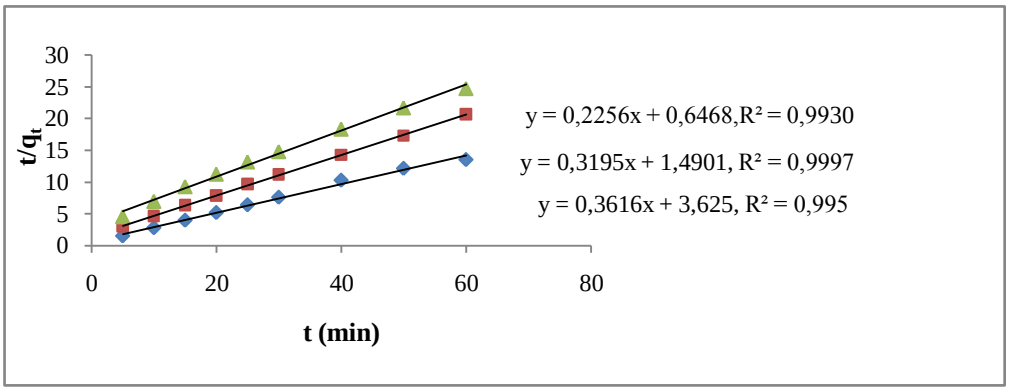
Şekil 5.137.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaNi(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60dak ve hız=150 rpm)



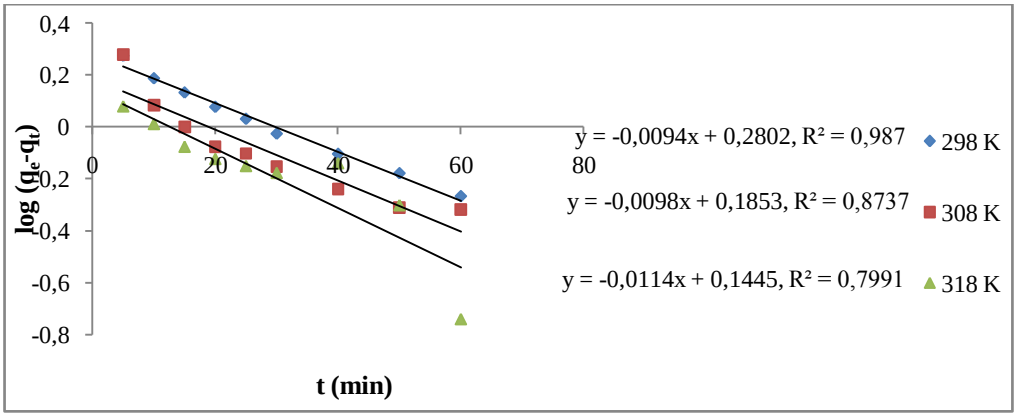
Şekil 5.138.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



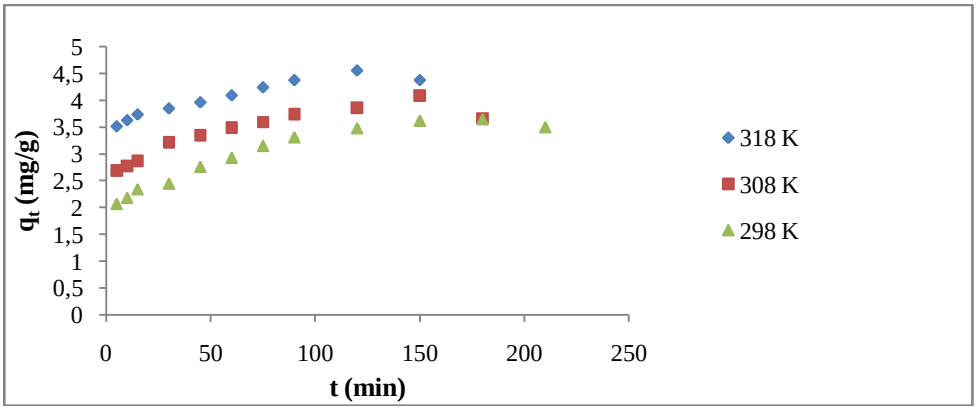
Şekil 5.139. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



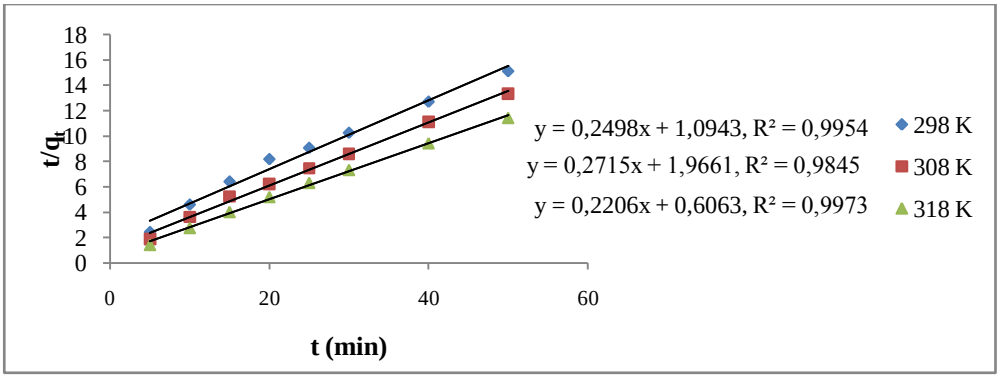
Şekil 5.140. Flbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



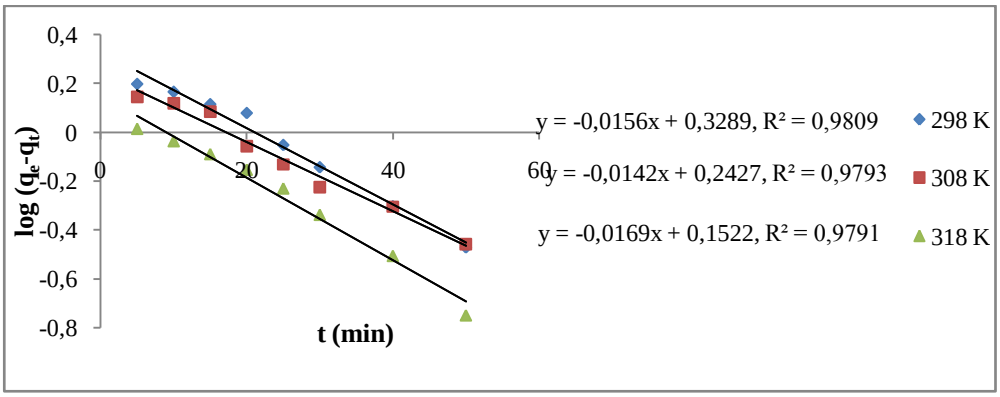
Şekil 5.141. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaNi(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.142. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaNi(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g ve hız=150 rpm)



Şekil 5. 143. Fsbiyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0,025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.144. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Ni(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =2.5 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

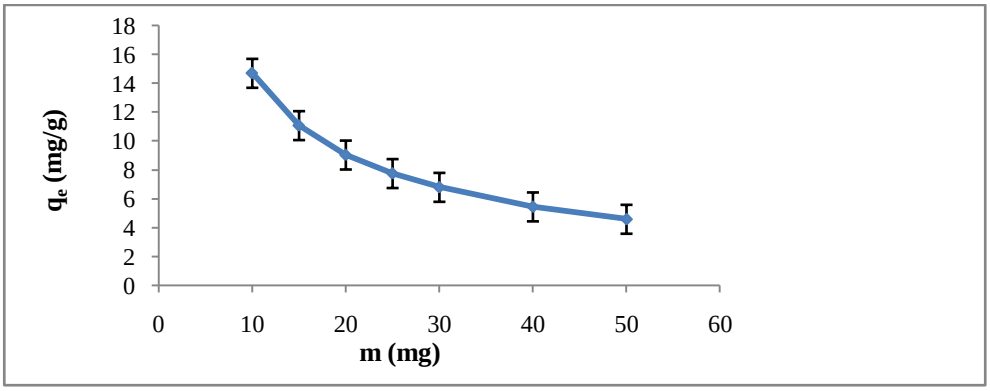
5.1.5.5. Ni(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri

Çizelge 5.49. 25°C'de Ni(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu(biyosorbent miktarı) etkisi(C_o=5.0 ppm(mg/L), V=50 ml, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

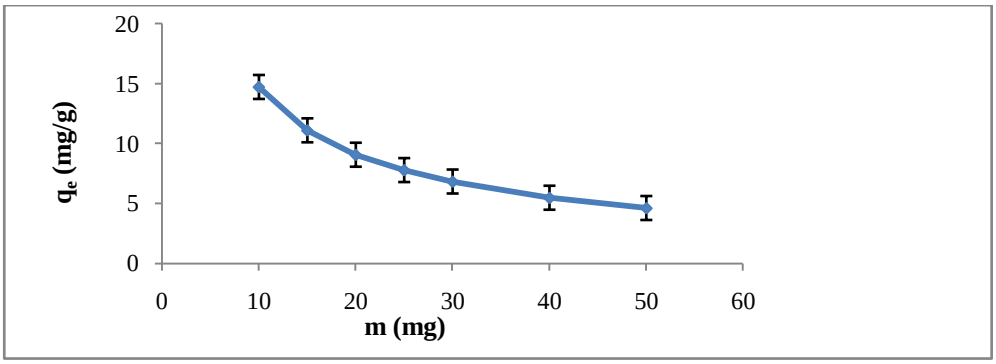
B1			**Fl**			**Fs**		
m (mg)	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
10	2,06	14,70	**10**	1,85	15,77	**10**	2,36	13,23
15	1,68	11,08	**15**	1,38	12,08	**15**	1,92	10,26
20	1,38	9,05	**20**	1,18	9,55	**20**	1,57	8,59
25	1,12	7,77	**25**	1,02	7,97	**25**	1,08	7,84
30	0,91	6,81	**30**	0,71	7,15	**30**	0,71	7,15
40	0,63	5,46	**40**	0,53	5,59	**40**	0,69	5,39
50	0,40	4,60	**50**	0,30	4,70	**50**	0,20	4,80

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))

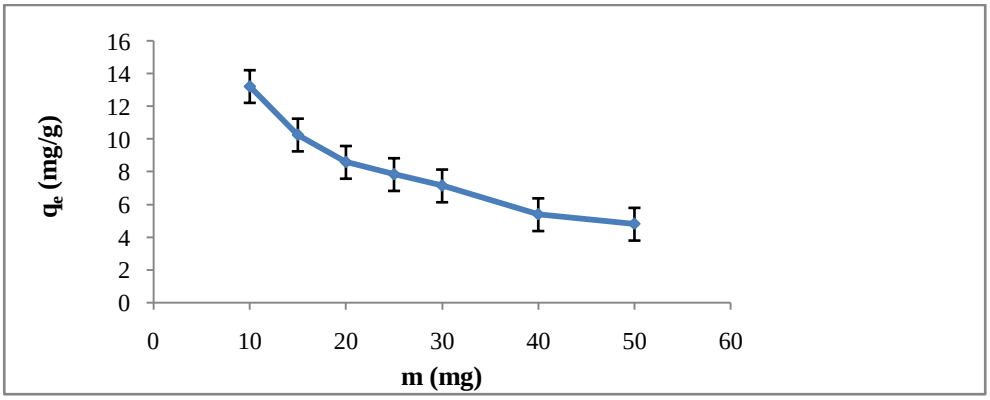
Başlangıç konsantrasyonu 5.0 mg/L olan Ni(II) çözeltisi çizelge 5.49'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.



Şekil 5.145.25 ^{o}C'de B1 biyosorbentininNi(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg) (C_o=5.0 ppm, pH=6, V=50 ml, T=25^{o}C, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.146.25 ^{o}C'de F1 biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg) (C_o=5.0 ppm(mg/L), pH=5.5, V=50 ml, T=25^{o}C, hız= 150 rpm ve t=120 dak)



Şekil 5.147.25 ^{o}C'de Fs biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o=5.0 ppm(mg/L), pH=6.0, V=50 ml, T=25^{o}C, hız= 150 rpm ve t=120 dak)

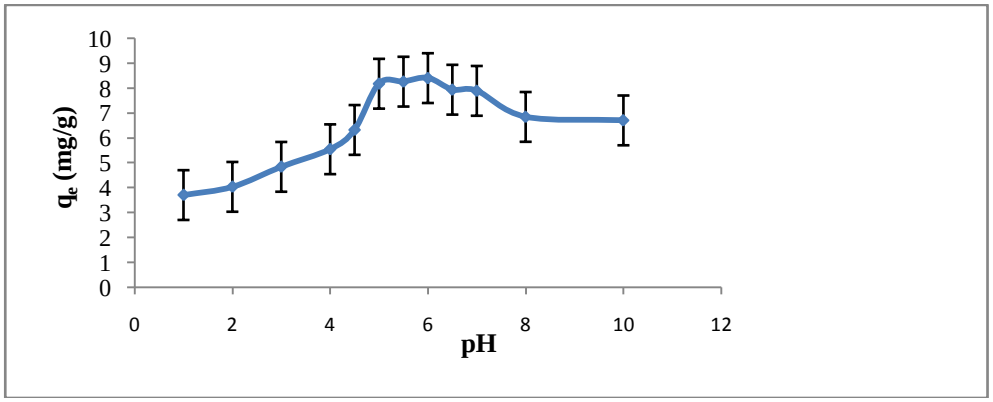
5.1.5.6. Ni(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.50. Ni(II) için farklı biyosorbentlerin 25 ^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

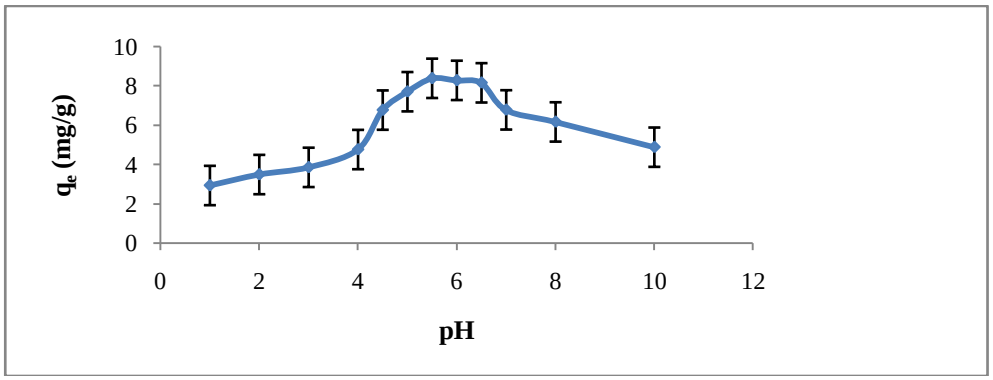
B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
1	3,14	3,72	**1**	3,53	2,93	**1**	4,66	0,69
2	2,98	4,05	**2**	3,26	3,49	**2**	4,35	1,30
3	2,57	4,85	**3**	3,07	3,85	**3**	3,07	3,86
4	2,22	5,56	**4**	2,62	4,76	**4**	1,75	6,50
4,5	2,13	5,74	**4,5**	1,62	6,77	**4,5**	1,63	6,74
5	0,9	8,19	**5**	1,15	7,70	**5**	1,26	7,48
5,5	0,86	8,28	**5,5**	0,81	8,38	**5,5**	1,12	7,76
6	0,79	8,42	**6**	0,86	8,27	**6**	1,08	7,85
6,5	1,02	7,95	**6,5**	0,92	8,15	**6,5**	1,14	7,72
7	1,05	7,91	**7**	1,61	6,78	**7**	1,57	6,86
8	1,57	6,86	**8**	1,92	6,16	**8**	1,7	6,61
10	1,64	6,72	**10**	2,56	4,88	**10**	2,17	5,67

(**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

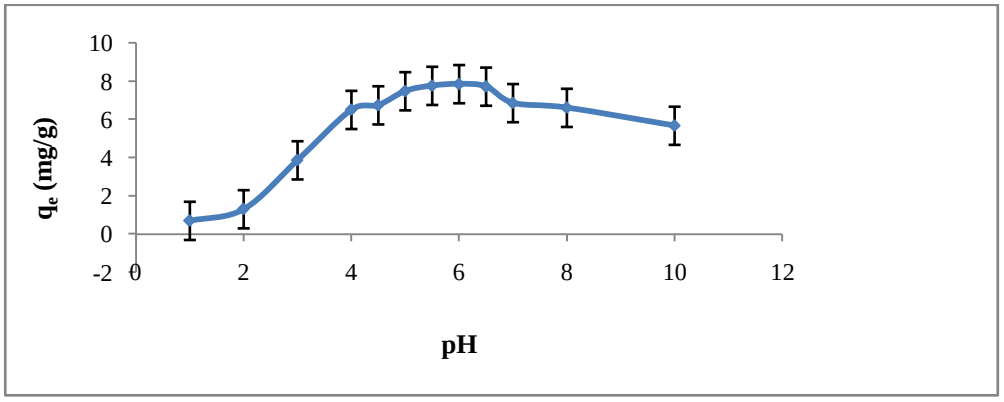
Ni(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimum pH değerleri sırasıyla 4.5, 4.0 ve 5.0 belirlendi. Diğer biyosorbsiyon çalışmaları optimum pH'larda yapıldı.



Şekil 5.148.25 °C'de B1 biyosorbentininNi(II)'nin biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak



Şekil 5.149.25 °C'de F1 biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o=5.0ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.150.25 °C'de Fs biyosorbentinin Ni(II)'nin biyosorbsiyonunda (C_o=5.0ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

5.1.6. Fe(II) İçin Biyosorbsiyon Verileri

5.1.6.1. Fe(II) İçin İzoterm Verileri Sabitleri

Çizelge 5.51. Farklı biyosorbentler üzerinde Fe(II) biyosorbsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabitleri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0 , 20.0, 25.0 ve 30 ppm, V=50 mL, m=0.025 g , t=90 dak ve hız =150 rpm)

		Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri		
	T (K)	K_F (1/dak)	n	R^2	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
B1	298	10,84	3,80	0,8519	21,459	1,160	0,9915
	308	13,13	3,52	0,847	26,247	1,314	0,9933
	318	16,46	3,53	0,8315	31,646	1,512	0,9961
F1	298	10,86	3,89	0,8263	20,833	1,348	0,9901
	308	12,91	3,68	0,8261	24,814	1,444	0,9945
	318	14,77	3,50	0,8774	28,571	1,504	0,9955
Fs	298	12,56	3,05	0,8024	27,78	1,037	0,9868
	308	14,63	3,01	0,8599	30,96	1,219	0,9907
	318	17,48	3,05	0,9128	35,59	1,384	0,9974

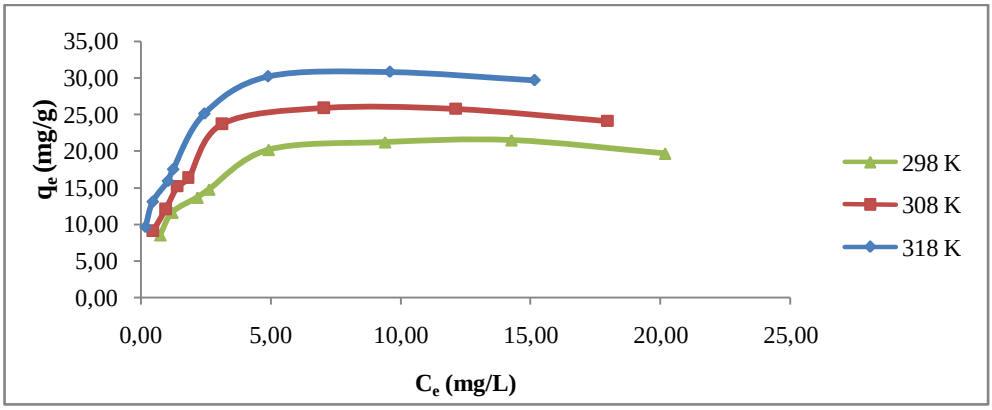
(**K_F**: Freundlich Sabiti (adsorpsiyon kapasitesi L/g), **Q_m :** Langmuir sabiti maksimum metal sorpsiyonu (mmol/g); **n:** Freundlich Sabiti, **b** : Langmuir adsorpsiyon denge sabiti(L/mmol) ,**R^2:**Korelasyon katsayısı.)

Çizelge 5.51'de görüldüğü gibi, Fe(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 22-36 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmektedir. Yine verilere baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde artmaktadır.

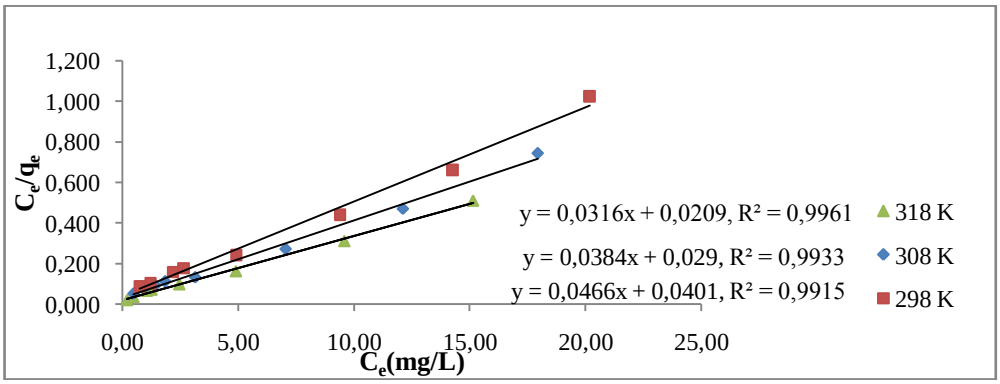
Çizelge 5.52.B1biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izoterm verileri
(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0,25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.0, V=50 mL, m=0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

					Freundlich verileri		Langmuir verileri	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o (mg/L)**	**C_e (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
BI	**25**	5	0,75	8,50	-0,12	0,93	0,75	0,088
		7	1,21	11,58	0,08	1,06	1,21	0,104
		9	2,18	13,64	0,34	1,13	2,18	0,160
		10	2,63	14,74	0,42	1,17	2,63	0,178
		15	4,92	20,16	0,69	1,30	4,92	0,244
		20	9,40	21,20	0,97	1,33	9,40	0,443
		25	14,26	21,47	1,15	1,33	14,26	0,664
		30	20,18	19,64	1,30	1,29	20,18	1,027
	35	5	0,47	9,06	-0,33	0,96	0,47	0,052
		7	0,96	12,08	-0,02	1,08	0,96	0,079
		9	1,41	15,17	0,15	1,18	1,41	0,093
		10	1,84	16,32	0,26	1,21	1,84	0,113
		15	3,14	23,72	0,50	1,38	3,14	0,132
		20	7,05	25,90	0,85	1,41	7,05	0,272
		25	12,12	25,76	1,08	1,41	12,12	0,470
		30	17,95	24,10	1,25	1,38	17,95	0,745
	45	5	0,19	9,62	-0,72	0,98	0,19	0,020
		7	0,47	13,07	-0,33	1,12	0,47	0,036
		9	1,05	15,90	0,02	1,20	1,05	0,066
		10	1,25	17,50	0,10	1,24	1,25	0,071
		15	2,45	25,10	0,39	1,40	2,45	0,098
		20	4,90	30,20	0,69	1,48	4,90	0,162
		25	9,59	30,82	0,98	1,49	9,59	0,311
		30	15,16	29,68	1,18	1,47	15,16	0,511

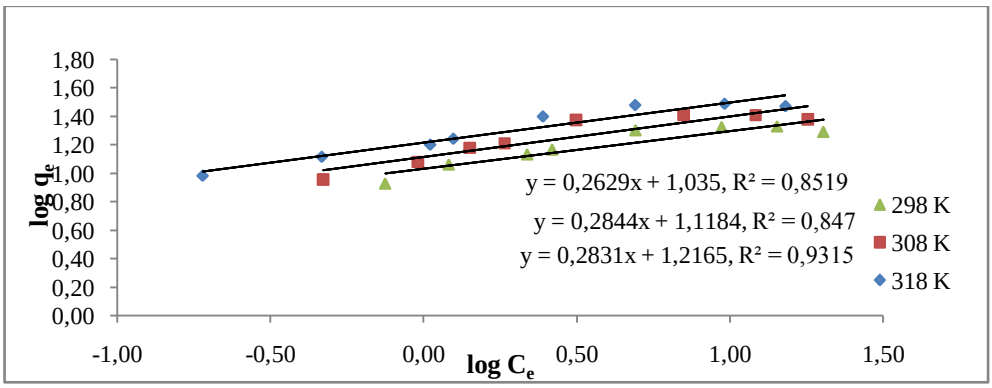
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L),**q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.151.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm,pH=5.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5. 152.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız =150 rpm ve t =90 dak)

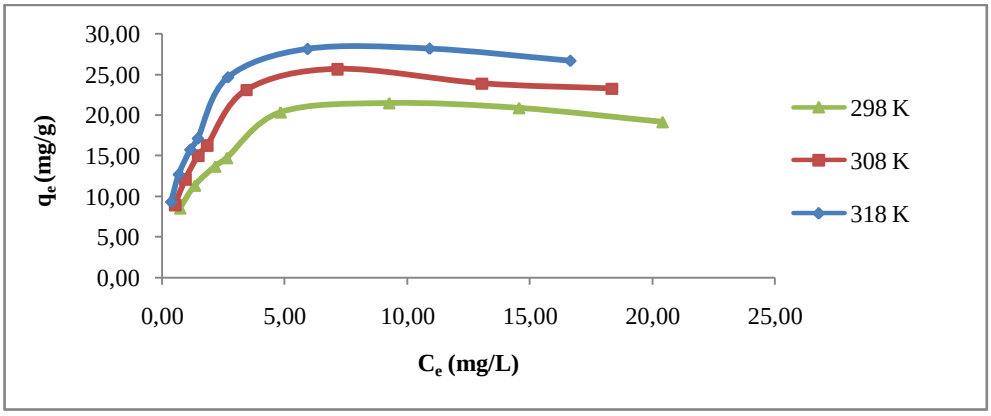


Şekil 5.153.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.0, V= 50 ml, m= 0,025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)

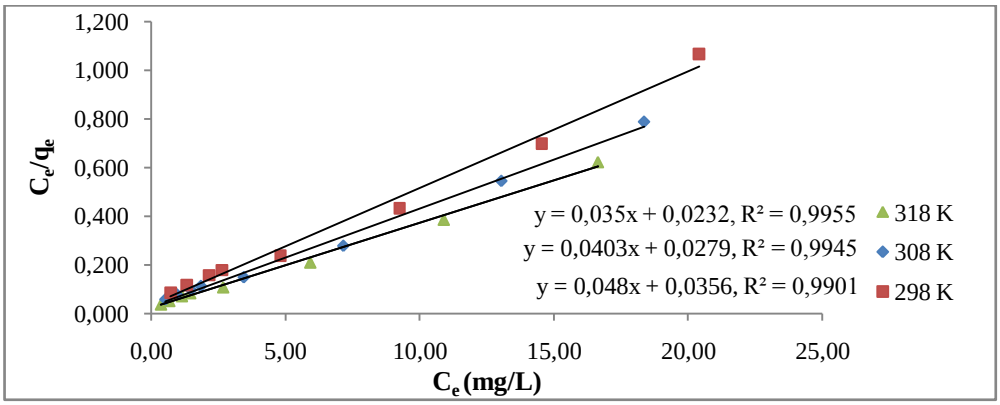
Çizelge 5.53. Farklı sıcaklıklarda Fl biyosorbentinin üzerinde Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0,25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.5, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (^oC)**	**C_o** (mg/L)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
FI	**25**	5	0,72	8,56	-0,14	0,93	0,72	0,084
		7	1,32	11,35	0,12	1,06	1,32	0,117
		9	2,15	13,70	0,33	1,14	2,15	0,157
		10	2,63	14,74	0,42	1,17	2,63	0,178
		15	4,82	20,36	0,68	1,31	4,82	0,237
		20	9,26	21,48	0,97	1,33	9,26	0,431
		25	14,56	20,88	1,16	1,32	14,56	0,698
		30	20,42	19,15	1,31	1,28	20,42	1,066
	35	5	0,52	8,96	-0,28	0,95	0,52	0,058
		7	0,95	12,11	-0,02	1,08	0,95	0,078
		9	1,47	15,06	0,17	1,18	1,47	0,098
		10	1,84	16,32	0,26	1,21	1,84	0,113
		15	3,44	23,12	0,54	1,36	3,44	0,149
		20	7,15	25,70	0,85	1,41	7,15	0,278
		25	13,04	23,92	1,12	1,38	13,04	0,545
		30	18,36	23,28	1,26	1,37	18,36	0,789
	45	5	0,35	9,30	-0,46	-0,18	0,97	0,038
		7	0,66	12,68	-0,18	0,05	1,10	0,052
		9	1,13	15,74	0,05	0,16	1,20	0,072
		10	1,44	17,12	0,16	0,43	1,23	0,084
		15	2,67	24,66	0,43	0,77	1,39	0,108
		20	5,92	28,16	0,77	1,04	1,45	0,210
		25	10,90	28,20	1,04	1,22	1,45	0,387
		30	16,65	26,70	1,22	1,46	1,43	0,624

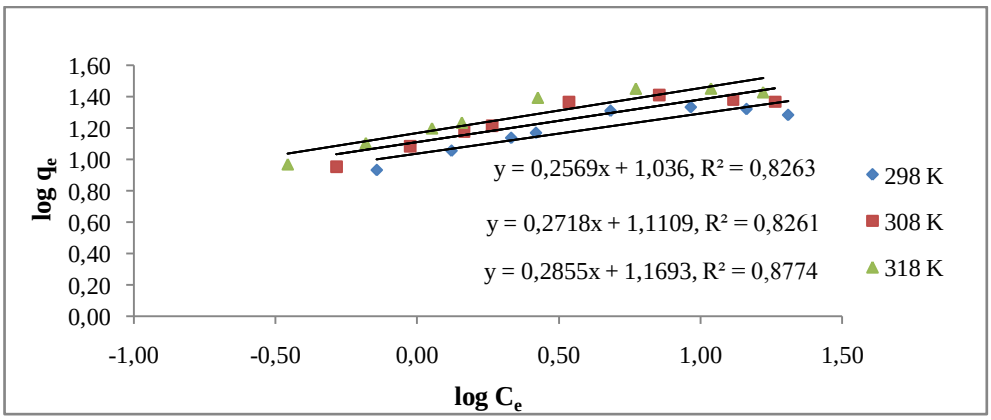
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.154. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.5, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.155. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.5, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)

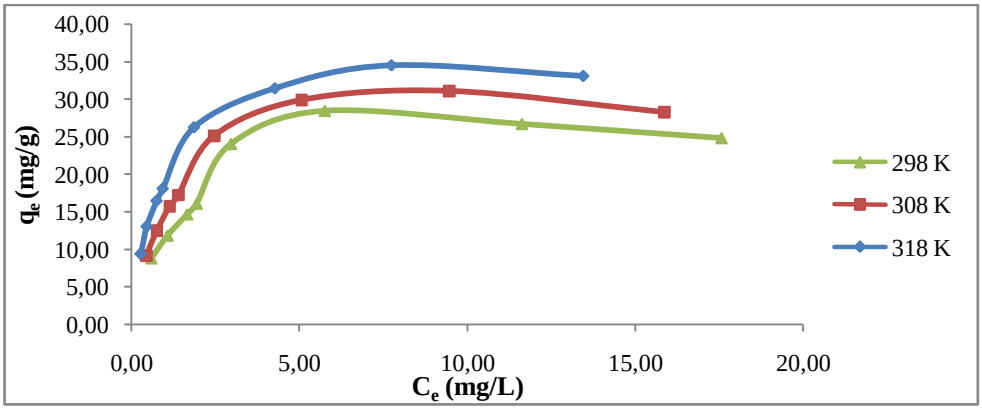


Şekil 5.156. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II) için biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=5.5, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)

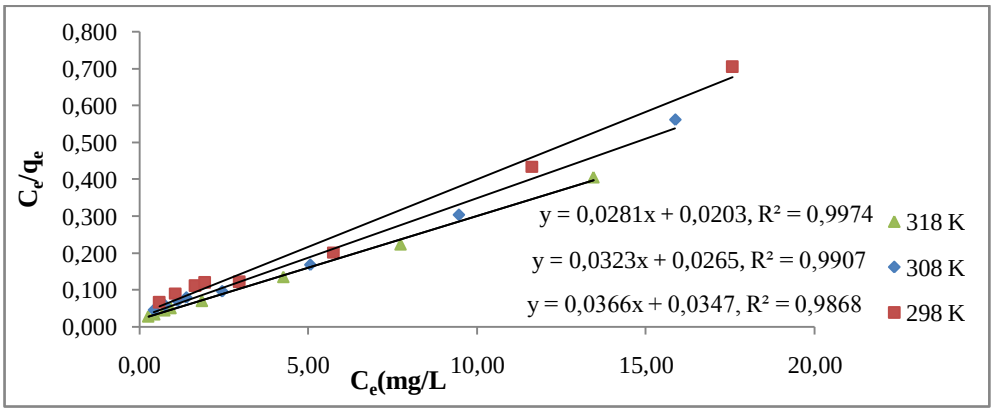
Çizelge 5.54. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin üzerinde Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna ilişkin izoterm verileri (C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0,25.0 ve 30.0 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

					Freundlich verileri		**Langmuir verileri**	
Bakteri türü	**T (°C)**	**C_o** (mg/L)	**C_e** (mg/L)	**q_e** (mg/g)	**logC_e**	**logq_e**	**C_e**	**C_e/q_e**
Fs	**25**	5	0,59	8,82	-0,23	0,95	0,59	0,067
		7	1,07	11,86	0,03	1,07	1,07	0,090
		9	1,66	14,69	0,22	1,17	1,66	0,113
		10	1,94	16,12	0,29	1,21	1,94	0,120
		15	2,96	24,08	0,47	1,38	2,96	0,123
		20	5,76	28,49	0,76	1,45	5,76	0,202
		25	11,63	26,74	1,07	1,43	11,63	0,435
		30	17,57	24,85	1,24	1,40	17,57	0,707
	35	5	0,43	9,14	-0,37	0,96	0,43	0,047
		7	0,75	12,50	-0,12	1,10	0,75	0,060
		9	1,13	15,74	0,05	1,20	1,13	0,072
		10	1,39	17,22	0,14	1,24	1,39	0,081
		15	2,45	25,10	0,39	1,40	2,45	0,098
		20	5,06	29,88	0,70	1,48	5,06	0,169
		25	9,46	31,08	0,98	1,49	9,46	0,304
		30	15,87	28,26	1,20	1,45	15,87	0,562
	45	5	0,27	9,46	-0,57	0,98	0,27	0,029
		7	0,45	13,10	-0,35	1,12	0,45	0,034
		9	0,75	16,51	-0,13	1,22	0,75	0,045
		10	0,93	18,14	-0,03	1,26	0,93	0,051
		15	1,86	26,28	0,27	1,42	1,86	0,071
		20	4,27	31,46	0,63	1,50	4,27	0,136
		25	7,74	34,52	0,89	1,54	7,74	0,224
		30	13,45	33,10	1,13	1,52	13,45	0,406

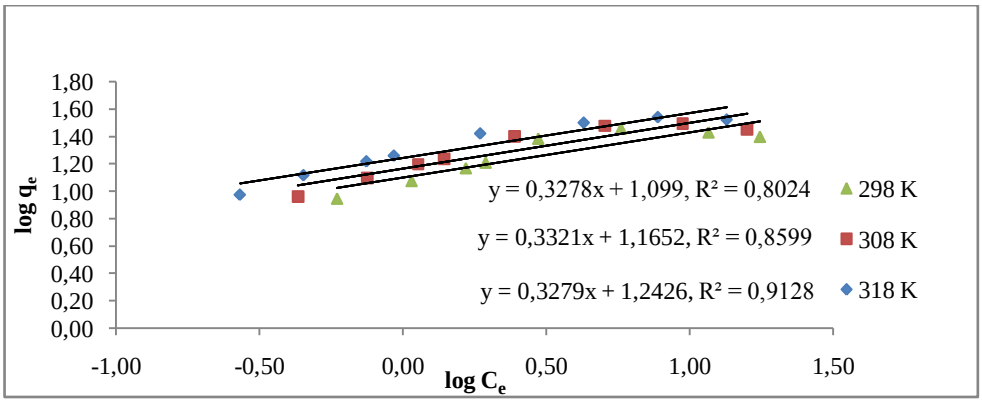
(**C_o**: İlk konsantrasyon (mg/L), **C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))



Şekil 5.157. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermleri(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=6.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.158. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel hali(C_o= 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 ppm, pH=6.0, V= 50 ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.159. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel hali(C_o=5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30 ppm, pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dak ve hız =150 rpm)

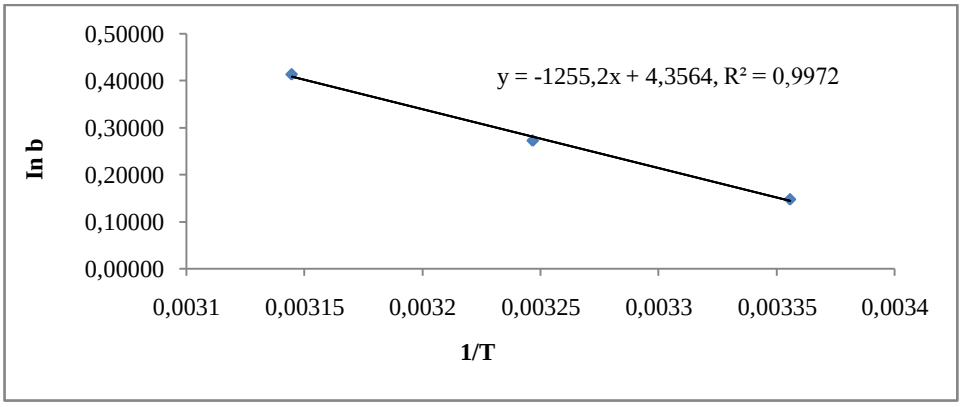
5.1.6.2. Fe(II) İçin Termodinamik Fonksiyonların Hesaplanması

Çizelge 5.55. Farklı biyosorbentlerin Fe(II) biyosorbsiyonunda termodinamik fonksiyonların verileri(C_o=5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dak ve hız =150 rpm)

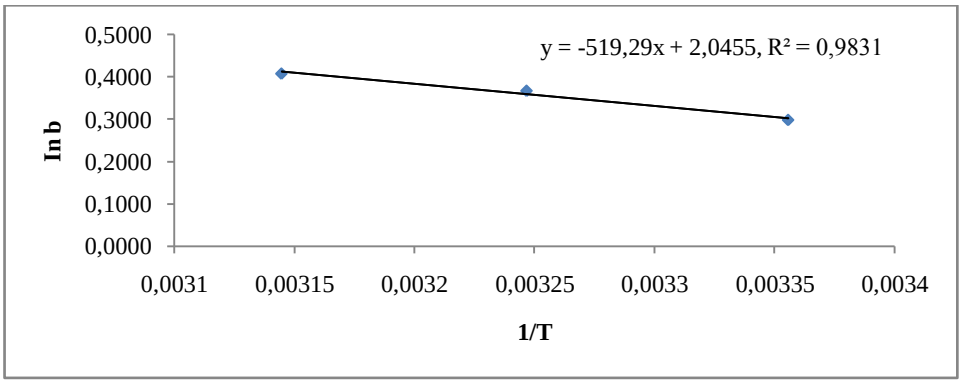
	T (K)	1/T	Inb	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/molK)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,148	-0,382	10,43	36,31
	308	$3,25.10^{-3}$	0,273	-0,745		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,413	-1,109		
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,299	-0,774	4,31	17,09
	308	$3,25.10^{-3}$	0,368	-0,945		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,408	-1,116		
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,037	-0,138	11,36	38,58
	308	$3,25.10^{-3}$	0,198	-0,524		
	318	$3,14.10^{-3}$	0,325	-0,910		

(**b**:Langmuir sabiti(L/mg), **ΔG^o**:serbest enerjisi değişimi, **ΔH^o:** Entalpi, **ΔS^o:** Entropi.)

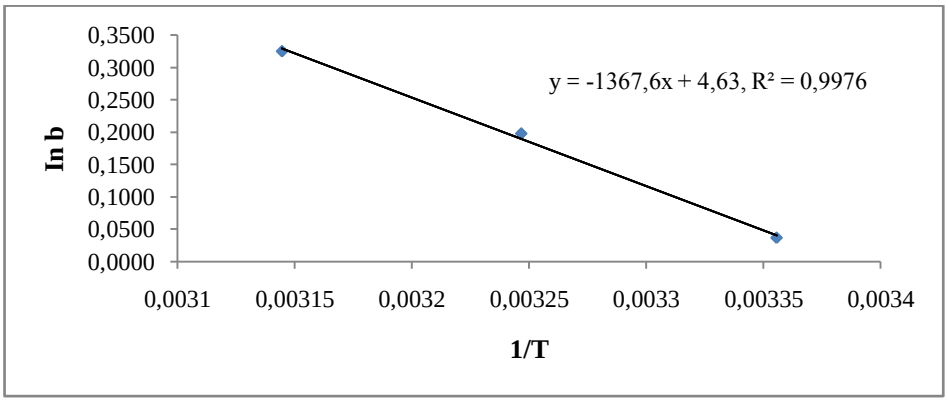
Çizelge 5.55'de görüldüğü gibi ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyonun istemli olduğunu göstermekte ve sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^o değeri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir. Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücümoleküllerinin, metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.



Şekil 5.160.B1 biyosorbentininfarklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi (C_o=5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30 ppm pH=5.0, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dak ve hız =150 rpm)



Şekil 5.161. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi (C_o=5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30 ppm pH=5.5, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dakve hız =150 rpm)



Şekil 5.162. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II) 'nin biyosorbsiyonu için 1/T-lnb çizimi(C_o=5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30 ppm pH= pH=6.0, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dak ve hız =150 rpm)

5.1.6.3. Fe(II) İçin Aktivasyon Enerjisi Verileri

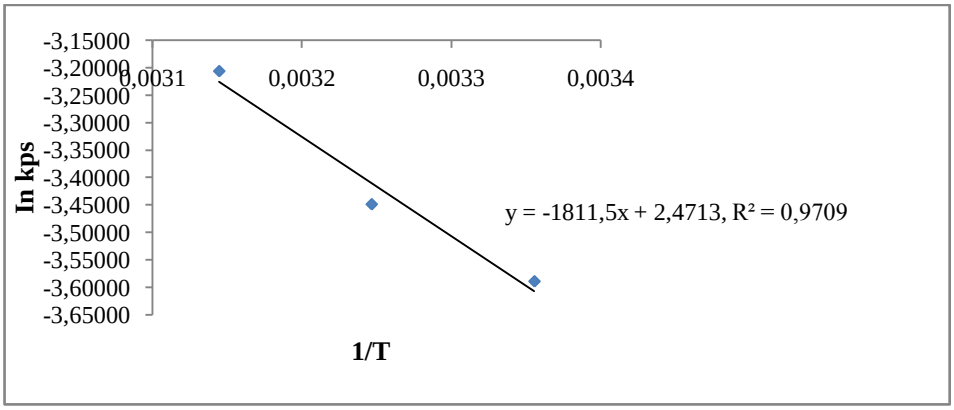
Çizelge 5.56. Farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonunda aktivasyon enerjisi(Ea) değerleri(Ea) (C_o=5.0 ppm, V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

Bakteri türü	T (K)	1/T	kps	Inkps	E_a (kj/mol)
B1	298	$3,36.10^{-3}$	0,028	-3,589	15,06
	308	$3,25.10^{-3}$	0,032	-3,449	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,041	-3,206	
F1	298	$3,36.10^{-3}$	0,067	-2,705	8,99
	308	$3,25.10^{-3}$	0,076	-2,575	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,084	-2,477	
Fs	298	$3,36.10^{-3}$	0,031	-3,474	17,70
	308	$3,25.10^{-3}$	0,052	-2,952	
	318	$3,14.10^{-3}$	0,076	-2,575	

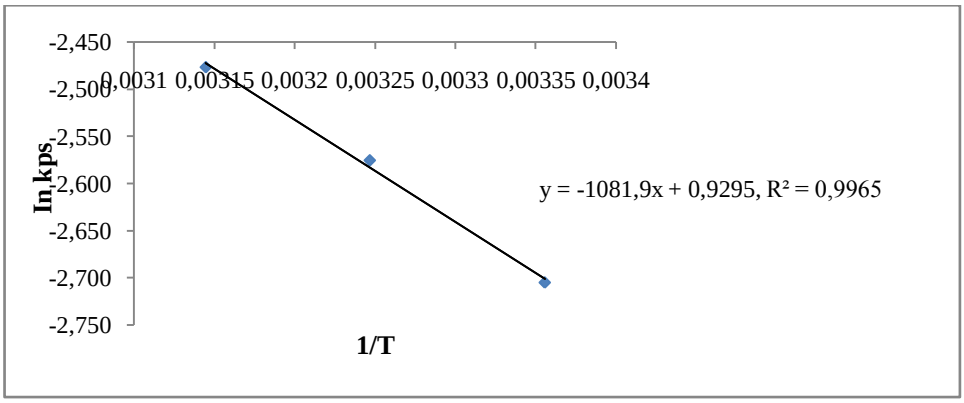
(**Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **E_a:**aktivasyon enerjisi(kj/mol))

İki tip adsorpsiyon meydana gelebilir: Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50 kjoule/mol) nedeniyle hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisine (800 kjoule/mol) arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

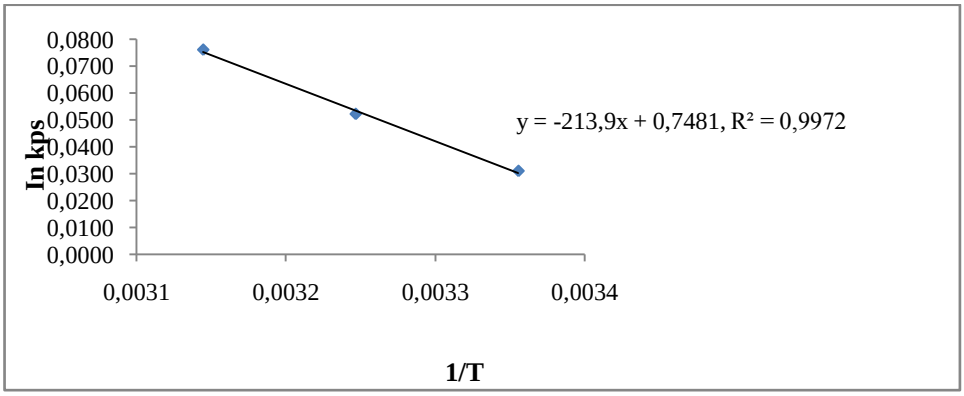
Benzer çalışmada Saygıdeğer ve Deniz (2010) da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin (E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmamızda Fe(II) için B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin (E_a) sırasıyla 15.06, 8.99 ve 17.70 çıktığı çizelge 5.56.'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.163. Farklı sıcaklıklarda B1 biyosorbentininFe(II)biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=5.0 ppm, pH=5.0, V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.164. Farklı sıcaklıklarda FI biyosorbentinin Fe(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=5.0 ppm, pH=5.5, V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)



Şekil 5.165. Farklı sıcaklıklarda Fs biyosorbentinin Fe(II) biyosorbsiyonu için 1/T - ln kps çizimi(C_o=5 ppm, pH= pH=6.0, V=50ml, m= 0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

5.1.5.4. Fe(II) Biyosorbsiyonunda Hız Mertebe Sabitleri

Çizelge 5.57.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Second mertebe verileri (C_o= 5.0 ppm, V=50 mL, m=0.025 g, t=90 dak ve hız=150 rpm)

			B1		Fl		Fs	
		$t_{(dak)}$	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)	C_t (ppm)	q_t (mg/g)
Sıcaklık (°C)	25	5	2,64	4,72	2,72	4,57	2,12	5,75
		10	2,51	4,97	2,35	5,30	2,09	5,82
		15	2,33	5,35	2,29	5,41	2,02	5,95
		20	2,15	5,70	2,24	5,53	1,72	6,57
		25	1,95	6,11	2,18	5,64	1,64	6,72
		30	1,83	6,33	2,06	5,89	1,55	6,9
		40	1,73	6,54	2,01	5,99	1,30	7,41
		50	1,54	6,93	1,96	6,08	1,20	7,59
		60	1,48	7,03	1,92	6,16	1,04	7,92
		75	1,29	7,42	1,95	6,10	0,98	8,04
	35	5	1,85	6,31	1,99	6,03	1,54	6,92
		10	1,71	6,58	1,92	6,17	1,41	7,19
		15	1,68	6,65	1,78	6,43	1,23	7,55
		20	1,41	7,17	1,61	6,79	1,06	7,89
		25	1,32	7,37	1,46	7,08	0,98	8,05
		30	1,16	7,67	1,43	7,14	0,81	8,37
		40	0,91	8,18	1,46	7,07	0,76	8,48
		50	0,89	8,23	1,39	7,22	0,75	8,50
		60	0,61	8,78	1,32	7,36	0,70	8,59
		75	1,18	7,65	1,79	6,42	0,96	8,08
	45	5	1,11	7,79	1,40	7,20	1,05	7,91
		10	1,07	7,87	1,35	7,30	0,90	8,21
		15	0,98	8,04	1,26	7,48	0,85	8,29
		20	0,95	8,11	1,16	7,68	0,76	8,48
		25	0,78	8,44	1,09	7,82	0,69	8,61
		30	0,54	8,93	1,02	7,95	0,58	8,85
		40	0,41	9,18	0,97	8,05	0,54	8,92
		50	0,36	9,27	0,92	8,17	0,47	9,06
		60	0,34	9,32	0,84	8,33	0,46	9,09
		75	0,74	8,51	0,97	8,06	0,54	8,91

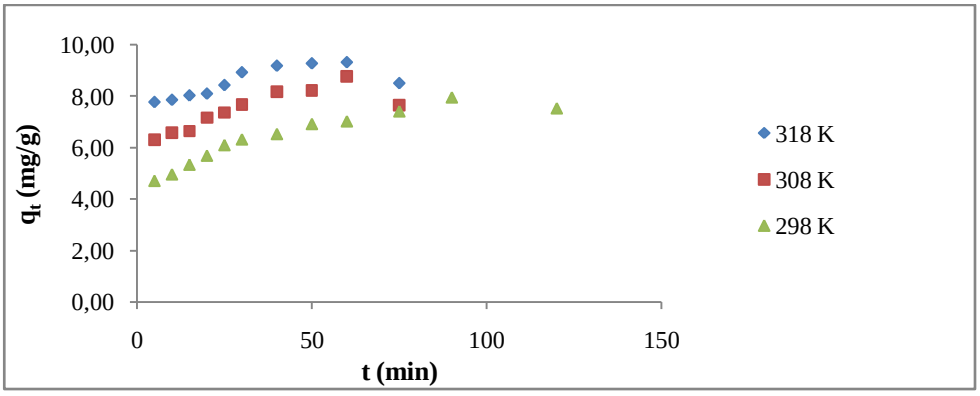
(Ct(ppm):t anındaki konsantrasyon, **qt (mg/g)**: t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır.)

Çizelge 5.58. Farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo First- Pseudo Second mertebe hız sabitleri(C_o= 5.0, mg/L, m=0.025g, V=50 ml, hız=150 rpm ve t=60dak)

		Pseudo-First mertebe sabitleri			**Pseudo-Secondmertebe sabitleri**		
Bakteri Türü	**Sıcaklık (^oC)**	**Kp_F (1/dak)**	**q_e (mg/g)**	**R^2**	**$Kps_{(g/mgdak)}$**	**q_e (mg/g)**	**R^2**
B1	25	0,0256	3,7377	0,9880	0,0276	7,4184	0,9967
	35	0,0373	3,2908	0,9646	0,0318	8,7336	0,9956
	45	0,0841	4,0860	0,9120	0,0405	9,6525	0,9947
FL	25	0,0643	2,0479	0,9774	0,0669	6,3291	0,9992
	35	0,0523	1,6413	0,8712	0,0761	7,4571	0,9991
	45	0,0442	1,5424	0,9919	0,0840	8,3472	0,9995
FS	25	0,0387	3,2584	0,9714	0,0310	8,0515	0,9944
	35	0,0638	2,5078	0,9559	0,0522	8,8731	0,9992
	45	0,076	2,2951	0,9249	0,0762	9,2421	0,9994

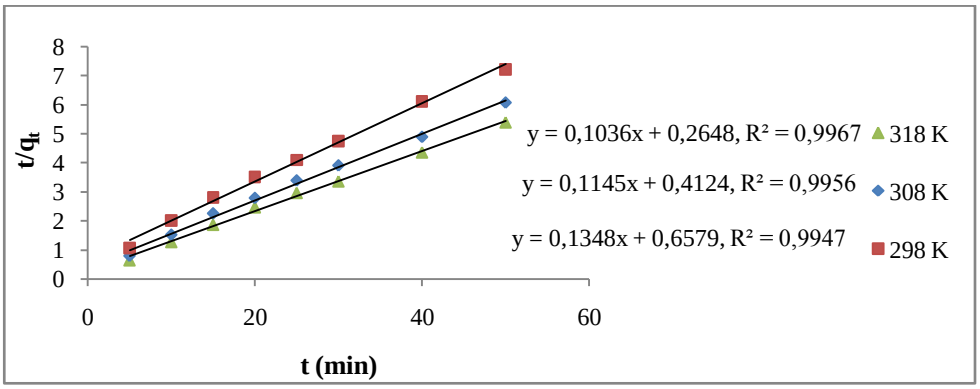
(Kpf: Pseudo-First mertebe sabiti, **Kps:** Pseudo-Second mertebe sabiti, **q_e:**denge anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır, **R^2:**Korelasyon katsayısı)

Çizelge 5.58'de gürüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2) > 0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı bununda biyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir.

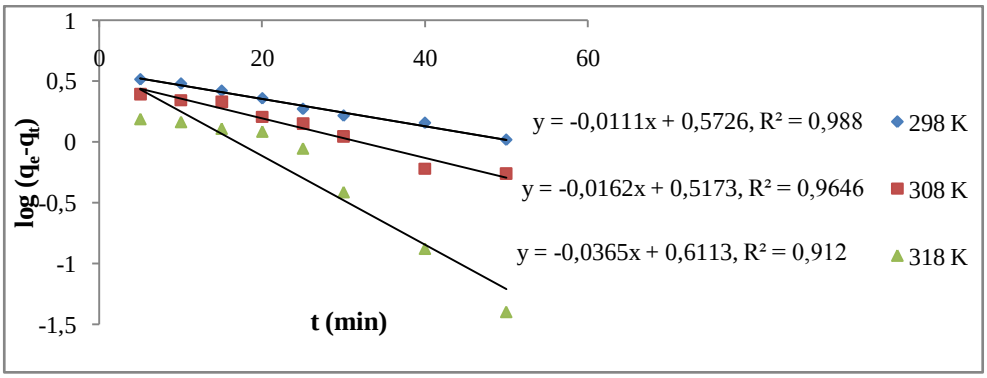


Şekil 5.166. Bl biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaFe(II)'nin biyosorbsiyona zamanın etkisi

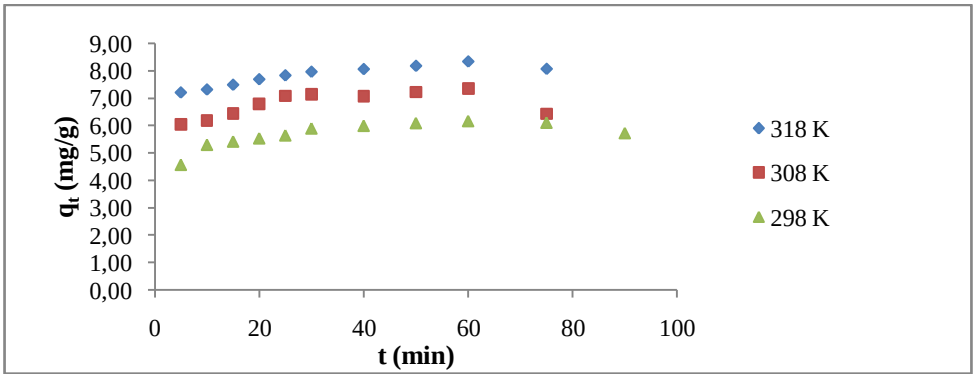
(C_o =5.0 ppm, V=50 mL, , pH=5.0, m=0,025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.167.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaFe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiğinin Pseudo-Second mertebe çizimleri (C_o =5 ppm, V=50 mL, , pH=5.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

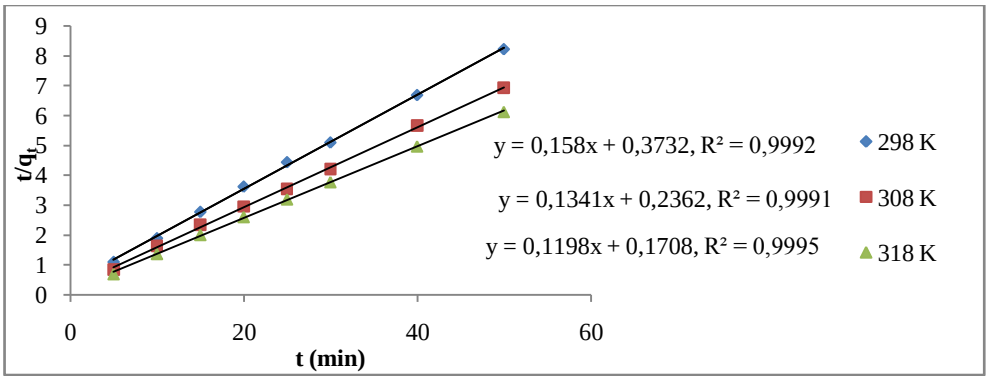


Şekil 5.168.B1 biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Firstmertebe çizimleri(C_o =5 ppm, V=50 mL, , pH=5.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

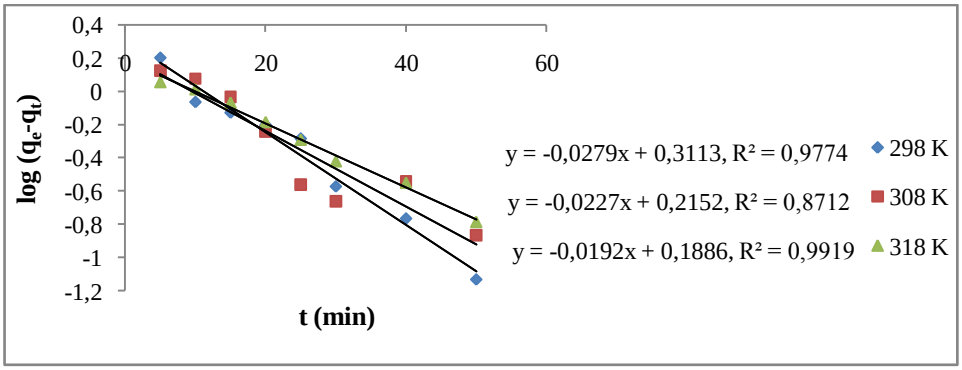


Şekil 5.169. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklardaFe(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi

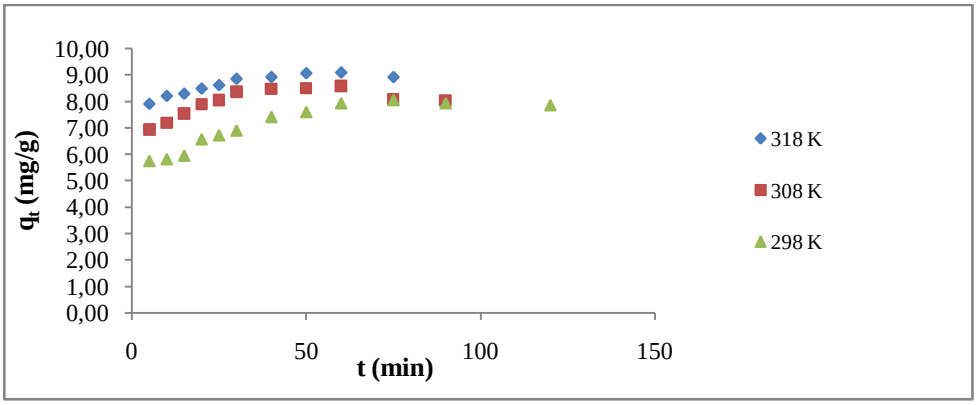
(C_o =5.0 ppm, V=50 mL, , pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



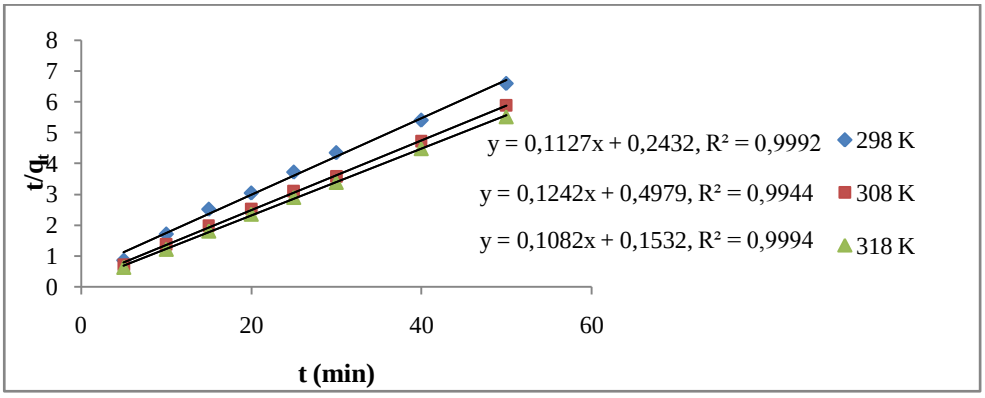
Şekil 5.170. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyona kinetiği Pseudo-Second mertebe çizimleri(C_o =5.0 ppm, V=50 mL, , pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



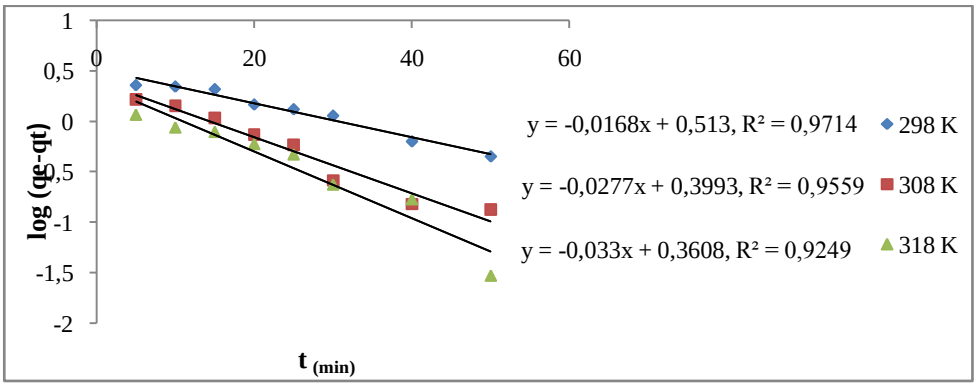
Şekil 5.171. Fl biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyon kinetiği Pseudo-First mertebe çizimleri(C_o =5 ppm, V=50 mL, , pH=5.5, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.172. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna sürenin etkisi(C_o =5.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.173. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Secondmertebe çizimleri (C_o =5.0 ppm, V=50 mL,pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)



Şekil 5.174. Fs biyosorbentinin farklı sıcaklıklarda Fe(II)'nin biyosorbsiyonkinetiği Pseudo-Firstmertebe çizimleri(C_o =5.0 ppm, V=50 mL, pH=6.0, m=0.025 g, t=60 dak ve hız=150 rpm)

5.1.6.5. Fe(II) İçin Biyosorbent Dozu Verileri

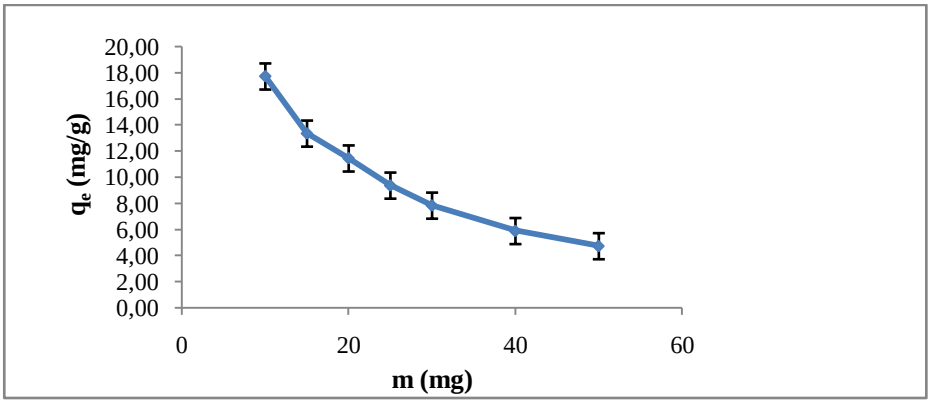
Çizelge 5.59. 25°C'de Fe(II) biyosorbsiyonuna adsorbent dozu (biyosorbent miktarı) etkisi

(C_o=5.0 ppm(mg/L), V=50 ml,pH=5.5, hız= 150 rpm ve t=90 dak)

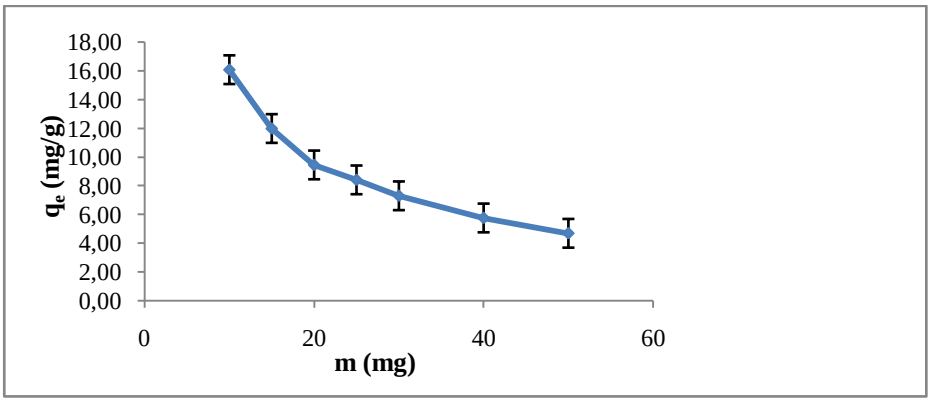
B1			**Fl**			**Fs**		
m (mg)	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**m (mg)**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
10	1,46	17,73	**10**	1,78	16,09	**10**	2,14	14,30
15	1,00	13,35	**15**	1,40	11,99	**15**	1,75	10,85
20	0,42	11,44	**20**	1,22	9,45	**20**	1,38	9,05
25	0,32	9,36	**25**	0,80	8,41	**25**	1,06	7,88
30	0,30	7,83	**30**	0,62	7,30	**30**	0,98	6,71
40	0,30	5,88	**40**	0,40	5,76	**40**	0,55	5,56
50	0,28	4,72	**50**	0,31	4,69	**50**	0,34	4,66

(**m:**Biyosorbent miktarı(mg),**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonumiktarı(mg/g))

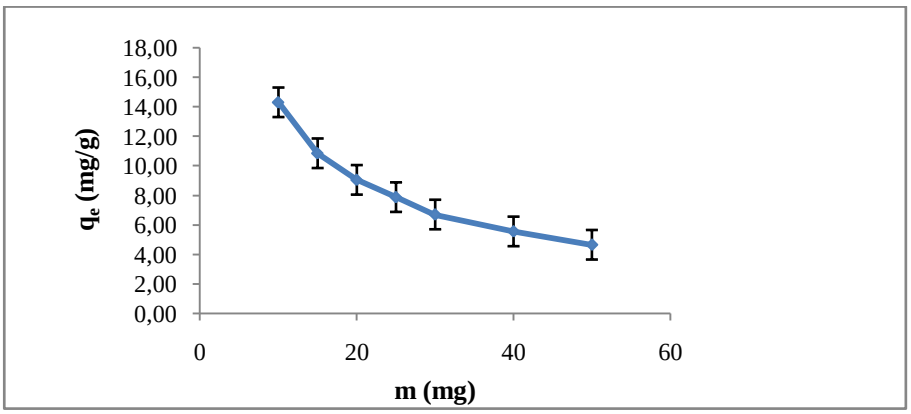
Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Fe(II) çözeltisi çizelge 5.59'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyon prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.



Şekil 5.175.25 °C'de B1 biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o= 5.0, ppm, pH=5.5, V=50 mL, hız = 150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.176.25 °C'de FI biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o= 5.0, ppm, pH=5.5, V=50 mL, hız = 150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.177.25 °C'de Fs biyosorbentinin Fe(II)'nin biyosorbsiyonuna adsorbent dozu etkisi q_e(mg/g)-m(mg)(C_o= 5.0, ppm, pH=6, V=50 mL, hız = 150 rpm ve t =90 dak

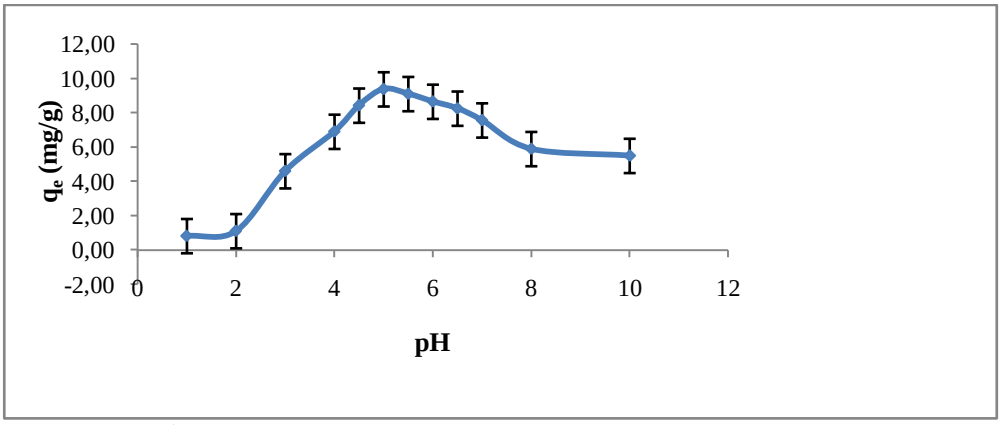
5.1.5.6. Fe(II) İçin Farklı Biyosorbentlere Ait pH Etkisi Verileri

Çizelge 5.60. Fe(II) için farklı biyosorbentlerin 25 ^{o}C'deki biyosorbsiyonunda pH etkisinin verileri(C_o=5.0ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız=150 rpm ve t=90 dak)

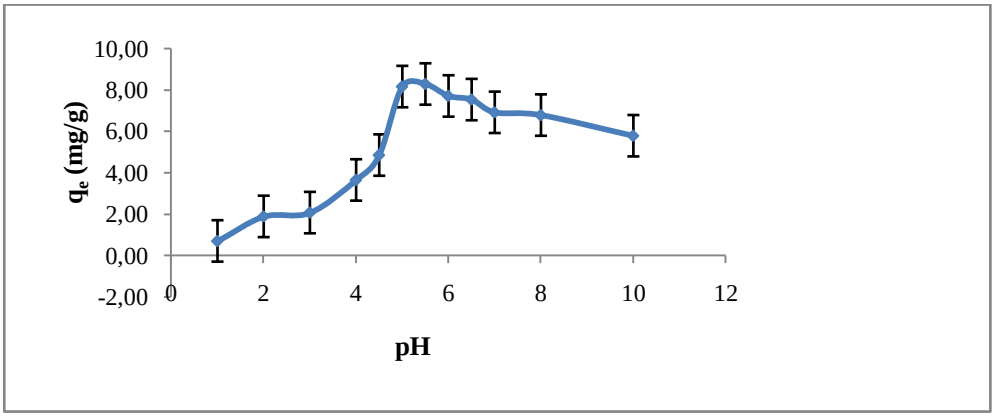
B1			Fl			Fs		
pH	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**	**pH**	**C_e (mg/L),**	**q_e (mg/g)**
1	4,67	0,82	**1**	4,35	1,30	**1**	3,86	2,29
2	4,56	1,11	**2**	4,06	1,88	**2**	3,54	2,92
3	3,16	4,60	**3**	3,97	2,07	**3**	3,23	3,54
4	2,24	6,90	**4**	3,18	3,64	**4**	2,65	4,71
4,5	1,63	8,43	**4,5**	2,58	4,85	**4,5**	1,83	6,35
5	1,25	9,38	**5**	0,92	8,15	**5**	1,72	6,55
5,5	1,36	9,10	**5,5**	0,86	8,28	**5,5**	1,55	6,90
6	1,54	8,65	**6**	1,15	7,71	**6**	1,51	6,99
6,5	1,70	8,25	**6,5**	1,24	7,53	**6,5**	1,78	6,44
7	1,98	7,56	**7**	1,55	6,91	**7**	1,86	6,28
8	2,64	5,89	**8**	1,61	6,78	**8**	2,01	5,97
10	2,80	5,50	**10**	2,11	5,78	**10**	2,54	4,93

(**C_e**: denge anındaki konsantrasyon (mg/L), **q_e**: dengede biyosorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g))

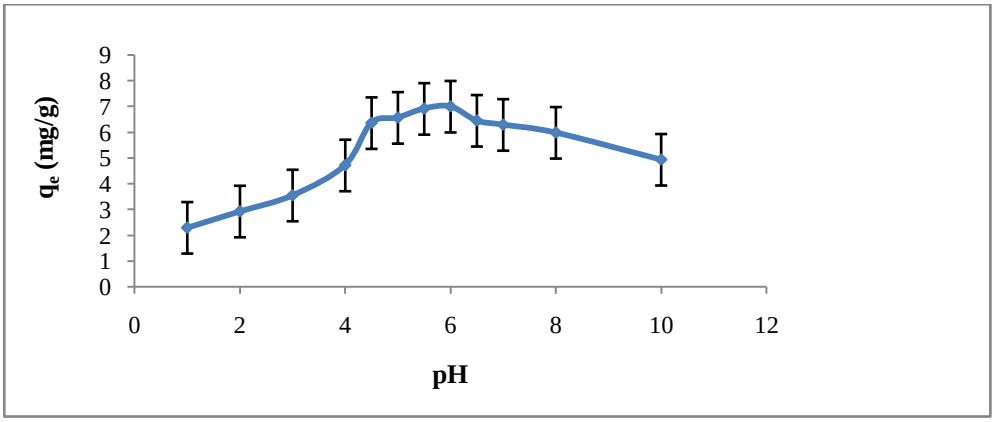
Fe(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimum pH değerleri sırasıyla 5.0, 5.5 ve 6.0 belirlendi. Diğer biyosorbsiyon çalışmaları optimum pH'larda yapıldı.



Şekil 5.178.25 °C'de B1 biyosorbentinin Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o= 5.0, ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.179.25 °C'de FI biyosorbentinin Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o= 5.0, ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)



Şekil 5.180.25 °C'de Fs biyosorbentinin Fe(II) biyosorbsiyonunda pH etkisi(C_o= 5.0, ppm, V=50 mL, m=0.025 g, hız = 150 rpm ve t =90 dak)

5.2. Düşük Konsantarasyonlarda Metal İyonu Biyosorbsiyonu

Önceden hazırlanan Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II)'nin 1000 ppm'lik stok çözeltilerinden her biri için gerekli seyreltmeler yapılarak başlangıç konsantrasyonu 1,5 ppm olan metal iyon çözeltileri hazırlandı. Daha sonra B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinden 0,025 g tartılarak 100 mL erlenlere bırakıldı ve üzerlerine 50 ml metal çözeltileri konuldu. 25^{o}C'de denge süresince çalkalandı. Alınan numuneler santrifüjlenerek ICP-OES cihazında okutuldu. Başlangıç metal konsantrasyonlarından (C_o), absorblanan metal konsantrasyonları (C_d) çıkarıldı. Daha sonra oluşan farkın başlangıç metal konsantrasyona (C_o) bölünüp 100 ile çarpılmasıyla % uzaklaştırma hesaplandı.

$$\% A = \frac{(Co - Cd)}{Co} x100 \qquad (5.1.)$$

Çizelge 5.61.B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin düşük konsantrasyonlardaki metallerin herbiri için ayrı ayrı biyosorbsiyonundan elde edilen denge konsantrasyonları ve % kazanım verileri (Her bir metal için C_o=1.5 ppm, m=0.025 g, t=60 dak, hız=150 rpm ve T= 25^{o}C parametreleri kullanılmıştır).

Metal İyonu	pH	C_o (ppm)	B1		FI		Fs	
			C_e (ppm)	% Uzaklaştırma	C_e (ppm)	% Uzaklaştırma	C_e (ppm)	% Uzaklaştırma
Cd	5	1,5	0,028±0,0008	98,13	0,054±0,0007	96,13	0,083±0,0008	94,46
Cu	4,5	1,5	0,178±0,0043	88,13	0,312±0,0032	79,20	0,472±0,0066	68,53
Fe	6	1,5	0,116±0,0038	92,26	0,161±0,0020	89,25	0,375±0,0015	75,00
Ni	6	1,5	0,311±0,0034	79,26	0,339±0,0127	77,40	0,635±0,0052	57,66
Pb	5,5	1,5	0,037±0,0016	97,53	0,059±0,0021	96,06	0,114±0,0017	92,40
Zn	6,5	1,5	0,099±0,0023	93,40	0,135±0,0038	91,00	0,236±0,0055	84,26

Çizelge 5.61'de görüldüğü üzere B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin düşük konsantrasyonlardaki metallerin herbiri için ayrı ayrı biyosorbsiyonundan elde edilen denge konsantrasyonları ve yüzde kazanım verileri karşılaştırıldığında B1 biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu görülmektedir. F1 biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu görülmektedir. Fs biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu görülmektedir.

5.3. Biyosorbsiyon Rekabeti

Önceden hazırlanan 1000 ppm'lik stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak başlangıç konsantrasyonu 1.5 ppm olan Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonlarını içeren mix karışım hazırlanarak istenilen pH'a ayarlandı. 0.025g tartılan biyosorbentler 100 mL erlenlere konuldu ve üzerine hazırlanan mix metal karışımından 50 mL bırakıldı. 25^{o}C'de denge süresince çalkalandı. Daha sonra alınan numuneler santrifüjlendi. Santrifüjlenen numuneler ICP-OES cihazında okutuldu. Absorblanan metal konsantrasyonundan (C_o), desorpsiyon sonunda kazanılan metal konsantrasyonları (C_d) çıkarıldı. Daha sonra oluşan farkın absorblanan metal konsantrasyona (C_o) bölünüp 100 ile çarpılmasıyla yüzdegeri kazanım hesaplandı(çizelge 5.62, 5.63 ve 5.64).

$$\%A = \frac{(Co-Cd)}{Co} x100 \qquad (5.2)$$

Çizelge 5.62. Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II)ve Zn(II) metal iyonlarının B1 biyosorbentindeki mix metal karışımınbiyosorbsiyon rekabeti verileri (C_o=1.5 ppm, hız=150 rpm, m=0.025 g, t=60 dak ve T= 25^{o}C).

	pH=5		pH=6		pH=6.5	
Metal İyonu	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**
Cd	0,176±0,0012	88,26	0,093±0,0009	93,80	0,160±0,0003	89,33
Cu	0,253±0,0039	83,13	0,500±0,0028	66,66	0,639±0,0060	57,40
Fe	0,854±0,0066	43,00	0,510±0,0038	52,66	1,194±0,0030	20,40
Ni	0,320±0,0111	78,66	0,350±0,0040	76,67	0,381±0,0096	74,60
Pb	0,151±0,0011	89,93	0,235±0,0027	84,33	0,532±0,0014	64,53
Zn	0,348±0,0061	76,80	0,313±0,0039	79,13	0,268±0,0063	82,13

Çizelge 5.62'de görüldüğü üzere Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II)ve Zn(II) metal iyonlarının B1 biyosorbentindeki mix karışımın biyosorbsiyon rekabeti farklı pH'larda verileri karşılaştırılarak incelendi. pH'ın artmasıyla bazı metallerde sorbsiyon kapasitesinin arttığı, bazılarınında da düştüğü görüldü. Bu sonucunda her metal için pH'ın önemli olduğu çizelgeden de anlaşıldı.

Çizelge 5.63. Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonlarının F1 biyosorbentindeki mix metal karışımınbiyosorbsiyon rekabeti verileri (C_o=1.5 ppm, hız=150 rpm, m=0.025 g, t=60 dak ve T= 25°C).

	pH=5		**pH=6**		**pH=6.5**	
Metal İyonu	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**
Cd	0,446±0,0856	70,26	0,229±0,0036	84,93	0,487±0,0028	67,53
Cu	0,355±0,0054	76,33	0,375±0,0052	75,00	0,453±0,0040	69,8
Fe	0,798±0,0028	46,80	0,550±0,0088	63,33	0,960±0,047	36,00
Ni	0,976±0,0297	34,93	0,895±0,0185	40,33	0,646±0,0090	56,93
Pb	0,246±0,0021	83,66	0,297±0,0015	80,20	0,497±0,0057	66,86
Zn	0,857±0,0059	42,86	0,802±0,0057	46,53	0,404±0,0008	73,06

Çizelge 5.63'de görüldüğü üzere Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II)ve Zn(II) metal iyonlarının F1 biyosorbentindeki mix karışımın biyosorbsiyon rekabeti farklı pH'larda verileri karşılaştırılarak incelenmiştir. pH'ın artmasıyla bazı metallerde sorbsiyon kapasitesinin arttığı bazılarınında da düştüğü görülmektedir. Bu sonucunda her metal için pH'ın önemli olduğu çizelgeden anlaşılmaktadır.

Çizelge 5. 64. Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonlarının Fs biyosorbentindeki mix metal karışımın biyosorbsiyon rekabeti verileri (C_o=1.5 ppm, hız=150 rpm, m=0.025 g, t=60 dak ve T= 25^oC).

	pH=5		**pH=6**		**pH=6.5**	
Metal İyonu	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**	**C_e (ppm)**	**% Uzaklaştırma**
Cd	0,735±0,0458	51,00	0,328±0,0033	78,13	0,586±0,0145	60,93
Cu	0,568±0,0066	62,13	0,612±0,0050	59,2	0,685±0,0012	54,33
Fe	0,983±0,0104	60,46	0,769±0,0021	48,73	0,979±0,0021	34,72
Ni	1,043±0,0729	30,46	0,947±0,0229	36,86	1,234±0,0069	17,73
Pb	0,418±0,0043	72,13	0,476±0,0015	68,26	0,586±0,0074	61,06
Zn	0,775±0,0062	48,33	0,727±0,0096	51,53	0,574±0,0055	61,70

Çizelge 5. 64'te görüldüğü üzere Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II)ve Zn(II) metal iyonlarının F1 biyosorbentindeki mix karışımınbiyosorbsiyon rekabeti farklı pH'larda verileri karşılaştırılarak incelenmiştir. pH'ın artmasıyla bazı metallerde sorbsiyon kapasitesinin arttığı bazılarınında da düştüğü görülmektedir. Bu sonucunda her metal için pH'ın önemli olduğu çizelgeden anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.65. Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonlarının B1 biyosorbentindeki girişim verileri (C_o=0.5 ppm, pH=5.5, hız=150 rpm, m=0.025 g, t=60 dak ve T= 25°C).

Girişim yapabilen Metal İyonu	Girişim yapabilen Metal İyonu (ppm)	Deneysel Çalışmada Kullanılan Metal İyonu	C_e (ppm)	% Uzaklaştırma
Al, Cr, Mn, Mg, Na, K, B, Co, Hg	1	Cd	0,052±0,0010	89.6±0,10
	10		0,045±0,0006	91.0±0,6
	100		0,059±0,0008	88.2±0,08
	1	Cu	0,151±0,0030	70.0±0,03
	10		0,146±0,0021	71.5±0,5
	100		0,157±0,0015	69.6±0,3
	1	Pb	0,042±0,0016	91.6±0,9
	10		0,054±0,0009	90.0±0,4
	100		0,038±0,0013	92.1±0,3
	1	Ni	0,246±0,0012	51±0,6
	10		0,224±0,0024	55±0,4
	100		0,238±0,0008	56±0,3
	1	Zn	0,144±0,0022	71.3±0,3
	10		0,155±0,0013	69.4±0,2
	100		0,137±0,0028	72.0±0,3
	1	Fe	0,276±0,0039	44±0,6
	10		0,291±0,0054	42.8±0,5
	100		0,284±0,0018	43.1±0,3

Su numuneleri ile çalışıldığı zaman ortamda bulunan Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının dışında bazı iyonlarda bulunabilir. Bu sebepten dolayı kullanılan metodun doğruluğunu incelemek için Na(I), K(I), Mg(II), Mn(II), Co(II),Hg(II), Al(III),Cr(III) ve B(III)gibi metallerinin etkisi araştırıldı ve sonuçlarçizelge 5.65'te verildi. Çizelge 5.65'te de görüldüğü üzere yabancı iyon etkisinin yüksek konsantrasyonlarda bile yüzde uzaklaştırma oranında fazla bir düşme meydana getirmediği görüldü.

5.4. BiyosorbentlerinAdsorplanmış Olduğu Metal İyonların Geri Kazanımı

B1,Fl ve Fs biyosorbentlerinden 0.025 g tartılıp 100 ml'lik erlenlere bırakıldı. Önceden hazırlanmış stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak 5ppm'lik metal çözeltileri (Cu(II),(II),Cd(II),Ni(II),Pb(II) ve Zn(II))istenilenoptimumpH'lara ayarlandı ve metal çözeltileri erlenlere konularak 150 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Alınan numuneler santrifüjlendi ve AAS'de okutuldu. Daha sonra tüplerde kalan

biyosorbentlerin üzerine önceden hazırlanan 0.01, 0.05 ve 0.10M HCI ve HNO_3 asit çözeltileri ilave edilerek santrifüjlendi ve AAS'de numunelerokutuldu. Absorblanan metal konsantrasyonundan (C_a),desorpsiyonsonunda kazanılan metal konsantrasyonları (C_d) çıkarıldı. Daha sonra oluşan farkın absorblanan metal konsantrasyona(C_a) bölünüp 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanım hesaplandı.

$$\% A = \frac{(Ca - Cd)}{Ca} x100 \qquad (5.3.)$$

Çizelge 5.66.B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin HCI ve HNO_3 ile desorpsiyonu(Kullanılan her metal için: T=25°C, C_o=5 ppm, hız=150 rpm, t=60 dakve m=0.025g)

Biyosorbent Türü	Çözelti Türü	Çözelti Derişimi (mol/L)	% Geri Kazanım					
			Cu	Fe	Zn	Pb	Ni	Cd
B1	HCl	0.01	59,2±0,23	72,8±0,11	79,1±0,13	43,3±0,11	88,3±0,21	89,1±0,07
		0.05	88,4±0,14	91,2±0,05	94,3±0,09	64,3±0,19	97,3±0,06	96,3±0,09
		0.10	97,6±0,31	96,8±0,17	99,0±0,25	79,2±0,25	99,5±0,16	99,8±0,15
	HNO_3	0.01	63,6±0,36	74,9±0,12	71,7±0,18	61,8±0,09	82,5±0,07	81,7±0,26
		0.05	77,8±0,28	86,1±0,04	93,9±0,16	88,9±0,14	94,1±0,33	91,9±0,17
		0.10	95,3±0,51	99,1±0,51	98,6±0,22	97,6±0,10	97,9±0,17	95,6±0,12
F1	HCl	0.01	71,9±0,06	91,5±0,18	84,7±0,08	32,5±0,12	86,7±0,39	87,1±0,06
		0.05	91,5±0,14	94,2±0,07	92,5±0,04	52,6±0,23	93,4±0,28	91,5±0,27
		0.10	99,2±0,27	98,6±0,16	97,2±0,18	87,8±0,06	98,2±0,09	99,4±0,18
	HNO_3	0.01	78,5±0,25	63,6±0,31	69,5±0,12	74,7±0,65	79,6±0,32	75,9±0,12
		0.05	89,6±0,19	81,3±0,14	86,8±0,23	915±0,53	88,3±0,16	87,3±0,13
		0.10	97,6±0,03	94,5±0,29	89,3±0,07	99,1±0,27	96,8±0,05	94,4±0,05
Fs	HCl	0.01	79,5±0,16	84,8±0,05	84,8±0,35	64,8±0,14	74,2±0,32	86,5±0,47
		0.05	94,9±0,10	95,6±0,13	92,4±0,16	75,9±0,19	93,4±0,27	92,4±0,35
		0.10	96,7±0,23	99,3±0,23	98,6±0,12	91,3±0,12	95,5±0,04	98,8±0,30
	HNO_3	0.01	75,2±0,20	68,7±0,11	68,7±0,11	68,7±0,09	78,3±0,15	78,5±0,21
		0.05	98,1±0,17	79,4±0,16	79,4±0,10	79,4±0,28	82,6±0,17	93,0±0,19
		0.10	99,4±0,11	95,8±0,07	85,2±0,09	98,6±0,15	91,2±0,29	95,6±0,16

5.5. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Biyosorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliği

Deneysel çalışmalarda biyosorbentlerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla B1, Fl ve Fs biyosorbenlerinden 0.025 g tartılıp 100 ml'lik erlenlere bırakıldı. Önceden hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanan 2.5ppm Cd(II) metal çözeltisi uygun pH'alara ayarlandı ve erlenlere konularak 150 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı. Alınan numuneler santrifüjlendi ve AAS'de okutuldu. Daha sonra tüplerde kalan biyosorbentlerin üzerine önceden ayarlanmış 0.1M HCI asit çözeltisi ilave edilerek santrifüjlendi ve AAS'de numuneler okutuldu. Absorblanan metal konsantrasyonu ile desorpsiyonda kazanılan metal konsantrasyonlarına dayalı olarak belirlenenbiyosorbentlerin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili sonuçlarçizelge 5.67'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarla B1,FI ve Fs biyosorbentlerinindört defa kullanılabilirliği görüldü.

Çizelge 5.67.B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin tekrar kullanılabilirliği

Kullanım Sayısı	% Biyosorbsiyon		
	B1	**FI**	**Fs**
1	98,8±2,9	96,6±3,3	99,4±2,5
2	97,6±3,5	94,9±4,1	97,2±2,3
3	93,4±3,1	90,5±3,7	85,6±3,2
4	84,7±2,8	81,4±2,6	79,4±3,0
5	69,2±3,8	76,2±3,0	71,7±3,7

N=3, % 95 güven aralığı.

5.6. Atık Su ve İçme Sularında Çoklu Metal Biyosorbsiyonu

Çalışmada kullanılan biyosorbentlerintoksik metallerin sulu çözeltilerindeki biyosorbsiyon kapasitesi kesikli (batch) yöntemlebelirlendi. Çalışmada kullanılan biyosorbentler içerisinde en iyisi seçildi. B1 biyosorbentiniiçme suları, atık sular ve Nehir sularına uygulandı. Bilindiği üzere atık sular ve içme sularında birçok metal iyonu bulunmaktadır. Bundan dolayı deneysel çalışmalardaki gibi biyosorbent veriminin yüksek olması beklenemez.

Biyosorbsiyon çalışmasının son aşaması olan su numunelerine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Su numuneleri aşağıdaki çizelge 5.68, çizelge 5.69'da görüldüğü gibi farklı noktalardan alındı. Daha sonra 25^{o}C'de çalkalamalı su banyosunda bir saat süreyle 150 rpm karıştırma hızında litrede 5 g/L olacak şekilde biyosorbent bırakıldı. Farklı zamanlarda alınan örnekler santrifüj edilerek ICP-MS cihazında okutuldu. Denge konsantrasyonu görülerek yüzde uzaklaştırma hesaplandı.

Çizelge 5.68. Atık su ve içme su numunelerinin B1 Biyosorbenti ile giderimi (Cu, Cd ve Pb) (T=25°C, hız=150 rpm, t=

Örnek Alınan Noktalar	Cu			Cd			Pb		
	C_s (mg/L)	C_t (mg/L)	% Uzaklaştırma	C_s (mg/L)	C_t (mg/L)	% Uzaklaştırma	C_s (mg/L)	C_t (mg/L)	% Uzaklaştırma
Diyarbakır İçme Suyu	15,62±1,8	8,128±0,6	48,07	0,97±0,001	0,44±0,02	54,63	0,66±0,008	0,13±0,0005	71,73
Mardin İçme Suyu	99,74±2,95	42,56±2,1	57,98	2,26±0,08	1,03±0,06	54,42	2,34±0,36	0,67±0,009	68,34
Arıtma Tesisine gelen Su	24,04±0,81	11,04±1,24	54,16	< LOD	< LOD		1,13±0,30	0,29±0,004	74,36
Arıtma Tesisinden çıkan Su	14,25±0,5	7,02±0,11	51,84	< LOD	< LOD		0,96±0,005	< LOD	
Dicle Nehri Öncesi	106,6±0,35	37,6±0,02	66,03	9,48±0,09	2,37±0,03	75,05	2,75±0,3	0,52±0,08	81,09
Dicle Nehri Sonrası	113,7±0,25	45,97±0,15	60,17	13,57±0,06	4,71±0,04	65,16	5,16±0,98	1,29±0,07	75,00

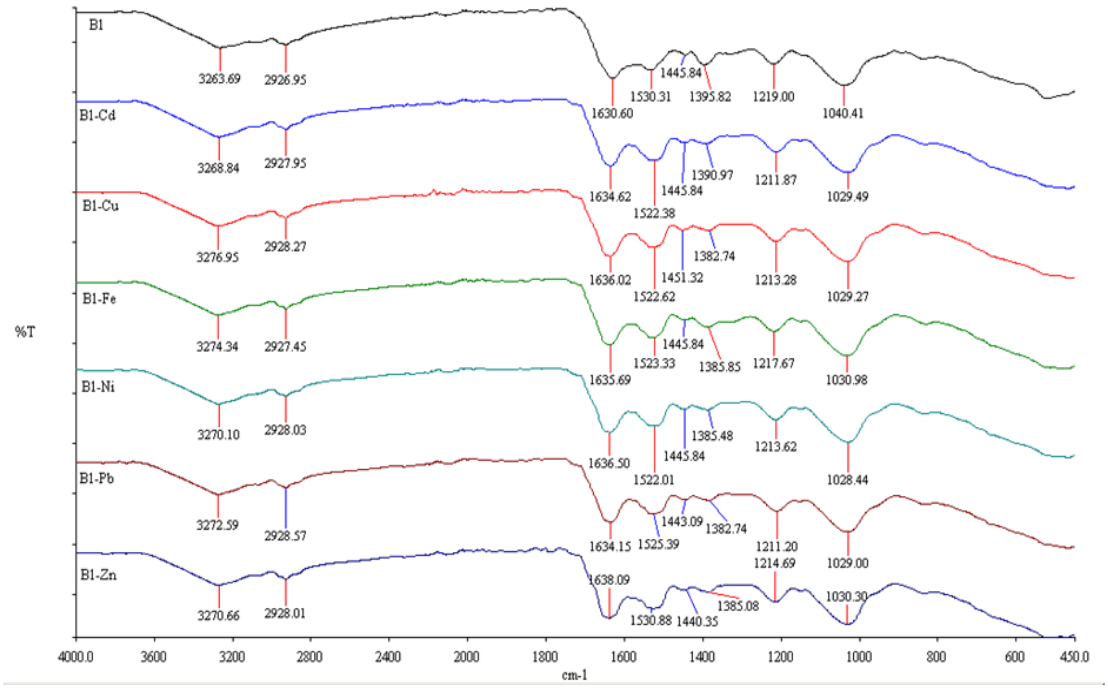
Çizelge 5.69. Atık su ve içme su numunelerinin B1 Biyosorbenti ile giderimi (Ni, Zn ve Fe) (T=25°C, hız=150 rpm, t=60 dak ve m=0.025 g)N=3, % 95 güven aralığı.

Örnek Alınan Noktalar	Ni			Zn			Fe		
	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	% Uzaklaştırma	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	% Uzaklaştırma	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	% Uzaklaştırma
Diyarbakır İçme Suyu	15,80±0,8	6,08±0,6	61,56	101,0±9,1	42,57±3,02	57,90	8,1±0,21	2,26±0,06	72,09
Mardin İçme Suyu	9,76±0,95	3,51±0,61	64,98	257,7±4,8	90,73±1,6	62,96	71,5±1,36	27,16±1,09	62,31
Arıtma Tesisine gelen Su	30,66±2,2	9,6±1,22	69,00	110,34±9,6	48,6±1,43	56,48	10,8±1,12	3,91±0,07	68,76
Arıtma Tesisinden çıkan Su	14,9±0,86	4,46±0,07	71,04	51,48±1,28	19,5±0,04	61,64	7,1±0,05	2,63±0,04	63,00
Dicle Nehri Öncesi	11,54±0,75	3,57±0,21	68,12	52,28±1,08	17,3±1,48	67,01	162,1±3,4	58,32±1,55	67,09
Dicle Nehri Sonrası	22,3±1,45	8,17±0,42	63,33	79,13±2,9	34,3±1,48	56,96	213±1,95	79,38±0,37	62,91

5.7. FTIR Spektrometresi ile Bakteri ve Bakteri Toksik Metal Etkileşiminin Karakterizasyonu

ATR (Attenuated Total Relectance) yöntemi ile FTIR analizleri yapıldı. Biyosorbsiyondan önce (saf) ve metal biyosorbsiyonundan sonraki biyosorbentin FTIR analizleri yapılarak sonuçları şekil 5.181, 5.182 ve 5.183'de verilmiştir.

5.7.1. B1 Bbiyosorbentine Ait FTIR Spektroskopisi Verileri



Şekil 5.181. B1 biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları.

Çizelge 5.70.B1 biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})

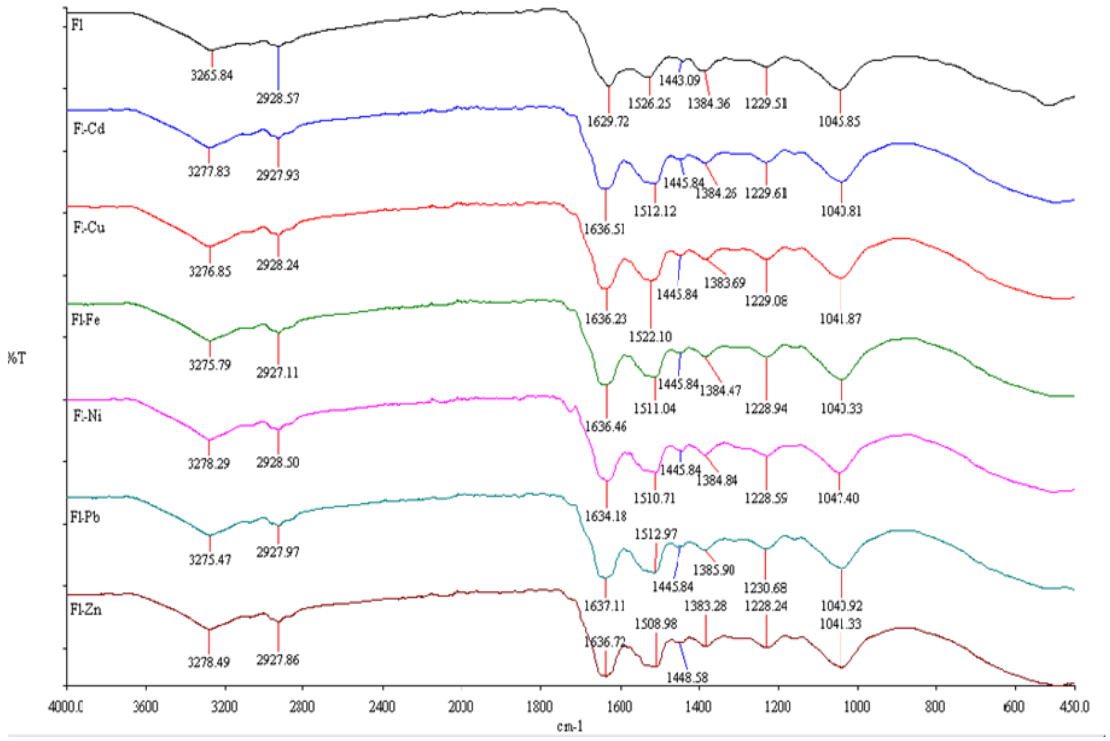
	OH, –NH	–CH2-	Amide I	Amide II	–OH eğilme	C-H, COO–	P=O (fosfodiester)	C–O-gerilme
B1	3263,69	2926,35	1630,6	1530,31	1445,80	1395,82	1219,00	1040,41
B1-Cd	3268,84	2927,95	1634,6	1522,38	1445,80	1390,97	1211,87	1029,49
B1-Cu	3276,95	2928,27	1636,0	1522,62	1451,30	1382,74	1213,28	1029,27
B1-Ni	3270,10	2928,03	1636,5	1522,01	1445,80	1385,48	1213,62	1028,44
B1-Zn	3270,66	2928,01	1638,1	1525,39	1440,40	1385,08	1214,69	1030,30
B1-Pb	3272,59	2928,57	1634,1	1525,39	1443,10	1382,74	1211,20	1029,00
B1-Fe	3274,34	2927,45	1635,6	1523,33	1445,80	1385,85	1217,67	1030,98

Selatnia ve ark. (2004) yaptıkları benzer çalışmada *Bacillus subtilis* bakterisininin bazı fonksiyonel gruplarının: -OH gruplarının 3270 cm^{-1}, -CH_2 3000-2800 cm^{-1}, Amid I ve Amid II bandının sırasıyla 1626, 1530 cm^{-1}, - C-H, COO− 1470 – 1300 cm^{-1}, -P=O 1250-1200 cm^{-1}, C–O– gerilmesininde 1200-900 cm^{-1} şeklinde tespit etmişlerdir.

ATR-FTIR spektroskopisiyle alınan spektrumlarda hemen hemen bütün amid bandları ile COO^-(karboksilat) sinyallerinin metal biyosorbsiyonundan sonra düşük frekansa kaydığının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum biyosorbsiyon prosesisinin bu fonksiyonel grupları bulunduran bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan Fl biyosorbenti yüzeyinde bulunan–OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3263.69 cm^{-1}'deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 3263.69 civarındaki piklerde yaklaşık 5 ve 15 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1630.60 ve 1530.31 cm^{-1} bantları, 4-8 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, fosfodiester gruplarına ait 1219.00 bandında 1-8 frekans kayması meydana geldiği çizelge 5.70'de görülmektedir. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve -P=O- üzerinden bağlandığını gösterdi.

5.7.2. FI Biyosorbentine Ait FTIR Spektroskopisi Verileri



Şekil 5.182. Fl biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları.

Çizelge 5.71. Fl biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})

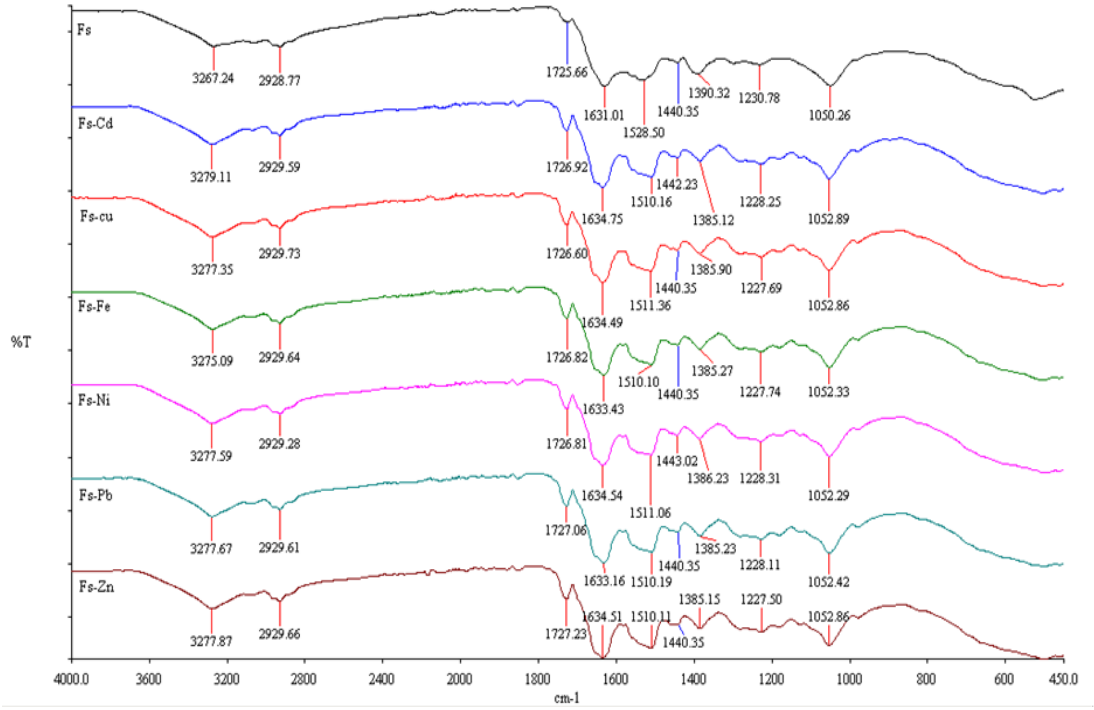
	OH ve –NH	–CH2-	Amide I	Amide II	–OH eğilme	C-H, COO–	P=O (fosfodiester)	C–O-gerilme
FI	3265,84	2928,57	1629,7	1526,25	1443,1	1384,36	1229,53	1045,85
FI-Cd	3277,83	2927,93	1636,5	1512,12	1445,8	1384,26	1229,61	1040,81
FI-Cu	3276,85	2928,24	1636,2	1522,1	1445,8	1383,69	1229,08	1041,87
FI-Ni	3278,29	2928,5	1634,2	1510,71	1445,8	1384,84	1228,99	1047,40
FI-Zn	3270,66	2928,01	1638,1	1525,39	1440,4	1385,08	1228,59	1030,30
FI-Pb	3275,47	2927,97	1637,1	1512,97	1445,8	1385,90	1230,68	1043,92
FI-Fe	3275,79	2927,11	1636,5	1511,04	1445,8	1384,47	1228,24	1043,33

ATR-FTIR spektroskopisiyle alınan spektrumlarda hemen hemen bütün amid bandları ile COO^-(karboksilat) sinyallerinin metal biyosorbsiyonundan sonra düşük frekansa kaydığının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum

biyosorbsiyonprosesisinin bu fonksiyonel grupları bulunduran bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan Fl biyosorbenti yüzeyinde bulunan –OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3265.84cm^{-1} deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 3265,84civarındaki piklerde yaklaşık 3 ve 14 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1629.7 ve 1526.25cm^{-1} bantları, 5-15 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, C–O- gerilme gruplarına ait 1045.85 bandında 2-16 frekans kayması meydana geldiği çizelge 5.71'degörülmektedir. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve –C-O- üzerinden bağlandığını gösterdi.

5.7.3. Fs Biyosorbentine Ait FTIR Spektroskopisi Verileri



Şekil 5.183. Fs biyosorbentinin biyosorbsiyon öncesi ve Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonları biyosorbsiyonundan sonra alınan çakıştırılmış FTIR spektrumları.

Çizelge 5.72. Fs biyosorbentine ait bazı fonksiyonel grup frekansları (v, cm^{-1})

	OH ve –NH	–CH2-	Amide I	Amide II	–OH eğilme	C-H, COO–	P=O (fosfodiester)	C–O-gerilme
Fs	3267,24	2928,77	1631,01	1528,50	1440,35	1390,32	1230,78	1050,26
Fs-Cd	3279,11	2929,59	1634,75	1510,16	1442,23	1385,12	1228,25	1052,89
Fs-Cu	3277,35	2929,73	1634,49	1511,36	1440,35	1385,90	1227,69	1052,33
Fs-Ni	3277,59	2929,28	1634,54	1511,06	1443,02	1386,23	1228,31	1052,29
Fs-Zn	3277,87	2929,66	1634,51	1510,11	1440,35	1385,15	1214,69	1052,86
Fs-Pb	3277,67	2929,61	1633,16	1510,19	1440,35	1385,23	1227,50	1052,42
Fs-Fe	3275,09	2929,64	1633,43	1510,10	1440,35	1385,27	1227,74	1052,33

ATR-FTIR spektroskopisiyle alınan spektrumlarda hemen hemen bütün amid bandları ile COO^-(karboksilat) sinyallerinin metal biyosorbsiyonundan sonra düşük frekansa kaydığının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum biyosorbsiyon prosesisinin bu fonksiyonel grupları bulunduran bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan Fs biyosorbenti yüzeyinde bulunan–OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3267,24cm^{-1} deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 3267,24civarındaki piklerde yaklaşık 8 ve 11 cm $^{-1}$ arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1631,09ve 1528,50cm^{-1} bantları, 2-17 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, C–O- gerilme gruplarına ait 1050.26 bandında 2 frekans kayması meydana geldiği çizelge 5.71'de görülmektedir. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve –C-O- üzerinden bağlandığını gösterdi.

5.8. Sertifikalı Atık Su CRM Değerleri

Biyosorbsiyonprosesinde metodununve cihazındoğruluğunu belirlemek için içerisinde Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II)ve Zn(II)gibi metal iyonlarını içerenEPA Company Waters'tan temin edilen sertifikalı atık su numunesinden belirlenen metal iyonlarınınönceden belirlenen optimum koşullar B1 biyosorbentiyle çalkalama (Batch) yöntemi uygulandı ve deneyler üç tekrarlı şekilde yapıldı. ICP-MS cihazında okutuldu.Cihazın okuduğu CRM değerleri ve referans değerler karşılaştırılarak metodun ve cihazın doğruluğu belirlendi.Çizelge 5.73'te de görüldüğü üzere Pb(II) ve Cd(II) biyosorbsiyonun fazla diğerler metallerin de orta düzeyde adsorbsiyon yaptığı görülmektedir.

Çizelge 5.73. Sertifikalı Atık Su CRM değerlerinin karşılaştırılması (t=25^{o}C, pH=5.5, m=0.025g ve hız=150rpm) N=3, %95 güven aralığı.

Element	Sertifikalı atık su değerleri (µg/L)	Cihazın okuduğu değer (µg/L)	Biyosorbent ile etkinleştikten sonra % tutunma	QC (µg/L) Qualitiy control	PT (µg/L) Profesion Testing
Cu	744±0.001	689±0.006	40.81	673-811	632-856
Cd	184±0.050	208±0.018	84.61	163-195	156-212
Pb	631±0.046	705±0.062	91.63	569-694	536-726
Ni	1.590±0.045	1.544±0,061	63.74	1260-1520	1230-1560
Zn	1.520±0.046	1.380±0.0076	54.13	1380-1670	1290-1750
Fe	2.750±0.121	2.621±0.038	73.23	2480-3050	2340-3160

ERA A Water Company Certificate Of Analysis Lot No: P232-740A WasteWatR Trace Metals Catalog No:740 October 28, 2014

5.9.Termal Analizlere Ait (TGA ve DTA)Verilerin Değerlendirilmesi

Biyosorbentler 25-1000 ^{o}C arasında TGA ve DTA verileri10^{o}C/dak ısıtma hızıyla N_2(g) atmosferinde 20 mL/dak akış hızıyla analiz edildi. Biyosorbentlerin TGA ve DTA eğrileri çizelge 5.74'de verilmiştir.

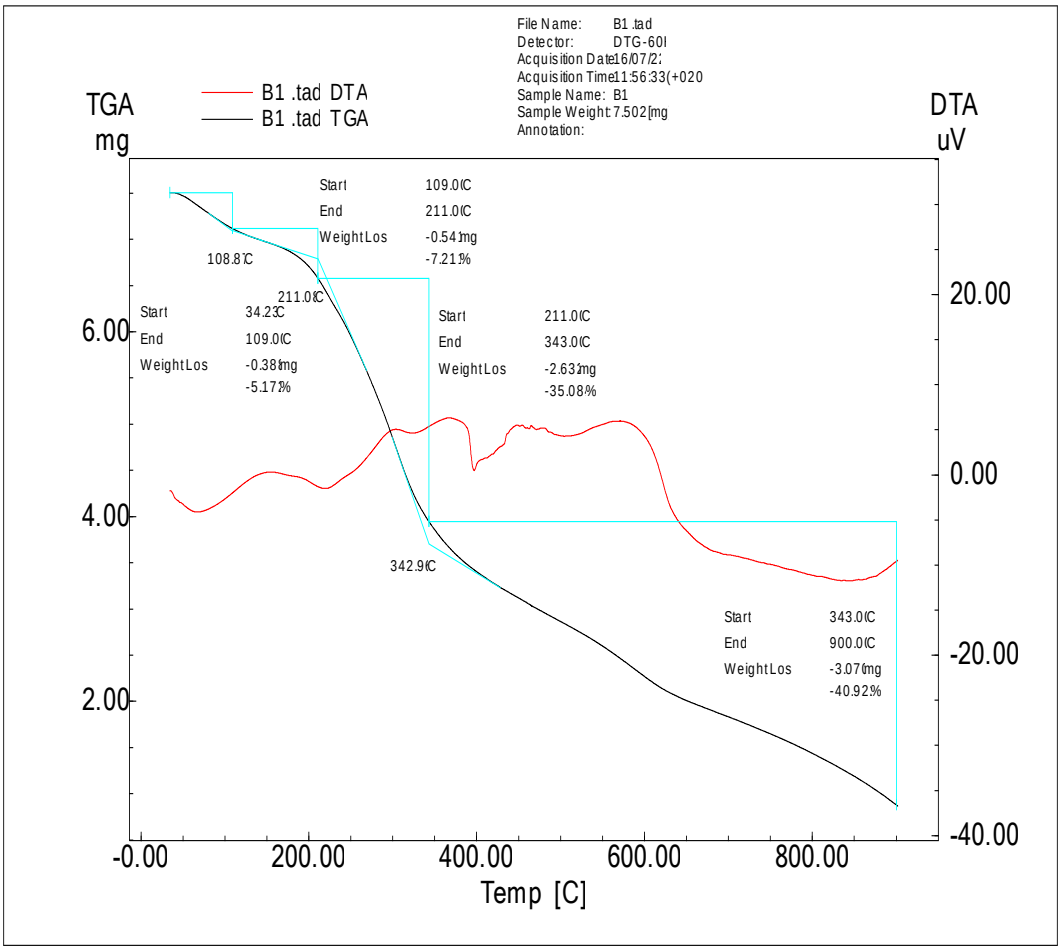
Çizelge 5.74. Biyosorbentlere ait Termal Analiz (TGA ve DTA) verileri.

B1		**FI**		**Fs**	
Başlangıç ve Bitiş sıcaklığı	**% Kütle kaybı**	**Başlangıç ve Bitiş sıcaklığı**	**% Kütle kaybı**	**Başlangıç ve Bitiş sıcaklığı**	**% Kütle kaybı**
25-109	5,17	25-100	4,72	25-107	4,70
109-211	7,21	100-235	9,41	109-198	5,51
211-343	35,08	235-344	31,83	198-337	37,51
343-900	40,92	344-900	47,33	337-804	45,55

N=3, %95 güven aralığı.

5.9.1.B1 BiyosorbentininTGA ve DTA Verileri

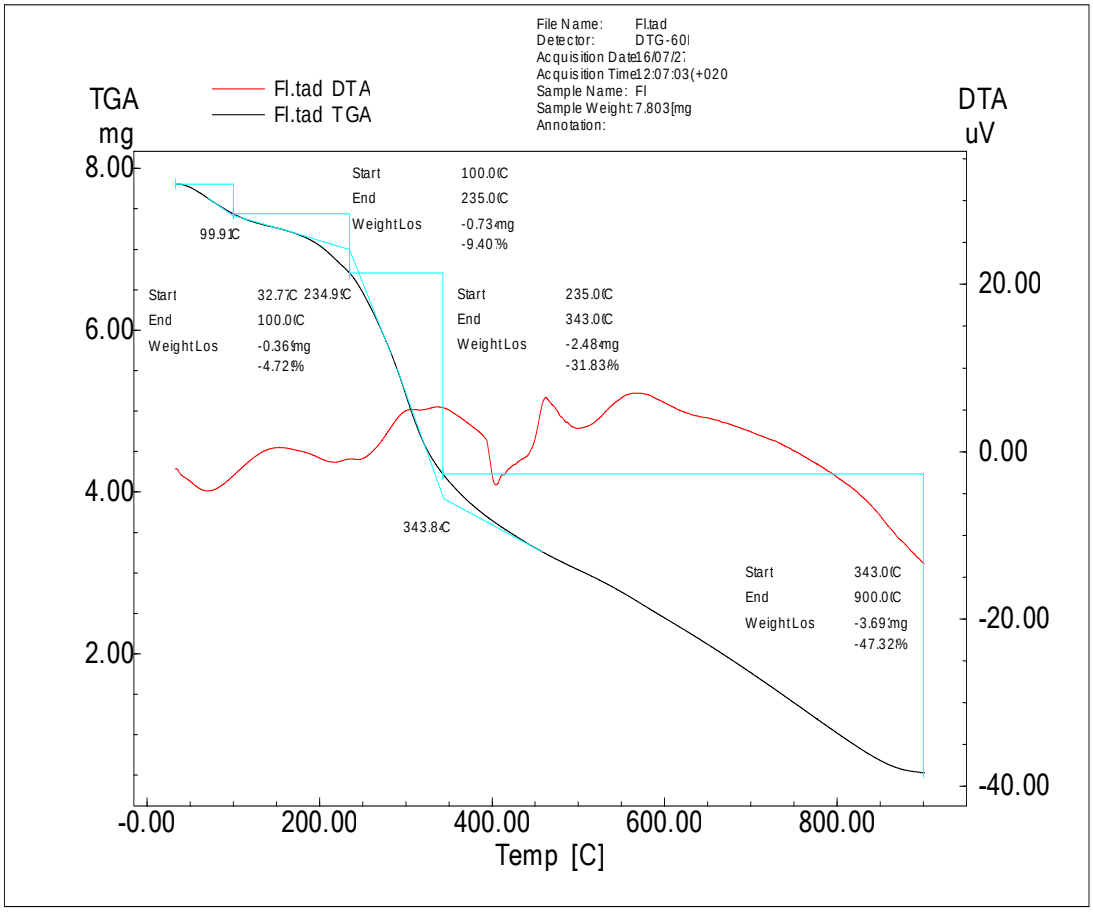
B1 biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.184 ve çizelge 5.74'de görüldüğü gibi 25-109 ^{o}C arasındaki yüzde 5.17 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden(fiziksel adsorblanmış su) kaynaklanır. 109-211^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 7.21 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 211-343^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 35.08 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 343-900^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 40.92'lik kütle kaybının ise karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği görüldü.



Şekil 5.184.B1 Biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri

5.9.2.F1 Biyosorbentinin TGA ve DTA Verileri

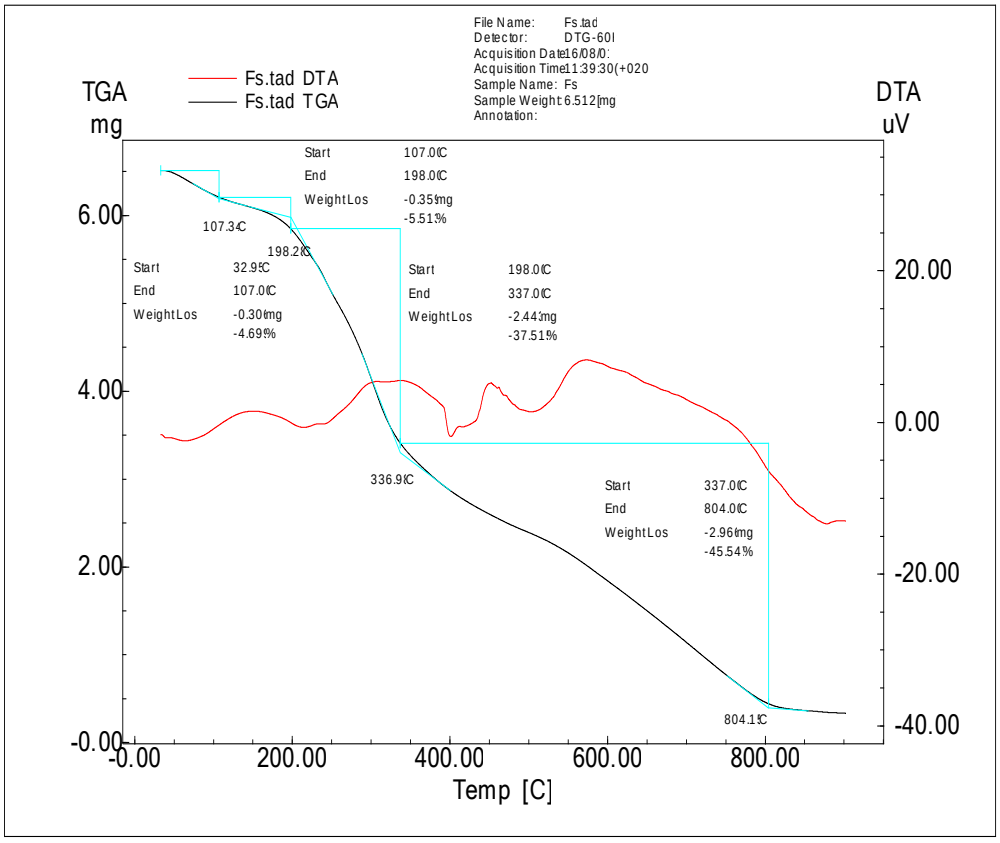
Fl Biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.185 ve çizelge 5.74'tegörüldüğü gibi 25-100^{o}C arasındaki yüzde 4.72 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden(fiziksel adsorblanmış su) kaynaklanır. 100-235^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 9.41 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 235-344^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 31.83 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 344-900^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 47.13'lük kütle kaybının karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği görüldü.



Şekil 5.185.F1 Biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri

5.9.3.Fs Biyosorbentinin TGA ve DTA Verileri

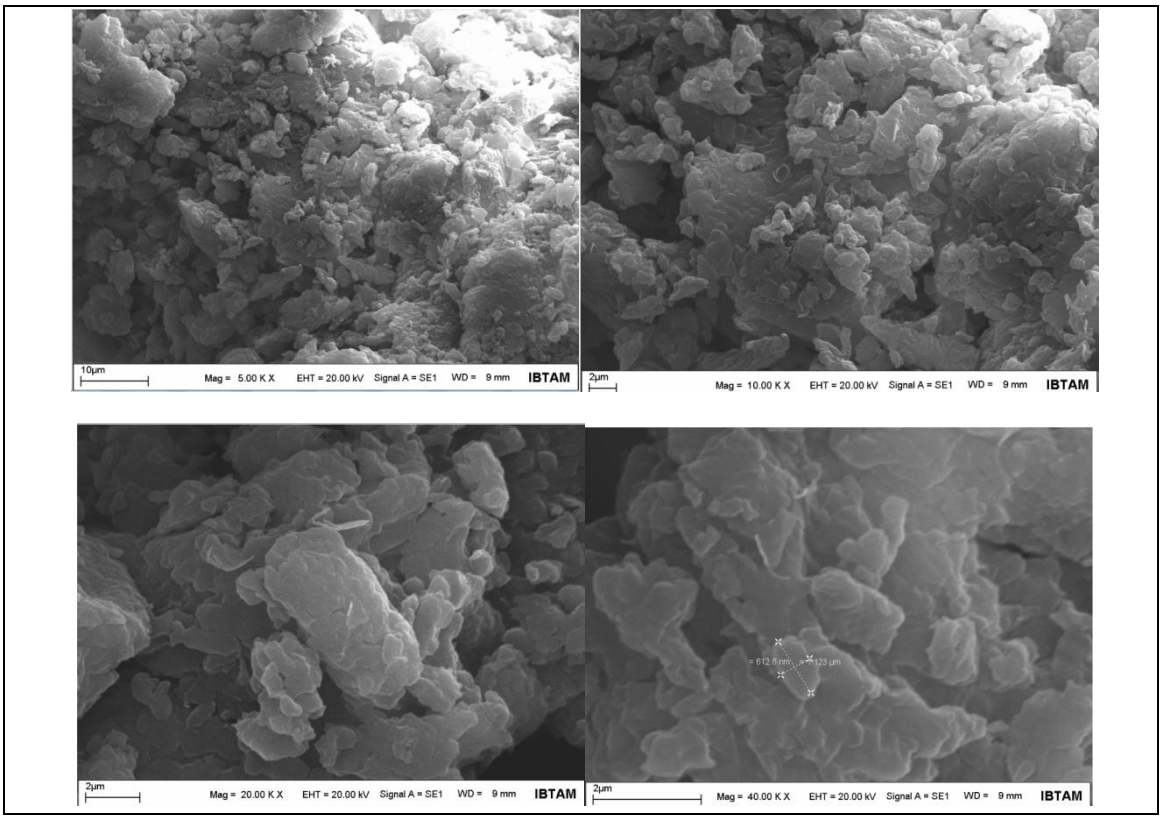
Fs Biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.186 ve çizelge 5.74.'de görüldüğü gibi 25-107 ^{o}C arasındaki yüzde 4,70 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden(fiziksel adsorblanmış su) kaynaklanır. 107-198^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 5.51 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 198-337^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 37.51 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 337-804^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 45.55'lik kütle kaybının karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği görüldü.



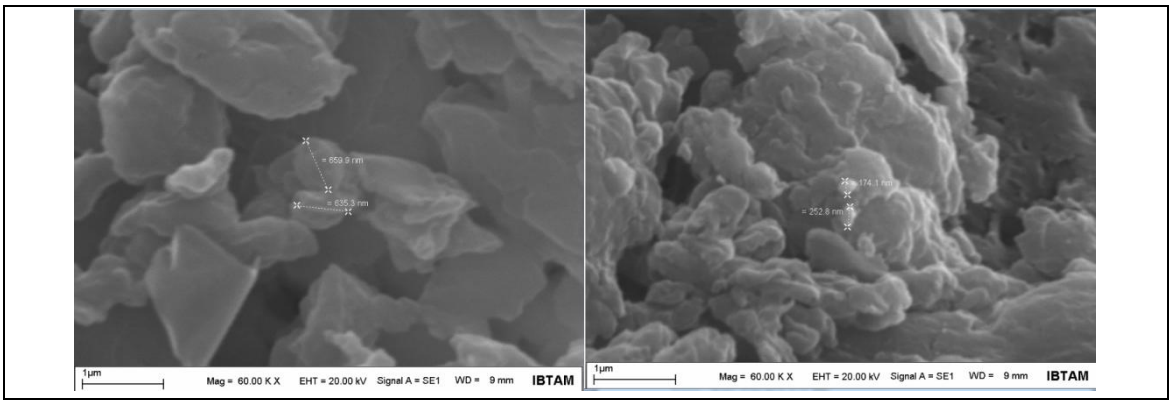
Şekil 5.186. Fs biyosorbentine ait TGA ve DTA verileri

5.10. B1, FI ve Fs Biyosorbentlerine Ait SEM ve EDAX verileri

SEM analizleri için EVO-40 marka cihazında yüksek vakum altında 20 kV'de görüntüler alındı. B1 biyosorbentinin metal etkileşiminden öncesive sonrası bazı (şekil 5.187, 5.188) SEM görüntüleri alındı. EDAX analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranmasıyla gerçekleştirildi. Sonuçlar % elementel oran şeklinde grafiğe yansıtıldı. Çalışmada kullanılan Bl biyosorbentinin metal etkileşiminden öncesi ve sonrası (şekil 5.187, 5.188) EDAX analizleri yapıldı.

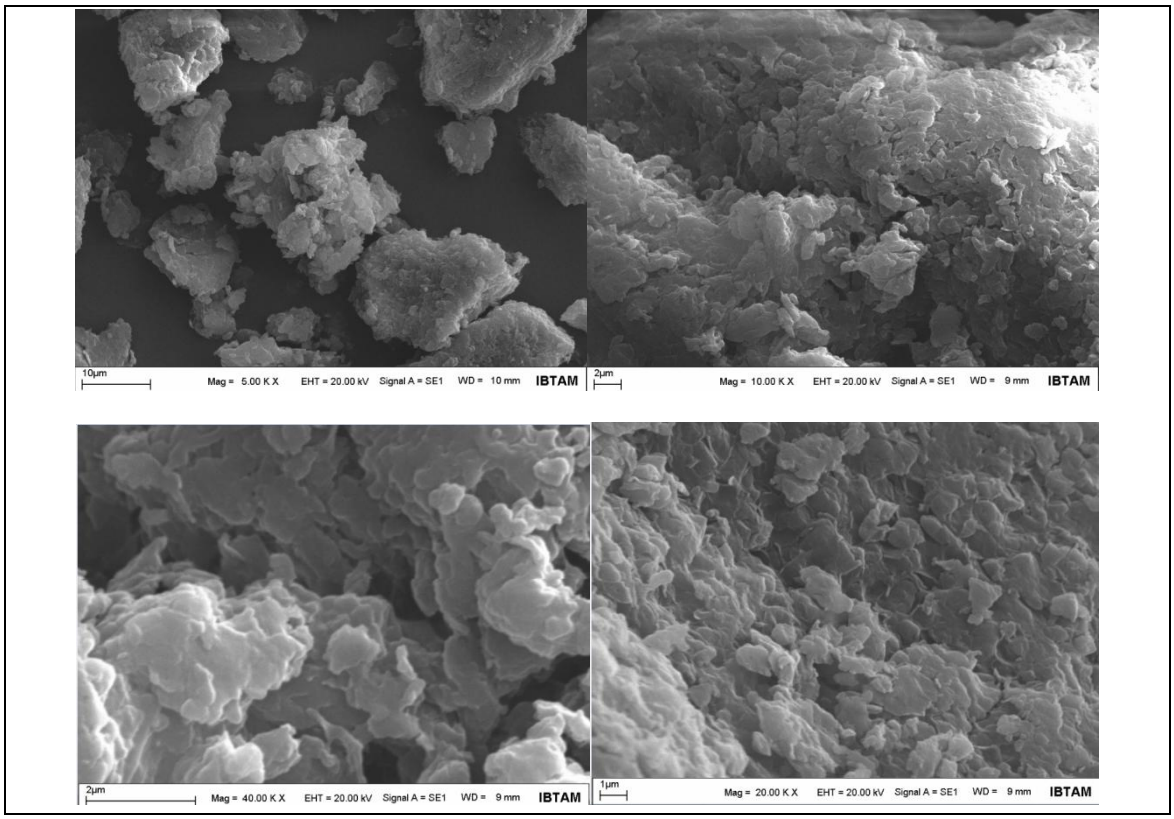


Şekil 5.187.B1 Biyosorbentine ait SEM grafiği

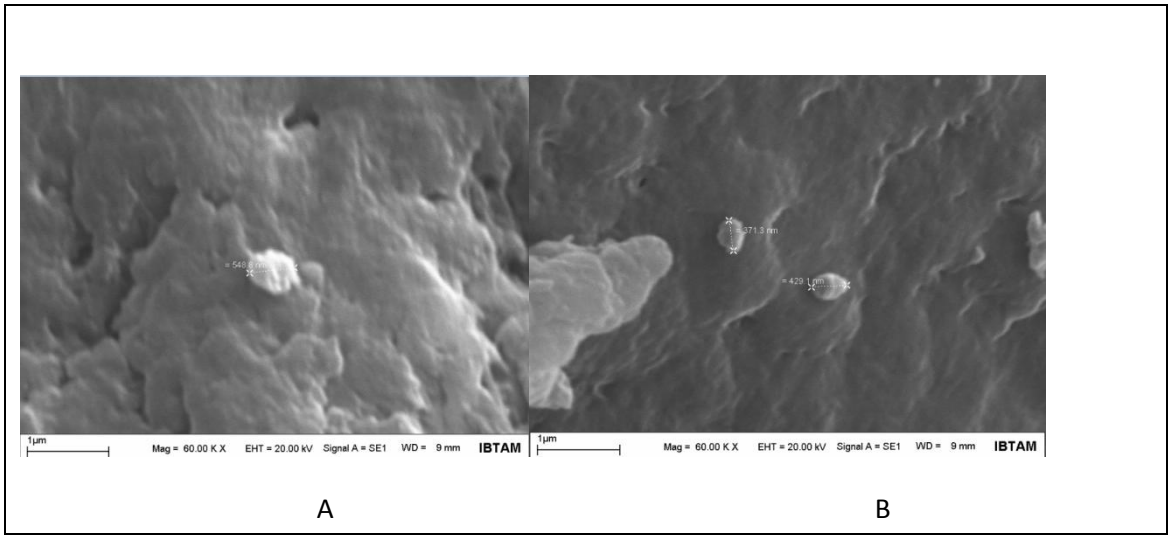


Şekil 5.188.B1 Biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B) SEM grafiği

Bu çalışmada kullanılan Fl biyosorbentinin metal etkileşiminden öncesive sonrası(şekil 5.189 ve şekil 5.190) SEM görüntüleri alındı.

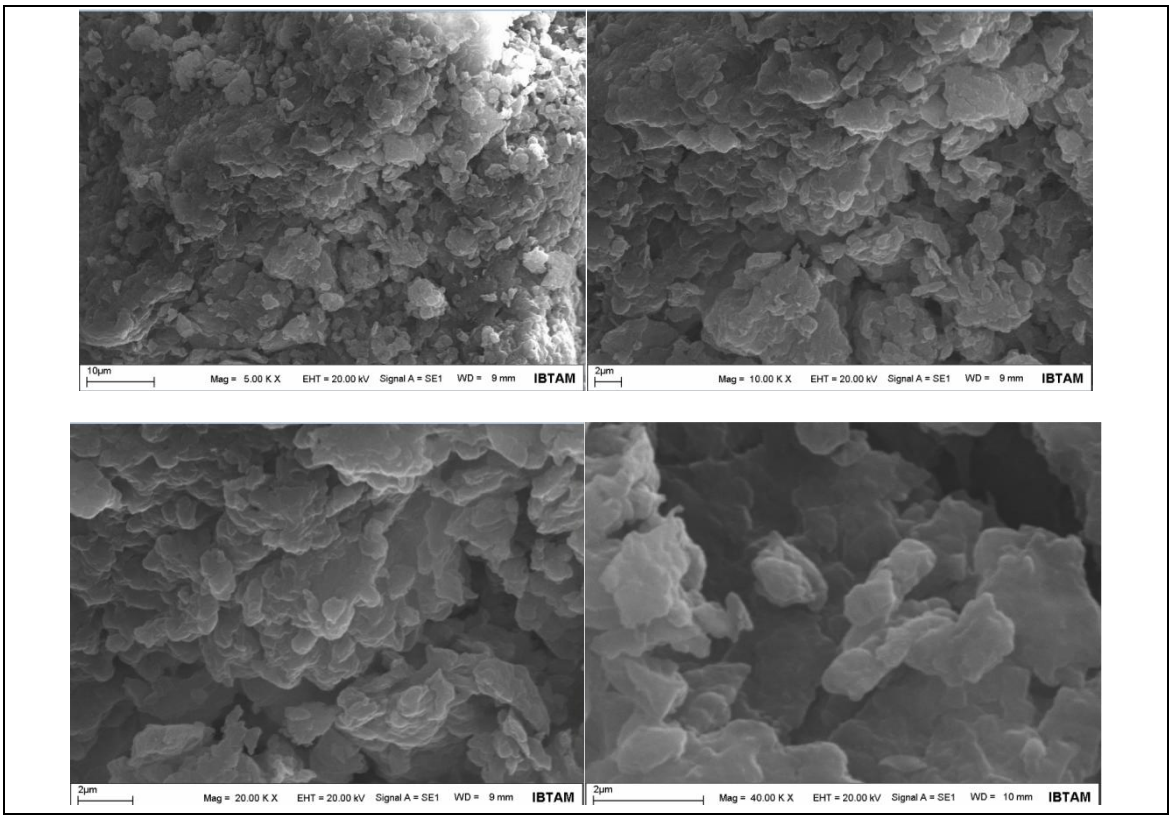


Şekil 5.189. Fl Biyosorbentine ait SEM grafiği

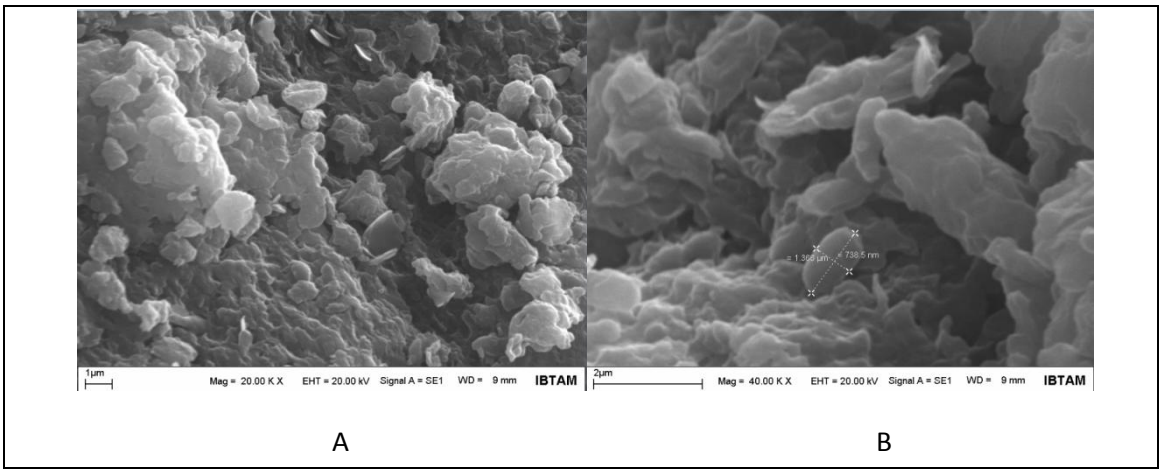


Şekil 5.190. Fl Biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B) SEM grafiği

Bu çalışmada kullanılan Fs biyosorbentinin metal etkileşiminden öncesive sonrası(şekil 5.191, 5.192) SEM görüntüleri alındı.

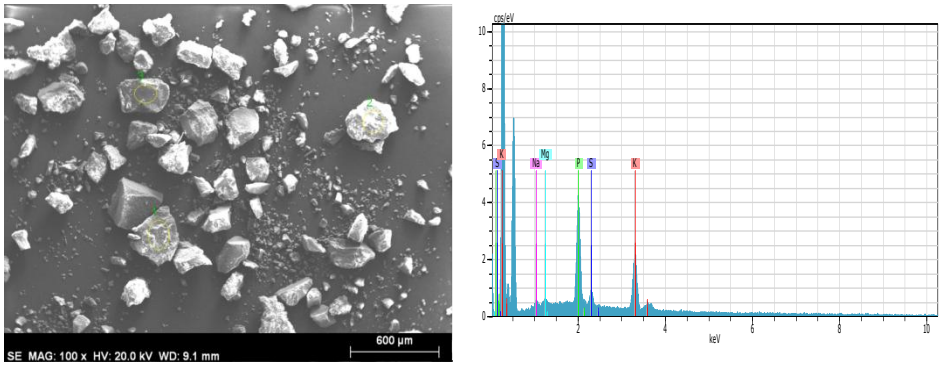


Şekil 5.191. Fs Biyosorbentinin ait SEM grafiği

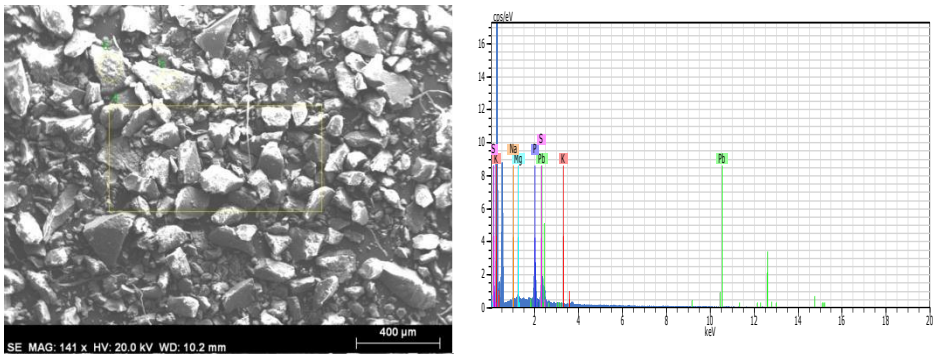


Şekil 5.192. Fs Biyosorbentinin saf (A)ve metal etkileşiminden sonraya ait(B)SEM grafiği

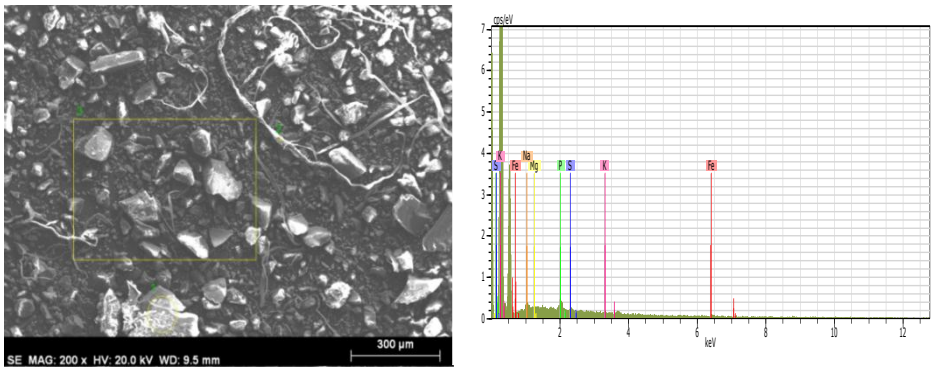
A



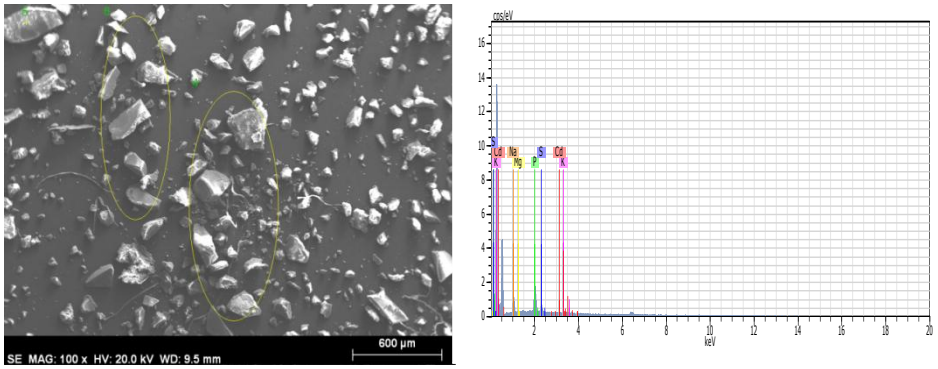
B



C



D



Şekil 5.193.B1 biyosorbentinin EDAX diyagramı (A), B1-Pb ile etkileştikten sonraki EDAX diyagramı (B), B1-Fe ile etkileştikten sonraki SEM-EDAX diyagramı (C), B1-Cd ile etkileştikten sonraki EDAX diyagramı (D)

Biyosorbent yüzeyindeki K, Na, Mg, P, S, Pb, Cd ve Fe elementleri B1 biyosorbentinde biyosorbsiyon öncesi ve biyosorbsiyon sonrası EDAX analizleri yapıldı. B1 biyosorbenti yüzeyinde ağırlıklı olarak % 5.063 ile K^+ iyonlarının bulunduğu şekil 5.193' teki veriler yorumlandı. B1 biyosorbentinin Pb, Fe ve Cd iyonlarıyla biyosorbsiyonu sonucu sırasıyla ağılıkça yüzde67.380, 1.489 ve 4.726 olduğu görüldü. Biyosorbsiyon sonrası K^+ iyonlarının ağırlıkça yüzde miktarı ise sırasıyla Pb, Fe ve Cd için 1.21, 0.48 ve 0.61'dir. Çizelge 5.75'te görüldüğü üzere Potasyum(K) iyonlarında biyosorbsiyon sonrası düşüş gözlenmiştir. *Bacillus gibsonii* s-2 bakterisinin kurşun metali ile olan biyosorbsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada biyosorbentin kurşun iyonlarını etkili bir biçimde absorbe edebildiği görülmüştür. EDAX analizleri biyosorbsiyondan sonra bakteri üzerinde belirlenmiş iyonlardan özellikle Na^+ iyonlarında meydana gelen düşüşün biyosorbsiyon olayının Pb-Na arasındaki iyon değişimi esasına dayanarak gerçekleştiğini göstermişlerdir (Zhang ve ark. 2012).Gerçekleştirdiğimiz çalışma biyosorbsiyon prosesinin biyosorbent üzerinde bulunan K-Pb, K-Fe ve K-Cd arasında benzer şekilde iyon değişimi esasıyla meydana geldiği bir ihtimaldir.

Çizelge 5.75.B1 biyosorbentinin ve metal etkileştikten sonra EDAX verileri.

Biyosorbent Türü	Element/Atom no	Seriler	Değerlendirmeye alınan miktar	Kütlesel oran(wt. %)	Atomik oran (at. %)	Yüzde hata
B1	Na:11	K serisi	0,503	4,4	6,33	0,1
	Mg:12	K serisi	0,471	4,15	5,89	0,1
	P:15	K serisi	4,713	41,003	43,86	0,2
	S:16	K serisi	0,794	6,916	7,16	0,1
	K:19	K serisi	5,063	43,526	37,02	0,2
B1-Pb	Na:11	K serisi	1,05	1,56	7,44	0,13
	Mg:12	K serisi	0,343	0,506	2,876	0,66
	P:15	K serisi	3,873	5,633	25,9	0,2
	S:16	K serisi	0,73	1,08	3,81	0,1
	K:19	K serisi	1,21	2,19	5,23	0,1
	Pb:82	L serisi	67,38	91,246	62,856	3,66
B1-Fe	Na:11	K serisi	2,17	25,453	33,76	0,2
	Mg:12	K serisi	0,40	5,586	7,16	0,66
	P:15	K serisi	2,333	27,543	27,24	1,33
	S:16	K serisi	0,84	9,976	9,54	0,1
	K:19	K serisi	0,48	7,59	6,22	0,06
	Fe:26	K serisi	1,489	19,143	10,68	0,1
B1-Cd	Na:11	K serisi	0,80	7,61	14,496	0,1
	Mg:12	K serisi	0,543	4,826	8,78	0,1
	P:15	K serisi	3,32	30,54	43,063	0,16
	S:16	K serisi	1,14	11,64	15,983	0,1
	K:19	K serisi	0,61	1,42	2,27	0,06
	Cd:48	L serisi	4,726	45,3	17,67	0,02

Not:Veriler üç farklı bölgeden alınan sonuçların ortalamasıdır.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda kullanılan biyosorbentler B1, Fl ve Fs (*Bacillus subtilis ve licheniformis*)türü bakterilerinin üretilmesindesıvı besi yeri hazırlanmasında Nutrient broth (8 gram) yada Luitrent Broth (25 gram) tartılıp saf su ile 1 litreye tamamlandı ve 121 ^{o}C'de20 dakika otoklavlandı. Sonrasında1.0 litrelikNutrient Broth sıvı besi yerlerine ekim yapıldı ve 24 saat 37 ^{o}C'de çalkalayıcıda inkübeye bırakıldı. Besi yerleri 7.000 rpm'de 15 dak santrifüjlendikten sonra pellet iki kez steril saf su ile yıkanarak 65 ^{o}C'de 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutulan bakteriler havanda toz haline getirildi ve biyosorbsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere steril bir kapta muhafaza edildi.

B1, Fl ve Fs (*Bacillus subtilis* ve*Bacillus licheniformis*) türü bakteriler farklı konsantrasyonlarda Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları ile etkileştirilerek optimum koşullar belirlendi.B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerleri tespit edildi. Bu değerlerin büyüklüğünden izotermlerin Langmuir tipi (tek tabaka) adsorbsiyonu ile uyumlu olduğu belirlendi.

Deneysel çalışmaların sonucunda, Cu(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipi adsorbsiyon ile uyumlu olduğu tespit edildi (çizelge5.1). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 8-14 mg/g arasında değiştiği belirlendi. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görüldü.

Cd(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyumluolduğu görüldü (Çizelge 5.11). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 18-25 mg/g arasında değiştiği tespit edildi. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görüldü.

Pb(II) 'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğünden görüldüğü üzere izotermlerin Langmuir tipi uyumlu olduğu anlaşıldı (çizelge 5.21). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 32-44 mg/g arasında değiştiği tespit edildi.

Zn(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğünden izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşıldı (çizelge 5.31). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 4-9 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görüldü.

Fe(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşıldı (çizelge 5.41). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 22-36 mg/g arasında değiştiği tespit edildi. Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(II) iyonları B1, F1 ve Fs biyosorbentleriile yapılan hesaplamalarda da tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı tespit edildi.

Ni(II)'nin B1, F1 ve Fs biyosorbentler üzerindeki deneysel verilerle çizilen izotermlerin R^2 değerlerinin büyüklüğü izotermlerin Langmuir tipine uyduğu anlaşıldı (çizelge 5.41). Tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri (Q_m) sıcaklığa bağlı olarak 13-41 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. B1, F1 ve Fs biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında F1 ve Fs arasında kayda değer bir fark olmadığı ve B1 biyosorbentinin F1 ve Fs'den yüksek olduğu görülmektedir. Biyosorbentlere ait tek tabaka biyosorbsiyon kapasiteleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görüldü.Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II) verilerine baktığımızda, tüm biyosorbentler için tek tabaka kapasitelerinin sıcaklık artışıyla düzenli bir şekilde arttığı görüldü.

Tüm metal iyonları içinB1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin sonuçlarına bağlı olarakfiziksel ve kimyasal adsorbsiyon vardır. Fiziksel adsorbsiyon dengesine zayıf kuvvetler içerdiğinden dolayı enerji gereksinimi küçük olması (genellikle en fazla 50kjoule/mol) nedeniyle dengeye hızlı ulaşılır ve tersinirliği kolaydır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetler içerir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde ölçülebilir aktivasyon enerjisi (800 kjoule/mol)arasında uygun olarak çeşitli değerlerde ifade edilen reaksiyon ısısı büyüklüğüne sahiptir.

Saygıdeğer ve Deniz (2010)'da yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisinin(E_a) 5-50 kj/mol arası çıkan değerlere fiziksel adsorpsiyon 60-800 kj/mol arası çıkan değerlerede kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir.

Bu çalışmamızda Cu(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisinin(E_a) sırasıyla 14.80, 6.73 ve 8.41 çıktığı çizelge 5.6'da görülmektedir. Cd(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisi(E_a) sırasıyla 5.92, 23.24 ve 21.67 kj/mol çıktığı çizelge 5.16'da da görülmektedir. Pb(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 22.15, 47.93 ve 33.70 çıktığı çizelge 5.26.'da da görülmektedir. Zn(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 14.83, 22.05 ve 8.91 çıktığı çizelge 5.36.'da da görülmektedir. Ni(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 12.60, 9.86 ve 30.0 çıktığı çizelge 5.46'da da görülmektedir. Bunun da fiziksel adsorpsiyon değerleri arasına girdiği anlaşılmaktadır. Fe(II) için; B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 15.06, 8.99 ve 17.70 çıktığı çizelge 5.56.'da görülmektedir. Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II) aktivasyon enerjisi verilerine baktığımızda; fiziksel adsorpsiyon değerleri önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu tespit edildi.

Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II) için yapılan kinetik veriler sonucunda B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait pseudo-second hız denklemleri hesaplandı.

Cu(II) için; farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99değerinden görüldüğü gibi pseudo-second hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.8). Cd(II) için; farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.18). Pb(II) için; farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99 değerinden de görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.28).

Zn(II) için; gibi farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.38). Ni(II) için; farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.48).

Fe(II) için; çizelge 5.58'de gürüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R^2)>0.99 değerinden görüldüğü üzere pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı (çizelge 5.48).

Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II) için yapılan tüm kinetik verileri incelendiğinde;sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı bunundabiyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını ifade etmektedir. Farklı sıcaklıklarda tüm metal iyonları için yapılan kinetik çalışmalar pseudo-second mertebe hız denklemine uygun olduğu anlaşıldı. Sıcaklık arttıkça Kps hız sabitinin arttığı buda biyosorbsiyonun sıcaklık arttışıyla hızının arttığını göstermektedir.

Yapılan termodinamik çalışmalarda görüldüğü gibi Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II)için; ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyonrosesinin istemli olduğunu göstermekte,sıcaklığın artmasıyla olayın daha da negatife doğru kaydığı ve tercihen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Pozitif ΔS^o değerleri biyosorbsiyon boyunca katı sıvı ara yüzeyinde düzensizlikte bir artış teyit etmektedir.Başka bir değişle ΔS^o'in pozitif olması hem biyosorplayıcının aktif merkezlerindeki hem de biyosorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin metal biyosorbsiyonu sonucu çözeltiye salınmasıyla açıklanabilinir. ΔH^o'ın pozitif olması ise biyosorbsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir (çizelge 5.(5),15, 25, 35, 45 ve 55).

(Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II)) için;B1, FI ve Fs biyosorbentlerine ait biyokütle miktarı sonuçları; Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Cu(II) çözeltisi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi. Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.040 g bulundu (çizelge 5.9).

Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Cd (II) çözeltisi çizelge 5.19'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent dozu alınarak başlatılan biyosorbsiyon prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi. Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.025 g bulundu (çizelge 5.19).

Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Pb(II) çözeltisi çizelge 5. 29'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent dozu alınarak başlatılan biyosorbsiyon

prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.020 g bulundu (çizelge 5.9).

Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Zn(II) çözeltisi çizelge 5. 39'degörüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlendi.Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.025 g bulundu (çizelge 5.9).

Başlangıç konsantrasyonu 5.0 mg/L olan Ni(II) çözeltisi çizelge 5.49'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyonda biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.025 g bulundu (çizelge 5.9).

Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L olan Fe(II) çözeltisi Çizelge 5. 59'da görüldüğü gibi farklı miktarlardaki biyosorbent alınarak başlatılan biyosorbsiyon prosesinde biyosorbent miktari arttıkça biyosorbsiyon ortamındaki denge konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir.Deneysel çalışmalar optimum biyosorbent miktarı 0.025 g bulundu (çizelge 5.9).

Sonuç olarak; metal iyonlarının belli başlangıç konsantrasyonlarıyla farklı biyosorbentler kullanılarak adsorbent miktarları incelendi. Adsorbent miktarı arttıkça ortamdaki metal konsantrasyonunda azalma olduğu tespit edildi.

Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) için pHsonuçları; Cu(II) biyosorbsiyonunda B1, Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimumpH değerleri sırasıyla 4.5, 4.0 ve 5.0 belirlenmiştir. Cd(II) biyosorbsiyonunda B1, Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimumpH değerleri sırasıyla 6.0, 5.5 ve 6.0 belirlendi. Pb(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimumpH değerleri sırasıyla 5.5, 5.0 ve 6.0 sırasıyla belirlendi. Zn(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işlemindeoptimumpH değerleri sırasıyla 5.5,6.5 ve6.0 belirlendi. Ni(II) biyosorbsiyonunda B1,Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde

optimumpH değerleri sırasıyla 4.5, 4.0 ve 5.0 belirlendi. Fe(II) biyosorbsiyonunda B1, Fl ve Fs biyosorbentleri ile yapılan biyosorbsiyon işleminde optimum pH değerleri sırasıyla 5.0, 5.5 ve 6.0 belirlendi (çizelge 5.(10),20, 30, 40, 50,60).

Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) için B1, Fl ve Fs farklı biyosorbentlerinin FTIR ile yapılan analizlerin sonuçları;

ATR-FTIR spektroskopisiyle alınan spektrumlarda hemen hemen bütün amid bandları ile COO^-(karboksilat) sinyallerinin metal biyosorbsiyonundan sonra düşük frekansa kaydığının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum biyosorbsiyon prosesisinin bu fonksiyonel grupları bulunduran bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan B1 biyosorbenti yüzeyinde bulunan –OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3263.69 cm^{-1}'deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 3263.69 civarındaki piklerde yaklaşık 5 ve 15 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1630.60 ve 1530.31 cm^{-1} bantları, 4-8 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, fosfodiester gruplarına ait 1219.00 bandında 1-8 frekans kayması meydana geldiği çizelge 5.70'debelirlendi. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve -P=O üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Fl biyosorbenti yüzeyinde bulunan –OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3265.84cm^{-1} deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 3265,84civarındaki piklerde yaklaşık 3 ve 14 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1629.7ve 1526.25cm^{-1} bantları, 5-15 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, C–O- gerilme gruplarına ait 1045.85 bandında 2-16 frekans kayması meydana geldiği çizelge 5.71'de görülmektedir. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve –C-O üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Fs biyosorbenti yüzeyinde bulunan –OH ve –NH fonksiyonel gruplarına ait 3267,24cm^{-1} deki kuvvetli asimetrik esneme bandı, adsorblanmış metal ile adsorblayıcı arasındaki etkileşim sonucu kayma göstermiştir. 32675,24 civarındaki piklerde yaklaşık 8 ve 11 cm^{-1} arası bir frekans kayması meydana gelmiştir. Amid I ve Amid II gruplarına ait 1631,09 ve 1528,50 cm^{-1} bantları, 2-17 cm^{-1} arasında frekans kaymasının, C–O- gerilme gruplarına ait 1050.26 bandında 2 frekans kayması meydana geldiği

çizelge 5.71'de görülmektedir. Bunlarda metallerin -OH, -NH ve –C-O- üzerinden bağlandığını göstermektedir.

B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin TGA ve DTA analiz verilerinin sonuçları;

B1biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.184 ve çizelge 5.74'de görüldüğü gibi 25-109 ^{o}C arasındaki yüzde 5.17 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden (fiziksel adsorblanmış nem) kaynaklanır. 109-211^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 7.21 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 211-343^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 35.08 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 343-900^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 40.92'lik kütle kaybının ise karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği belirlendi.

Fl biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.185 ve çizelge 5.74'te görüldüğü gibi 25-100^{o}C arasındaki yüzde 4.72 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden(fiziksel adsorblanmış su) kaynaklanır. 100-235^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 9.41 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 235-344^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 31.83 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 344-900^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 47.13'lük kütle kaybının karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği belirlendi.

Fs Biyosorbentinin TGA ve DTA verileri incelendiğinde şekil 5.186 ve çizelge 5.74.'de görüldüğü gibi 25-107 ^{o}C arasındaki yüzde 4,70 kütle kaybı adsorblayıcıdaki nemden(fiziksel adsorblanmış su) kaynaklanır. 107-198^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yüzde 5.51 kütle kaybı selülozik -OH gruplarının birleşerek su meydana getirmesinden kaynaklanır. 198-337^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 37.51 kütle kaybı karbonlaşmanın meydana gelmesinden ve 337-804^{o}C sıcaklıkları arasındaki yüzde 45.55'lik kütle kaybının karbonun karbon dioksite dönüşerek kütle kaybı meydana geldiği belirlendi.

TGA ve DTA verilerinden anlaşılacağı gibi B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin 100-110 ^{o}C'ye kadar yapıda herhangi bir kimyasal değişimin meydana gelmediği, bu da biyosorbentlerin yüksek sıcaklıklarda bile (yaklaşık 100^{o}C) biyosorbsiyon için kullanılabileceğini anlaşılmaktadır.

B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinden alınan SEM veEDAX' görüntülerinden yüzey morfolojisi, tanecik şekli veparçacık boyutu incelemeleri sonucunda;B1 biyosorbent yüzeyindeki K, Na, Mg, P, S, Pb, Cd ve Fe elementlerinin biyosorbsiyon öncesi ve biyosorbsiyon sonrası EDAX analizleri yapıldı. B1 biyosorbentin yüzeyinde ağırlıklı olarak % 5.063 ile K^+ iyonlarının bulunduğu şekil 5.193' teki verileri tespit edildi. B1 biyosorbentin Pb, Fe ve Cd iyonlarıyla biyosorbsiyonu sonucu sırasıyla ağılıkça % 67.380, % 1.489 ve % 4.726 olduğu görüldü. Biyosorbsiyon sonrası K^+ iyonlarının ağırlıkça yüzde miktarı sırasıyla Pb, Fe ve Cd veri çizelgesinde% 1.21, % 0.48 ve % 0.61'e düştüğü belirlendi. Çizelge 5.75'te görüldüğü gibi Potasyum (K) iyonlarında biyosorbsiyon sonrası düşüş gözlendi. Gerçekleştirdiğimiz çalışma biyosorbsiyon prosesinin biyosorbent üzerinde bulunan K-Pb, K-Fe ve K-Cd arasında benzer şekilde iyon değişimi esasıyla meydana geldiği bir ihtimaldir.

B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin tekrar kullanılabilirliğiyle ilgili sonuçlar;

Absorblanan metal konsantrasyonu ile desorpsiyonda kazanılan metal konsantrasyonlarına dayalı olarak belirlenen biyosorbentlerin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili sonuçlar çizelge 5.67'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarla B1 bakterisinin dört defa, FI bakterisinin dört defa ve Fs bakterisinin dört defa kullanılabilirliği tespit edildi.

Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) metal iyonlarının dışında Na(I), K(I), Mg(II), Mn(II), Co(II),Hg(II), Al(III),Cr(III) ve B(III) gibi bazı iyonları çözelti ortamına ekleyerek kullanılan metodun doğruluğunu incelemek için metallerinin etkisi araştırıldı (çizelge 5.65). Yabancı iyon etkisinin yüksek konsantrasyonlarda bile % uzaklaştırma oranında fazla bir düşme meydana getirmediği görüldü.

B1, Fl ve Fs biyosorbentlerinin HCI ve HNO_3 ile desorpsiyonu sonucunda asit konsantrasyonu arttıkça desorbsiyonun %99'lara kadar çıktığı görüldü. Biyosorbentlerin geri kazanılarak tekrar kullanılabileceği tespit edildi (çizelge 5.66).

B1, FI ve Fs biyosorbentlerinin düşük konsantrasyonlardakimetallerin herbiri için ayrı ayrı biyosorbsiyonundan elde edilen denge konsantrasyonları ve % kazanım verileri karşılaştırıldığında B1 biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu görüldü.F1 biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu görüldü.

Fs biyosorbentinin en iyi adsorbsiyonu Cd(II) ve Pb(II) olduğu tespit edildi (çizelge 5.61).

Çalışmada kullanılan biyosorbentlerin toksik metallerin sulu çözeltilerindeki biyosorbsiyon kapasitesi kesikli (batch) yöntemle belirlendi. Çalışmada kullanılan biyosorbentler içerisinde en iyisi B1seçildi. B1 biyosorbentiiçme suları, atık sular ve nehir sularına uygulandı.Atık sular ve içme sularında birçok metal iyonu bulunmaktadır. Bundan dolayı deneysel çalışmalardaki gibi biyosorbent veriminin yüksek olması beklenemez.

Biyosorbsiyon prosesinde metodunun ve cihazın doğruluğunu belirlemek için içerisinde Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlarını içeren EPA Company Waters'tan temin edilen sertifikalı atık su numunesinden belirlenen metal iyonlarının önceden belirlenen optimum koşullar B1 biyosorbentiyle çalkalama (Batch) yöntemi uygulandı ve deneyler üç tekrarlı şekilde yapıldı. ICP-MS cihazında okutuldu. Cihazın okuduğu CRM değerleri ve referans değerleri ile karşılaştırılarak metodun ve cihazın doğruluğu tespit edildi. Pb(II) ve Cd(II) biyosorbsiyonu daha fazla, diğer metallerde ise orta düzeyde adsorbsiyon yaptığı belirlendi (çizelge 5.73).

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi literatürde kullanılan bazı biyosorbentlerin çalışmamızda kullanılan biyosorbentler ile karşılaştırıldı. Fe(II), Cd(II) ve Cu(II) uzaklaştırılmasında B1, F1 ve Fs için Qmax değerlerinin çizelge 6.1'de karşılaştırılan literatürlere göre yüksek olduğu ve Pb(II), Zn(II) ve Ni(II) uzaklaştırılmasında B1, F1 ve Fs için Q_{max} değerlerinin ise orta büyüklükte olduğu tespit edildi.

Çizelge 6. 1. Bazı biyosorbentlerin metal uzaklaştırmada tek tabaka kapasitelerinin karşılaştırılması.

Biyosorbent türü	**Qmax (mg/g)**						**REFERANS**
	Fe(II)	**Ni(II)**	**Cd(II)**	**Pb(II)**	**Cu(II)**	**Zn(II)**	
Halobacteriaceae strain	--		1.06	--	--	3.70	Williams ve ark. 2013
Bacillus subtilis	--	8.50	--	--	--	--	Demiroğlu ve ark. 2010
Bacillussp.(ATS-1)	--	--	--	92,27	13,25	--	Tunali ve ark. 2006
A.niger	--	--	--	--	9,53	--	Dursun ve ark. 2003
S.noursei	--	--	--	36,50	9,00	--	Mattuschka ve Straube,
Chlamydomonas reinhardtii	--	--	--	24,90	--	--	Sulaymon ve ark. 2012
Actinomycetes JL322	--	--	22,81	--	--	--	Kefala ve ark. 1999
Botrytis cinerea	--	--	--	--	--	12,98	Tunalı ve Akar, 2006
Penicillium simplicissimum	--	--	--	--	--	25,54	Fan ve ark. 2008
Rhizopus arrhizus	--	--	--	--	10,16	--	Volesky ve Holan, 1995
Bacillus thuringiensis	--	45,90	--	--	--	--	A. Öztürk 2006
Streptomyces rimosus	--	32,60	--	--	--	--	Seletnia ve ark. 2004
Pseudomonas putida	--	--	8,00	56,20	--	6,90	Pardo ve ark. 2003
Sphaerotilus natans	--	--	--	--	5,40	--	Beolchini ve ark. 2006
A. niger.	--	6,63	--	--	--	--	Amini ve ark 2009
Sargassum hystrix	0,89	--	--	--	--	--	F. Ghasemi ve ark. 2016
Aspergillus sp. TU-GM14	15,00	--	--	--	--	--	Kareem ve ark. 2014
B.cereus	--	--	--	22,1	--	--	Çolak ve ark. 2011
B.pumilus	--	--	--	28.2	--	--	Çolak ve ark. 2011
B1 Biyosorbenti	31,64	40,81	22,99	40,82	13,64	6,74	Bizim çalışmamız
Fl biyosorbenti	28,57	17,79	24,51	43,48	12,79	8,26	Bizim çalışmamız
Fs biyosorbenti	35,59	22,32	21,46	42,92	13,04	7,15	Bizim çalışmamız

Deneysel çalışmalarda kullanılan biyosorbentlerin maliyeti ucuz olması, biyosorbsiyon kapasitesinin yüksek olması, çok düşük konsantrasyonlardaki içme ve atık sulardaki metallere uygulanabilirliği, temin edilebilirliğinin kolay olması gibi avantajları nedeniyle bu biyosorbentlerin metal uzaklaştırmasında etkin bir şekilde kullanılabilirliği ortaya koymuştur

7.KAYNAKLAR

Ahalya, N., Ramachandra, T. V., Kanamadi, R. D. 2003. Biosorption of Heavy Metals. Res.***J.Chem.Enviroment.***7(4):71-79.

Akar, T., Tunali, S., Kıran, İ. 2005. Botrytis cinerea as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. ***Biochem. Eng. J.,*** 25;227–235.

Akar, T., Tunali, S., 2006. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus*biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ionsfrom an aqueous solution. ***Bioresource Technology.*** 97: 1780–1787.

Akçin, G. 1999.Toksik metal iyonlarının Biyokütle ile Giderilmesi.Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul.

Alam, M.G.M., Tanaka, A., Stagnitti, F., Allinson, G. andMaekawa, T. 2001. Observations on the effects of caged carpculture on water and sediment metal concentrations in lakeKasumigaura, Japan. ***Ecotoxicology and Environmental***, 48:107-115.

Alluri, H.K., Ronda, S. R., Settalluri, V. S., Bondili, J. S., Suryanarayana, V. and Venkateshwar, P. 2007. BiosorptionAn eco-friendly alternative for heavy metal removal. African Journal of Biotechnology, 6: 2924-2931.

Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N. 2009. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger:* Response surface methodology and isotherm study. ***Chemosphere***75 : 1483–1491.

Anwar, A., Rumana, G. and Faizal, W. M. 2010. Cd(II), Pb(II) and Zn(II) Removal from Contaminated Water by Biosorption Using Activated Sludge Biomass. Faculty of Civil and Environmental Engineering, University Malaysia Pahang (UMP), Kuantan, Malaysia, 38(2):153 – 158.

Apirakular, R. and Pavasant, P. 2008. ‘’Sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) using modified zeolite from coal fly ash’’ ***Chemical Engineering Journal***. 144:245–258.

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., 2007. Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutıons by biosorption processes**.** ***Journal of Engineering and Natural Sciences***.25 (2): 209-222.

Audry, S., Scafer, J., Blanc, G., Jouannfau, J. M. 2004. ‘‘Fifty-Year Sedimentary Record ofHeavy Metal Pollution (Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Pb(II)) in the Lot River Reservoirs (France)’’. ***Enviromental Pollution,*** 132:413–426.

Aydoğan, M.N., 1999. Phanerochaete chrysosporium biyomasıile sulardan çinko (II)'un biyosorbsiyonu. Yüksek lisans tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.32-36.

Aydın, F. A. ve Soylak, M. 2007. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. Talanta, 73:134–141.

Aydın, F.A. ve Soylak, M., 2009. Thulium hydroxide: A new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples. ***Journal of Hazardous Materials,*** 162, (2-3): 1228-1232.

Aygün, H,. 2012. Bazı *Bacillus* İzolatlarının 16S rDNA Bölgelerinin Moleküler ve Biyoinformatik Karakterizasyonu. Dicle Üniversitesi Fen fakültesi Moleküler Biyoloji, Yüksek Lisans Tezi. 29-32.

Bai, J., Yang, X., Du, R., Chen,Y., Wang, S and Qiu,R. 2014. Biosorption mechanisms involved in immobilization of soil Pb(II) by *Bacillus subtilis* DBM in a multi-metal-contaminated soil. ***Journal of Enviromental Sciences.***26:2056-2064.

Bayramoğlu G., Çelik G., Yalçın E. 2005. Modification of surface properties of Lentinus sajor-caju mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr(IV) removal efficiencies from aqueous medium.***J. Hazar. Mater.***32:453-467.

Beolchini, F., Pagnanelli, R., Toro, L., Veglio, F. 2006. Ionic strength effect on copper biosorption by*Sphaerotilus natans*: equilibrium study and dynamic modeling in membranereactor. ***Water Res.***40:144–52.

Bilgehan, H. 2009. Klinik Mikrobiyolojik Tanı. 5.baskı.

Bishop, P. L. 2002. Pollution prevention: fundamentals and practice. Tsinghua University Pres, Beijing.

Boğa, A. 2007. Toksik metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, Arşiv, 16;218-219

Bradl, H. B. 2005. Heavy metals in the environment, Chapter 2, Interactions of heavy metals, Arthur Hubbard, ***Elsevier akademic*** Germany, 29-148.

Chen, C. and Wang,J. L. 2007. Characteristics of Zn(II) Biosorption by Saccharomyces cerevisiae. ***Biomedical and Enviromental Sciences***. 20: 478-482.

Çolak, F.,Atar,N., Yazıcıoğlu, D. ve Olgun, A. 2011. Biosorption of lead from aqueous solutions by*Bacillus*strains heavy-metal resistance. ***Chemical Enineering Journal,*** 173:422-428.

Çeribaşi, I. H., Yetiş, U. 2001. Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by Phanerochaete chrysosporium from a binary metal system kinetics. ***Water S.A***27:15–20.

Dash H. R and Das,S. 2015. Bioremediation of inorganic mercury through volatilization and biosorption by transgenic *Bacillus cereus* BW-03(pPW-05).,***International Biodeterioration and Biodegradation,***103 :179-185.

Deniz, F., Saygıdeğer,S. D. 2010. Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud. Leaf powder as a low-cost natural biosorbent, ***Bioresour. Technol.*** 101(14)5137-5144.

Demiroğlu, A. 2010. Basil Türü Bazı Mikroorganizmalar Üzerine Toksik metallerin Biyosorbsiyonu. Dicle üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır. 23-29,

Deng, S., Ting, Y. P. 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II). ***Water Res.***39:2167–77.

Deng, S., Ting, Y. P. 2005. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption. ***Langmuir.*** 21;5940–8.

Desale, P., Kashyap, D., Nawani, N., Nahar Noor Rahman, A., Kapadnis, B and Mandal A. 2014.Biosorption of nickel byLysini*Bacillussp.* BA2 native to bauxite mine. ***Ecotoxicology and Environmental Safety.***107;260-268.

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

Dönmez, G. Ç., Aksu Z. ve Öztürk A. 1999. "A comparative Study on heavy metal biosorption characteristic of some algae"***Process Biochemistry,*** 34;885-892.

Dönmez, G., Aksu, Z. 2002. "Removal of chromium (VI) from saline wastewatersby Dunaliella species" ***Process Biochemistry.***38: 751-762.

Dursun, A.Y., Uslu, G.,Tepe, O. Cuci, Y., Ekiz, H.I. 2003. A comparativeinvestigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing rhizopus arrhizusand *Aspergillus niger*,***Biochem. Eng. J.*** 15 87–92.

Emre, M.,2000. Nikelli ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

Erdik, E.2008. Organik Kimyada Spektroskopik yöntemler, 5.Baskı, Gazi Basımevi, Ankara.

Erdoğan, N. 2005. Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Kayseri.34-36.

Ertugay, N., Bayhan, Y.K. 2008. Biosorption of Cr(VI)from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus. ***Journal of Hazardous Materials.*** 154: 432-439.

Ezer, M., Kamakak, F. 2006. K. Maraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak SularındakiKurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme, Önzenginleştirme ve Alevli AtomikAbsorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, K. Maraş. 37-41

Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X. 2008. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum:* Isotherms, kinetics and thermodynamics. ***Journal of Hazardous Materials.***160(2-3):655-661.

Fang, L., Yang, S., Huang, Q., Xue, A., Cai, P. 2014. Biosorption mechanisms of Cu(II) by extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*. ***Chemical Geology***. 143-151.

Fourest, E., Volesky, B., 1997. Alginate properties and heavy metal biosorption by seaweed biomass. ***Appl. Biochem. Biotechnol.***67:215-226.

Gadd, G. M. 1990. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. ***Experientia***. 46: 834-839.

Gadd, G.M., White, C. 1989. Uptake and intracellular compartmentation of thorium in Saccharomyces cerevisiae. Environmental Pollution. 61(3):187-197.

Ghasemi, F. F.,Dobaradaran, S.,Raeisi, A., Esmaili, A., Mohammadi, M. J., Keshtkar, M., Nasab, S. G., Soleimani, F. 2016. Data on Fe (II) biosorption onto *Sargassum* hystrix algae obtained from the Persian Gulf in Bushehr Port, Iran. Data in Brief. 823–827.

Goyer, R.A. 1991. Toxic effects of metals. In: Caserett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons (Eds. Amdur M. O., Doull, J., Klaassen, C. D.) Pergamon Press, New York, 1032.

Göksungur, Y.,Üren, S., Güvenç, U. 2003. Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste BakerS Yeast Biomass. ***Turk. J. Biol,*** 27: 23-29.

Guo, Y., Du, W, Wang, S., Tan, L. 2016. The biosorption of Sr(II) on *Bacillus subtilis* A combined batch and modeling study. ***Journal of Molecular Liquids***.220;762-767.

Gupta, R., Ahuja, P., Khan S., Saxena, R. K., and Mohapatra, H. 2000. Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. ***Current Science.***78,8;967-73.

Habashi, F. 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, Wıley-vch, Germany.

Hafez, N., Abdel-Razek, A.S., Hafez, M. B. 1997. Accumulation of some heavy metals on Flavus aspergillus. ***J. Chem. T ech. Biotechnol.***68:19-22.

Hasan, H, A.,Abdullah, S. R. S. N.,Kofli. T,Yeoh, S. J. 2016. Interaction of environmental factors on simultaneous biosorption of lead and manganese ions by locally isolated*Bacillus cereus*.***Journal of ındustrial and engineering chemistry*** 35;295-305.

Himmelblau, D.M., Riggs, J. 2004. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Chapter 20, 7th ed., Prentice Hall, London.

Horsfall, M., Spiff, A.I. 2005. Effects of temperature on the sorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by Caladium bicolour (Wild Cocoyam) biomass, ***ElectronJ. Biotechnol,*** 8;43-50.

Huanga, F., Danga, Z., Guoa, C. L., Lu, G. N., Roy, R., Liu,G. H. J., Zhang, H. 2013. Biosorption of Cd(II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil.***Colloids and Surface B:interfaces***.107:11-18.

Hussein, H., Ibrahim, S. F., Kandeel, K. 2004 ."Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas sp."****Electronic Journal of Biotechnology;***1, 7, 38-46.

[http:micro.digital.proteus.com./morphology/3.php.]Erişim tarihi:22.06.2016.

[http:eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS/aspx.]Erişim tarihi:13.01.2017.

[http:slideplayer.biz.tr/slide/2387801]Erişim tarihi:18.01.2017.

Igwe, J. C., Ogunewe, D. N. and Abia, A. A. 2005. Competitive adsorption of Zn (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous and non- aqueous solution by maize cob and husk., ***African Journal of Biotechnology***.4 (10):1113-1116.

Ianıs, M., Tsekova, K., Vasıleva, S,. 2006. Copper (II)biosorption by *Penicilliumcycloium,* equilibrium and modelling studiy. ***Biotechnol and Biotechnol.*** Eq., , 20;195-201.

Incharoensakdi, A., Kitjaharn, P. 2002. Zinc biosorption from aqueous solution by a halotolerant cyanobacterium Aphanothece halophytica***. Curr. Microbiol.*** 45(4);261–4.

İlhan, S.,Nourbakhsh, N.M., Kılıçarslan, S., Özdağ, H., 2004. Removal of Chromium, Lead and Copper İons from İndustrial Wastewaters by Staphylococcus saprophyticus, Turkish Electro***. J. of Biotechnol,*** 2: 50-57.

Jianlong, W. and Can, C. 2006. Biosorption of heavymetals by Saccharomyces cerevisiae: A review. ***Biotechnology Advances,*** 24: 427–451.

Jianlong,W.,Can, C.2007. Biosorbents for heavy metals removal and their future. ***Biotechnology Advances***.27:195-226.

Jian-hua,P., Rui-xia,L. and Hong-xiao, T. 2007. Surface reaction of Bacillus cereus biomass and its biosorption for lead and copper ions. ***Journal of Environmental Sciences,***19:403–408.

Joo, J. H.,Sedky, H.A., Hassan, S. E. O. 2010. Comparative study of biosorption of Zn(II) by *Pseudomonas* aeruginosa and *Bacillus* cereus,. ***International Biodeterioration and Biodegradation***,64 :734-741.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2003. Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji Dergisi. 136: 47 – 53.

Kamala, C. T., Chub, K. H., Charya, N. S., Pandeyc, P. K., Rameshd, S. L.,Sastrye, A. R.Sekhara,. Chandra, K. K. 2005. Removal Of Arsenic(III) from aqueous solutions using fresh immobilizied plant biomass. ***Water Research,***39:2815-2826.

Kan,H. 2015. Afyon kaymağındaki bazı toksik metallerin araştırılması.Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon. 34-40.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimoreb, D. R. 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*.***Bioresource Technology.***70:95-104.

Kareem, S. O. Mmeike, S. O. Abeokuta, O., Balugon S. A., Adewuyi, S. 2014. Removal of Mn(II) and Fe(II) by *Aspergillus sp*. TU-GM14 ımmobilized on detarium microcarpum matrix. ***Global nest journal,*** Vol :16, 4;597-608.

Karaca, M. 2008. Biosorption of aquaes Pb(II), Cd(II) and Ni(II) İyons by dunaliella salina *Oocystis sp*.Porphyridium cruentum, and Scenedesmus protuberans prior to atomic spektrometric determination, İzmir Yüksek teknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi. 43-47.

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri, Metalurji Dergisi, 137(8):46 –51.

Kefala, M. I., Zouboulis,A. I., Matis, K. A. 1999. Biosorption of cadmium ionsby *actinomycetes* and separation by flotation. ***Environ Pollut.*** 104:283–29.

Kım, S. U.,Cheong, Y. H., Seo, D. C., Hur, J. S., Heo, J.S. and ChoJ.S.2007. Characterisation of heavy metal tolerance and biosorption capacity of bacterium strain CPB4 (*Bacillus sp*.). ***Water Sci. and Technol.*** 55; 105–111.

Kovacevic, Z. F., Sipos, L., Briski, F. 2000. Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solutions. ***Food tech. Biotech.*** 38: 211–216

Kratochvil, D., Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. ***Tıbtech.*** 16:291–300.

Kuber,C., Bhainsa, S.F. and Souza, D. 2008. Removal of copper ions by the filamentous fungus, Rhizopus oryzae from aqueous solution. ***Bioresource Technology,*** 99; 3829–3835

Laskey, J.W., 1991. Effect of cadmium and other metal cations on in vitro leyding cell testesteron production. ***Toxical Appl. Pharmacology.*** 108(2): 296-306.

Laskey, J.W., Rehnberg, G.L., Laws, S.C., Hein, J.F. 1984. Reproductif effect of low acute doses of cadmium choloride in adult male rats. ***Toxical Appl. Pharmacology.*** 73:250-255.

Lloyd, J. R. 2002. Bioremediation of metals; the application of microorganisms that make and break minerals. ***Mıcrobıology Today,*** 29: 67-69.

Li, L, Q.,Hu, J., Zeng, H. Q.,Zhuang,G. 2011. Resistance and biosorption mechanism of silver ions by Bacillus cereusbiomass.***Journal of Environmental Sciences,*** 23(1): 108–111.

Lina, W. and Jenny, D,. 2009. Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*.***Journal of Hazardous Materials***Volume 167 1-3 . Pages 713–716.

Limcharoensuk, T., N, Sooksawat., A, Sumarnrote, T., Awutpet, M., Kruatrachue, P., Pokethitiyook, D., Auesukaree,C. 2015. Bioaccumulation and biosorption of Cd(II) and Zn(II) by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand. ***Ecotoxicology and Enviromental safety.***122:322-330.

Liu, H., Chen, B., Lana, Y., Chenga, Y. 2004.Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the

indigenous *Thio Bacillus thiooxidans*.***J.Chem. Engineering.***97:195–201.

Lopez, A., Lazaro, N., Priego, J. M., Marques, A. M. 2000. Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas* fluorescens 4F39. ***J. Ind. Microbiol. Biotech.***24:146–51.

Macaskie, L.E., Dean, A.C.R. 1989. Microbialmetabolism, desolubilization and deposition of heavy metals; metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. Adv. ***Biotechnol. Proc.***12:159–201.

Madigan, M. T.,Martinko, J. M.and Parker, J. 1997. Brock biology of microorganisms. 8th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.349-355.

Masoumia,F., Khadivinia, E., Alidoust, L., Mansourinejada, Z., Shahryari, S., Safaei, M., Mousavib, A., Salmanian, A. H., Zahiri, H. S., Vali, H., Noghabi, K. A. 2016. Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium sp.* FM01, an indigenous bacterium isolated fromfarmland soils of northeast Iran. ***Journal of Enviromental Chemical Engineering,***4:950-957.

Mattuschka, B., Straube, G. 1993. Biosorption of metals by a waste biomass, ***J. Chem. Technol. Biotechnol.*** 58 57–63.

Mohammad, O., Mohammad, S.K. and Almas, Z. 2013.Biosorption of heavy metals by*Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil.Saudi. ***Journal of Biolojical Science***, 20;121-129.

Natarajan K.A., Subramanian S., Modak, J. M.1999. Biosorption of heavy metal ions from aqueous and cyanide solutions using fungal biomass. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, Pt B Process MetallurgyAmsterdam: ***Elsevier Science,***351–61.

Nasernejad B.,Zadeh, E. T., Pour, B. B. 2005. Camparison for biosorption modeling of

heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater bycarrot residues.

Process Biochem. 40: 1319-1322.

Novic, M., Gücek, M. 2000. Ion exchange-based preconcentration for the determination of anions by capillary electrophoresis. ***J. Chromatogr.*** , 868(1);135-139.

Oğuz, E. 2005. Adsorption characteristics and the kinetic ofthe Cr(VI) on the Thuja oriantalis. ***Colloids and Surfaces A.*** 252;121-128.

Özbek,H., Kaya, Z., Gök. M. ve Kaptan, H. 1995. Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi ZiraatFak. Ders Kitapları Yayın No:16, Adana.

Özbek., Z. 2010.Topraktaki ağır metaller için sınır değerlerin uygulanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik ÜniversitesiFen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-10.

Özdemir, S., Kılınç, E., Annarita, P., ve Barbara, N. 2013. Cd(II), Cu(II), Co(II)and Mn(II)byThermophilic Bacteria, *geo Bacillus thermantarcticus* and *anoxy Bacillusamylolyticus* Equilibrium and Kinetic Studies. ***Bioremediation Journal,*** 17(2);86–96, Taylor and Francis Group.

Özer, A., Ozer., D. 1998. Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta Cladophora crispata ile Giderilmesi Tr. ***J. of Engineering and Environmental Science***, 22, 305-313.

Özkan, T.2007. K. Maraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak SularındakiKurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme, Önzenginleştirme ve Alev AtomikAbsorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, K. Maraş.18-22.

Öztürk, A. 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis.****Journal Hazard Mater.*** 147:518–23.

Podgorskii, V. S., Kasatkina, T. P., Lozovaia, O. G. 2004. Yeasts biosorbents of heavy metals. ***Mikrobiol Z.***66:91-103.

Kumari,P., Sharma,P., Shalini,M., Srivastava, M. M. 2005. Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass a bioremedial approach. ***Society for Industrial Microbiology,*** 521-526.

Kumar, R.,Rajesh, S., Kumar,N., Bishnoi, N. K and Bishnoi,R. 2009. Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr (VI), Ni (II) and Zn (II) ions by immobilized bacterial biomass *Bacillus sp.*brevis.,***Chemical Engineering Journal*** 146 ;401–407.

Padmavathy., V. 2008. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. ***Bioresource Technology.***99:3100–3109.

Pagnanelli., F., Esposito., A., Toro., L., Veglio., F. 2003. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto Sphaerotilus natans: Langmuir-type Empirical Model. ***Water Research,*** 37(3):627-633.

Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., Vega, M. 2003. Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*. ***Anal Bioanal Chem***.376:26–32.

Pepi, M.,Borra, M., Tamburrino,S., Saggiomo, M., Alfio, V., Elio, B., Cecilia, B., Mario, S. ve Raffaella, C. 2016. A *bacillus sp.* isolated from sediments of the Sarno

River mouth, Gulf of Naples (Italy) produces a biofilm biosorbing Pb(II) Science of the total Environment 562: 588-595.

Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. 2006. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass..Faculty of Engineering, University of Regina, Wascana Parkway, Regina, SK, Canada. 40(3):540-52.

Prescott, L. M., Harley, J. P., Klein, D. A. 2002. Microbiology. McGraw-Hill Science Engineering Math; ed Fifth.

Rajeswari, M. Kulkarni, K., Vidya, S. and Srinikethan,G. 2014. Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*** 45;1628-1635.

Ramzy, B. N., Ahmad, R. B., Hermine, R. Z., Madelyn, N. M and Kamal,M. K. 2011. Biosorption of lead and cadmium using marine algae. National Institute of Oceanography and Fisheries, Alexandria, Egypt; Department of Biochemistry, Alexandria University, Alexandria, Egypt; Chemistry and Ecology No. 6, December 27;579–59.

Ren, G., Y, Jin, C, Zhang, H, Gu, ve J, Qu. 2015. Characteristics of *Bacillus sp.* PZ-1 and its biosorption to Pb(II). ***Ecotoxicology and Enviromental safety***. 117;141-148.

Rocio, Garcia., Juan Campos., Julio Alfonso Cruz., Ma. Elena Calderon., Ma. Elena Raynal German, Buitron. 2016. Biosorption of, Cr, Mn, and Pb from aquaes solutions by *Bacillus sp.* strains isolated from industrial waste active sludge. Revista ***Especializada en Ciencias Quimico-Biologicas,*** 19(1):5-14.

Shokoohi, R.,Saghi, M. H.,Ghafari, H. R and Hadi, M. 2009. Biosorption of İron From Aqueous Solution by Dried Biomass of Activated Sludge., Iran. ***J. Environ. Health. Sci. Eng.,***Vol. 6, No. 2, pp. 107-114.,

Sağ, Y., Akeael, B., Kutsal, T., 2002. Ternary biosorption equilibria of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) on Rhizopus arrhizus. Sep. ***Sci. Technol.*** 37(2);279–309.

San, O.N. 2007. Toksik metal ve Boyar Madde İçeren Atıksuların Rhodotorulasp. İle Arıtımı. Biyoteknoloji enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Sarıkaya, Y. 1977. Kuram ve Uygulamalarıyla Fiziko Kimya I,Ankara, 214.

Sarıkaya, Y. 2000. Fizikokimya. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.

Sar, P., Kazy, S. K., Asthana, R. K., and Singh, S. P. 1999. Metal adsorption and desorption by lyophilized Pseudomonas aeruginosa. Int. Biodeterior. ***Biodegrad.*** 44;101–10.

Say, R., Denizli, A., Arıca, M.Y. 2001. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous Fungus *Phanerochaete chrysosoporium*.***Bioresource Technology,*** 76: 67-70.

Sohbatzadeh, H., Keshtkar, A. R., Safdari, J., Fatemi, F. 2016. U(VI) biosorption by bi-functionalized *pseudomonas putida* chitosan bead: Modeling and optimization using RSM. ***İnternational Journal of Biological Macromolecular.***89:647-658.

Stanley, C. L., Ogden, L. K.2003. Biosorption of copper (II) from chemical mechanical planarization wastewater. ***Journal. Env. Man.,*** 69: 289-297.

Su,Y. K., Ra, i. M., Jin, C. H., Chung, Y. S. Y., Kwang Y. J. and Kang, Y.Y.2015. Biosorption of cationic basic dye and cadmium by the novel biosorbent *bacillus catenulatus* JB-022 strain., ***Journal of Bioscience and bioengineering,***119.(4): 433-439.

Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M. P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions, ***Bioresource Technology,*** 99:6017–6027.

Sulaymon, A. H., Ebrahim, S. E., Mohammed-Ridha, M. J. 2012.Equilibrium,kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb(II), Cr(III) andCd(II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater.***Environ Sci Pollut Res.*** doi:10.1007/s11356-012-0854-8.

Şahan, T. 2008. "Atık Sularda bulunan Bazı Toksik metallerin Biyosorbsiyon ile Uzaklaştırılması ve biyosorbsiyon koşullarının Optimizasyonu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.42-58.

Talaro, K. P., Talaro, A. 2002. Foundations in microbiology Blacklick, Ohio, U.S.A.: McGraw-Hill College; ed 4th.

Tewari N., Vasudevan P., Guha, B.K.2005. Study on biosorption of Cr(VI) by Mucor Hiemalis. ***Biochemical Engineering Journal.*** 23: 185–192.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L. 1991. Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and reuse, ed., McGraw-Hill, Inc. Singapure. 756-759.

Thirunavukkarasu, O.S., Virarahgavani, T. and Subramanian. K. S. 2000. Arsenic removal from drinking water using iron okxide -coated sand. Environmental Systems Engineering, Faculty of Engineering, University of Regina, Saskatchewan, Canada; Product Safety Bureau, Health Canada, Ottawa, Ontario, 20-25, Canada.

Ting, Y.P. and Lawson, F. 1991. The influence of cadmium and zinc on the cell size distribution of thealga Chrorella vulgaris. ***The chemical Engineering Journal,*** 3; 23-34.

Ting, Y.P., Lawson, F., Prince, I.G,. 1991. Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga Chlorella vulgaris: II. multi-ion situation. ***Biotech. and Bioeng.*** 37(5); 445-455.

Uluözlü, Ö. D. 2010. Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Türlendirmesi ve Biyosorbsiyonu. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 22, 23, 25, 55, 65-67.

Vargas, I., Macaskie, L. E., Guibal, E. 2004. Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria. ***J. Chem Technol Biotechnol.*** 79;49–56.

Varhan Oral, E. 2009. 1,6-Bis(2-Karboksi Aldehit Fenoksi)Bütan ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesinden Yararlanılarak Kurşun, Kadmiyum, Çinko, Bakır ve Nikel İyonlarının Önderiştirilmeleri ve Çözeltiden Ayrılmalarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.19-23,61-69.

Veglio, F., Beolcini, F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. ***Hydrometallurgy.*** 44;301-316.

Victor Rodriguez-Tirado, Carlos Green-Ruizb and Bruno Gomez-Gil,.2012. Cu(II)and Pb(II)biosorption on *Bacillus thioparans* strain U3 in aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies.,***Chemical Enineering Journal,*** 181-182;352-358.

Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption, ***Biotechnology Advances.***26:266–291.

Vijayaraghavan K., Yun, Y.S. 2007. Utilization of fermentation waste (Corynebacterium glutamicum) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. ***J. Hazard Mater.***141:45–52.

Vijayaraghavan, K., Yeoung-Sang, Y.2007. Chemical Modification and Immobilization of Corynebacterium glutamicum for Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution. ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 46: 608-617.

Vinod, K. G., Imran, A.2000. '' Utilisation of bagsse fly ash (a sugar industry waste) fort he removal of copper and zinc from wastewater '' ***Seperation and Purification Technology***,18:131-140

Volesky, B. 1986. Biosorbent Materials Biotechnoi. Bioeng. Symp. 16; 121-126.

Volesky, B.1990. Biosorption and biosorbents. In: Volesky B, editor. Biosorption of Heavy Metals. 3–5, . Florida.

Volesky, B., Holan, R. Z., 1995. Biosorption of heavy metals. ***Biotechnol. prog.***11:235–250.

Vural, H. 1993. Toksik metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. Çevre dergisi, 8; 3-8.

Yahaya, Y.A., Mat Don, M., Bhatia, S. 2009. Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. ***Journal of Hazardous Materials,***Vol. 161;189–195

Yarsan, E., Bilgili, A., Türel, İ. 2000. Van Gölünde Toplanan Midye (Unio stevenianus Krynicki) Örneklerindeki Toksik metal Düzeyleri. ***Turkish Journol of Veterinary and Animal Science.*** 24; 93 – 96.

Yao, T. X., Wu, X., Chen, Y., Xiao, Y., Zhang, Y., Zhao, Li,F. 2015. Biosorption of Eu(III) and U(VI) on *Bacillus subtilis:* Macroscopic and modeling investigation***.Journal of Molecular Liquids.*** 219:32-38.

Yener, İ. 2011. Anoxybacilus sp. SO-B1 Bakterisi ile Modifiye edilmiş Amberlit-XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile Tayini, Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır. 50-57.

Yıldız, S., 2004. Konya ana tahliye kanalında toksik metal kirliliğinin ICP-AES tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-51.

Yıldız, A.,Genç, Ö., Bektaş, S. 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi yayınları(ikinci baskı) Ankara.

Yun-guo, L., Ting, L., Zhong-bing, H. E., Ting-ting LI., Hui W., Xin-jiang Hu, Yi-ming Guo and Yuan H.E.2013. Biosorption of copper(II) from aqueous solution by Bacillus subtilis cells immobilized into chitosan beads., Trans. Nonferrous ***Met. Soc.*** China 23;1804-1814.

Yüzbaşı, N., Sezgin, E. 2002. Süt ve Ürünlerindeki Metalik Kontaminantların Toksikolojik Etkileri, Gıda.27 :121-127.

Zhang, B., Fan, R., Bai, Z., Wang,S., Wang, L., Shi,J. 2012. Biosorption characteristics of *bacillus gibsonii*S-2 waste biomass for removal of lead (II) from aqueous solution. ***Environ Sci Pollut Res,***20:1367–1373.

Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H., Tavares, T. 2008. Biosorption of Cr(VI) by a *bacillus coagulans* biofilm supported on granularactivated carbon (GAC). ***Chemical Engineering Journal.*** 136;195–203.

Wang, J. L, Chen, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. ***Biotechnol Adv.*** 24;427–51.

www.shwebook.com.Erişim tarihi:10.08.2016.

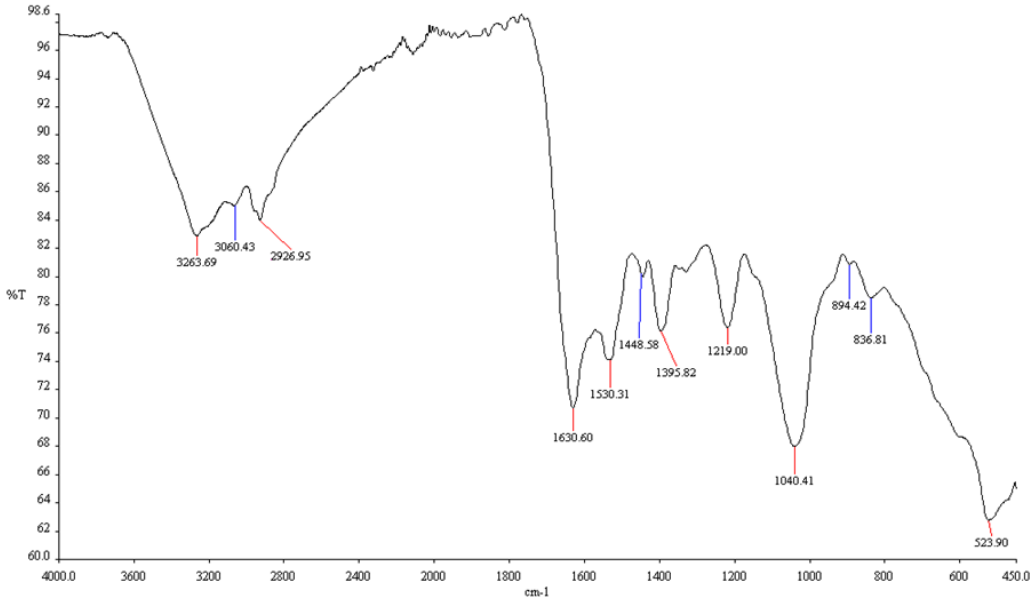
www.aski.gov.tr. Erişim tarihi:10.02.2017.

Williams, G. P., Gnanadesigan, M. and Ravikumar, S. 2013. Biosorption and Bio-Kinetic Properties of Solar Saltern Halobacterial Strains for Managing Zn(II), As(III), ve Cd(II) Metals. ***Geomicrobiology Journal,*** 30(6) :497-500.

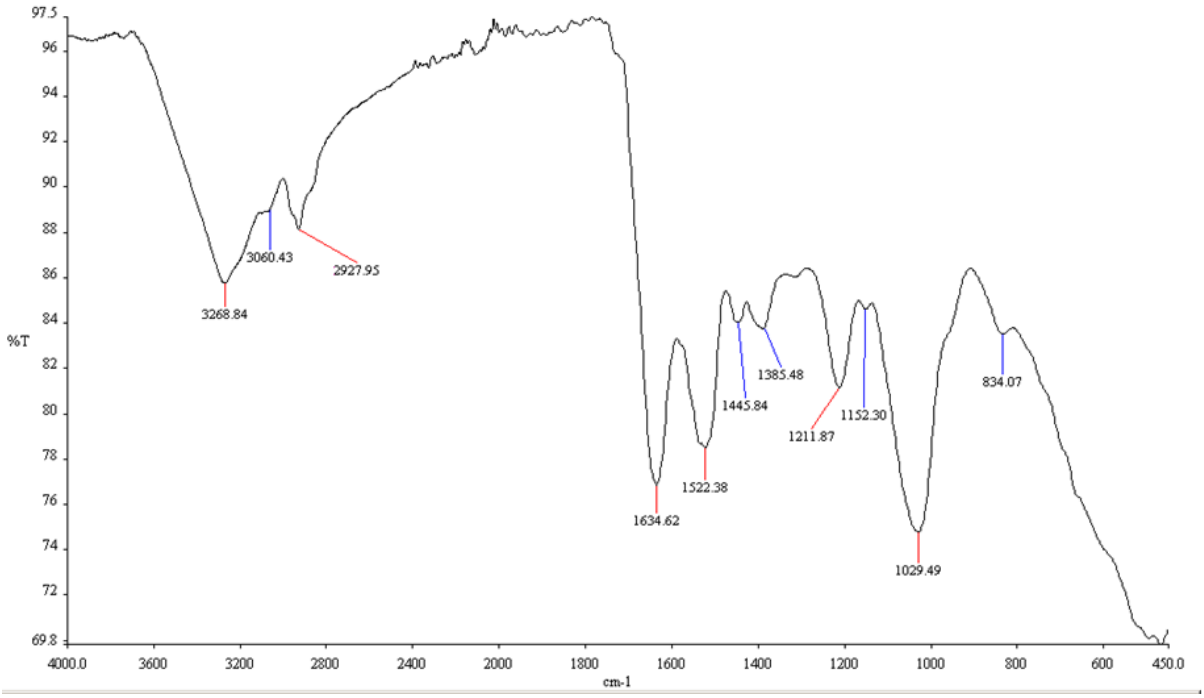
Xiao-ming, Li., De-xiang, L., Xue-qin, X, Qi, Y., Guang-ming, Z, W., Zheng., L, Guo, Z. 2008. Kinetic studies for the biosorption of lead and copper ions by Penicillium simplicissimum immobilized within loofa sponge. ***Journal of Hazardous Materials,*** 159;610–615.

Xıng, W. N. , Kım., H. H., Guo, S. H., Wang. S., and Hagare, P. 2008. Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. ***Bioresource Technology,*** 99: 8674–8678.

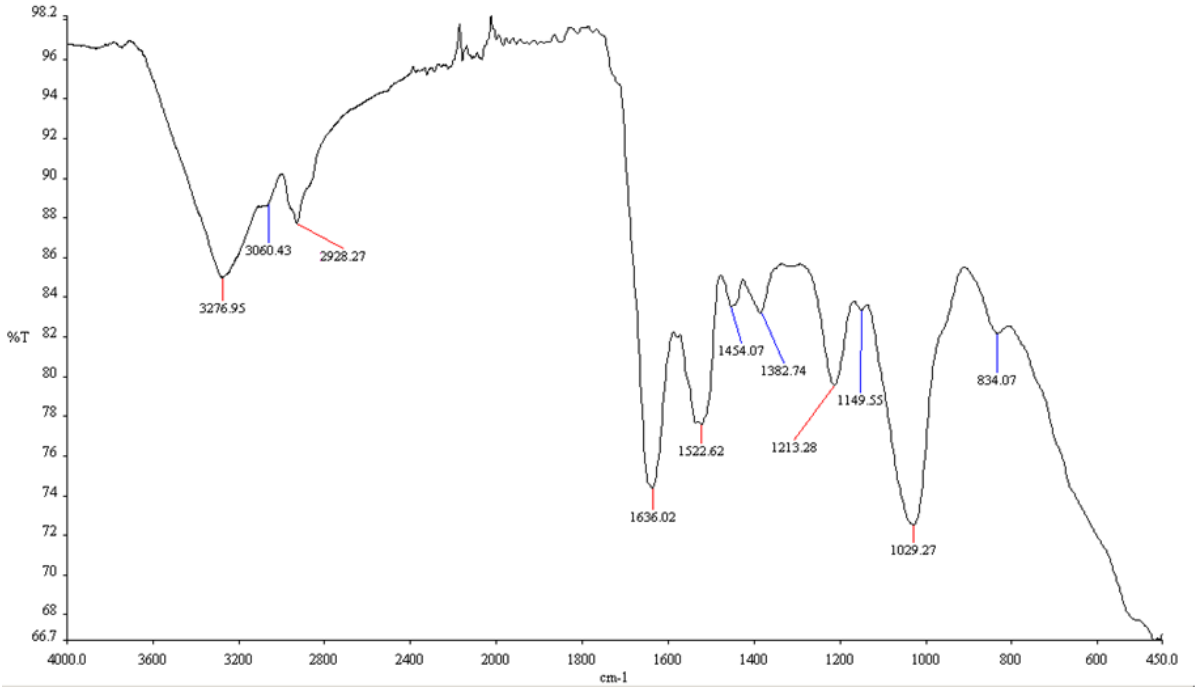
EKLER



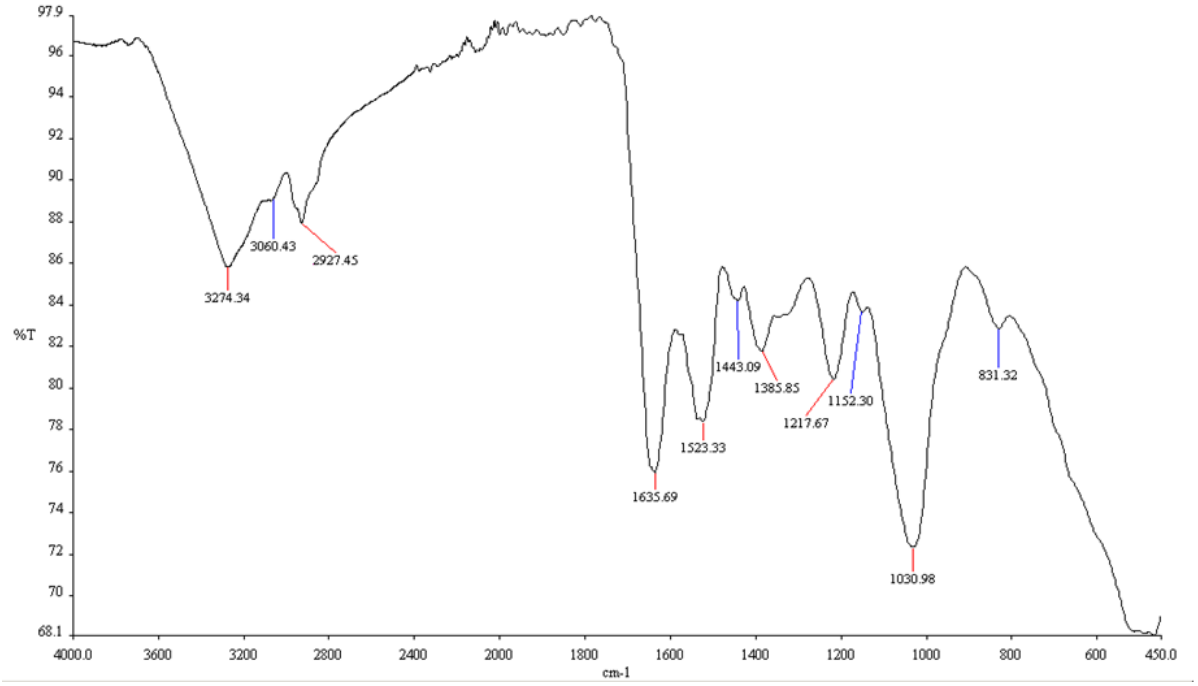
Ek 1.B1 biyosorbentine ait (saf)FTIR spektrumu.



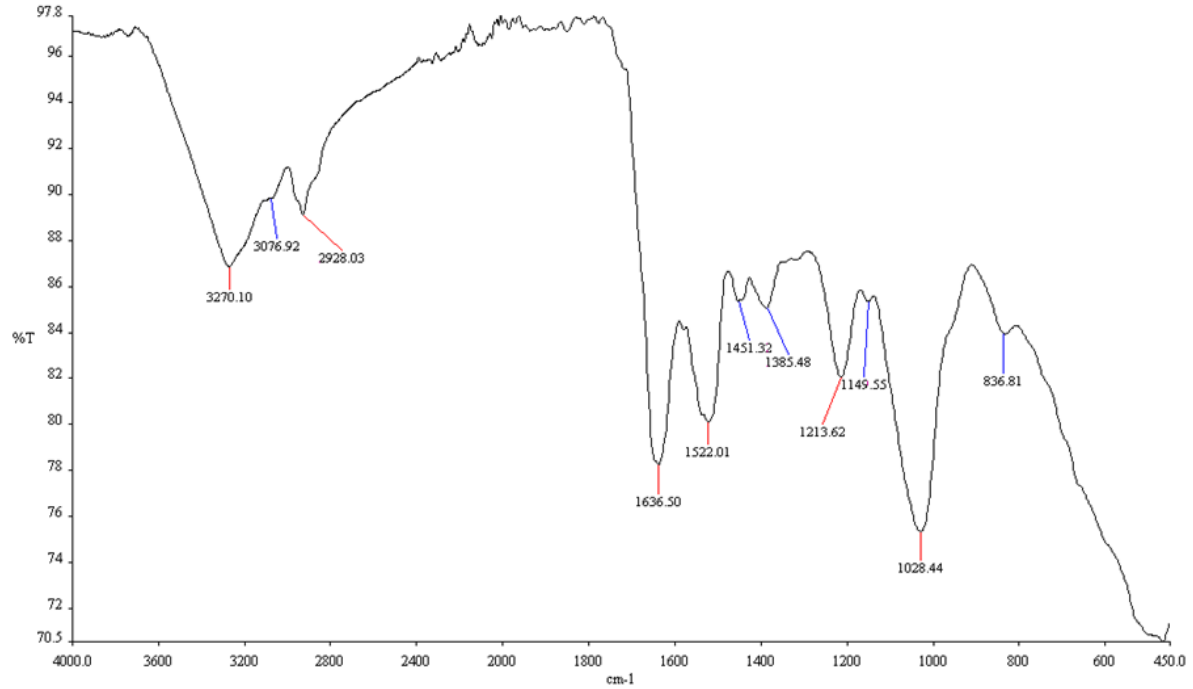
Ek 2.B1 biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



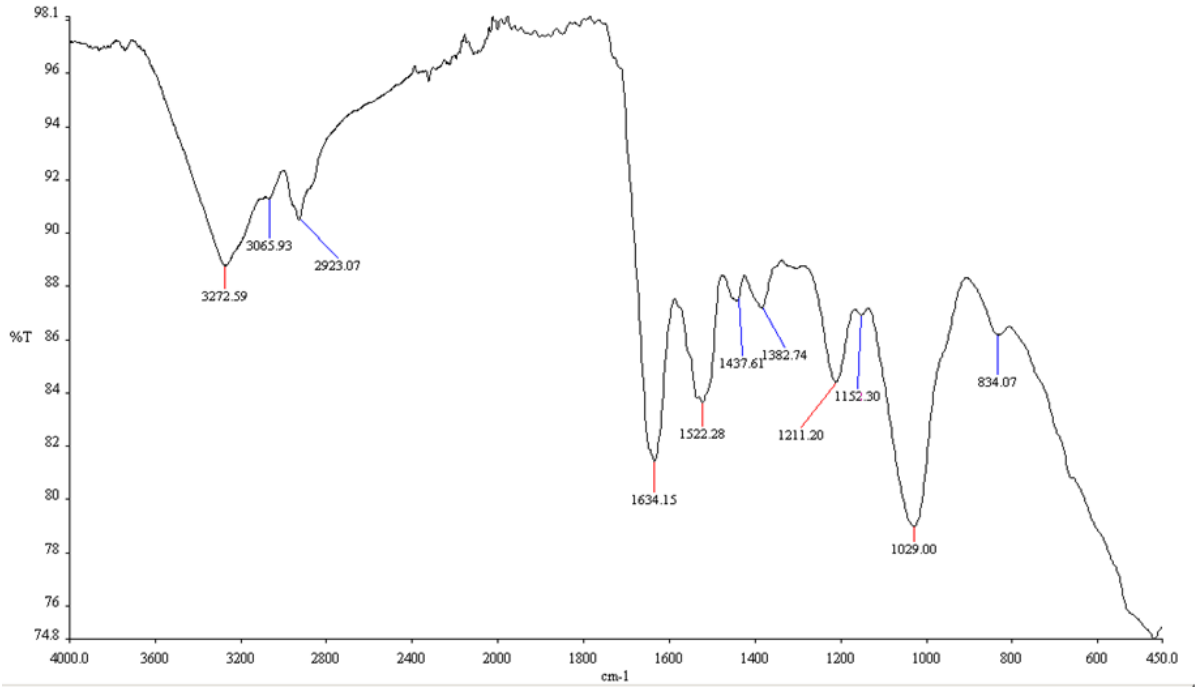
Ek 3.B1 biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



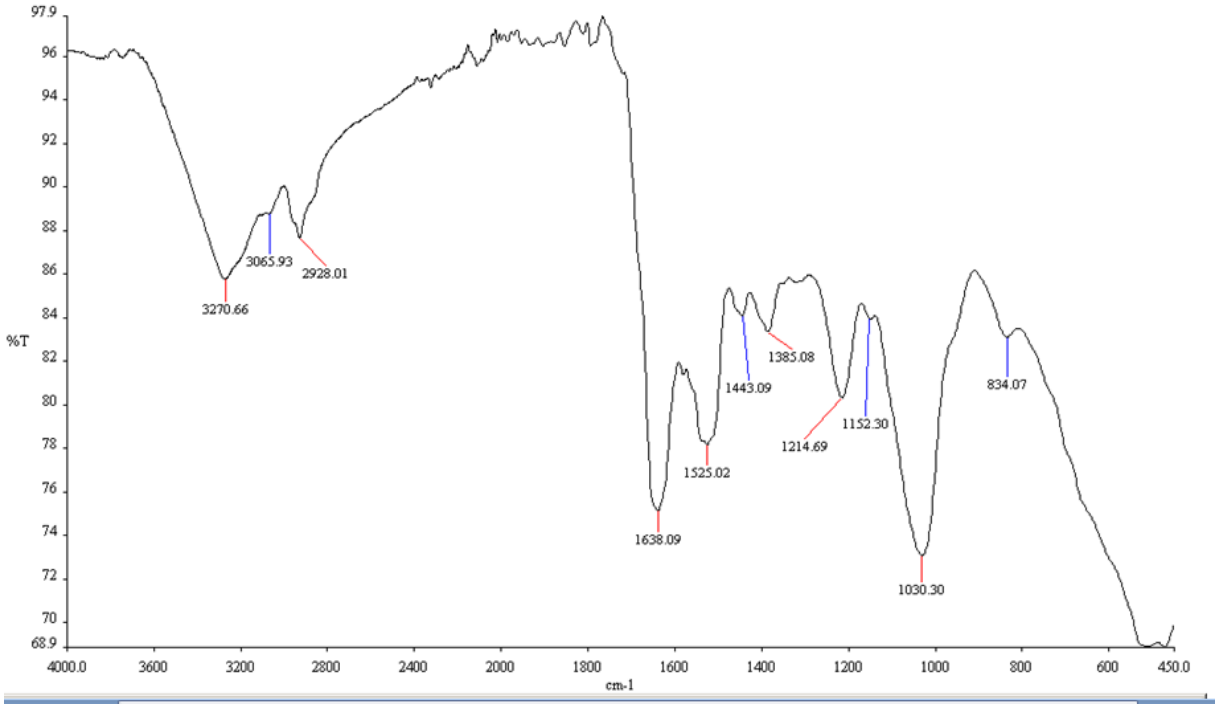
Ek 4. B1 biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



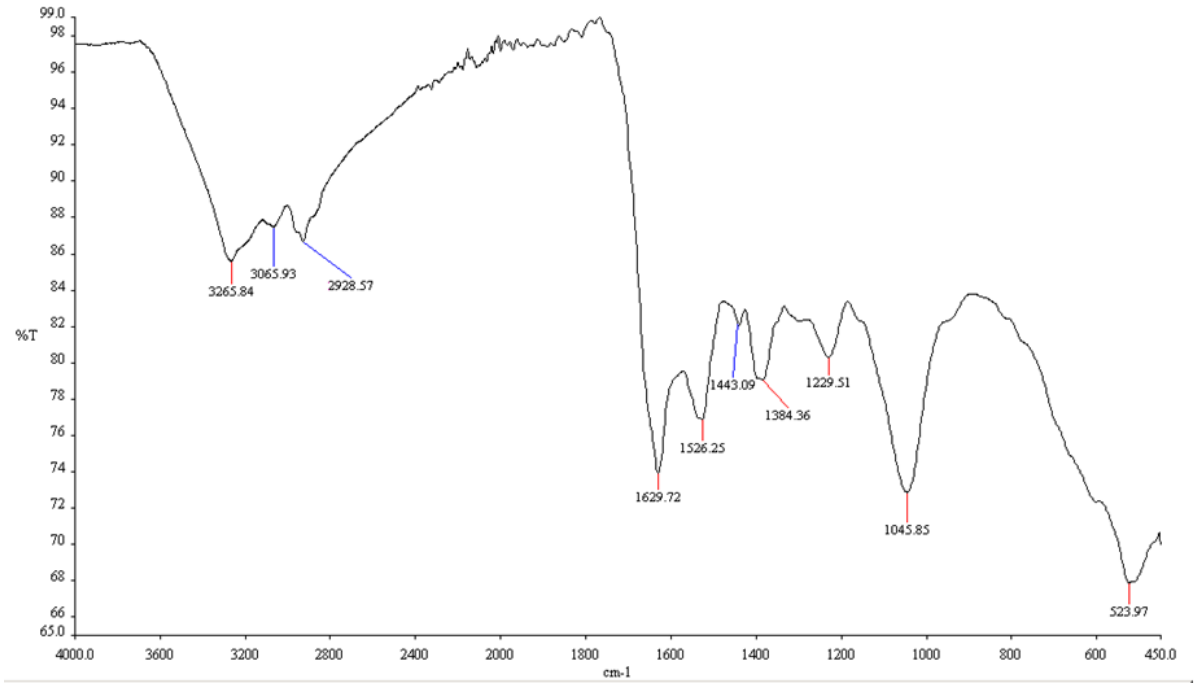
Ek 5.B1 biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



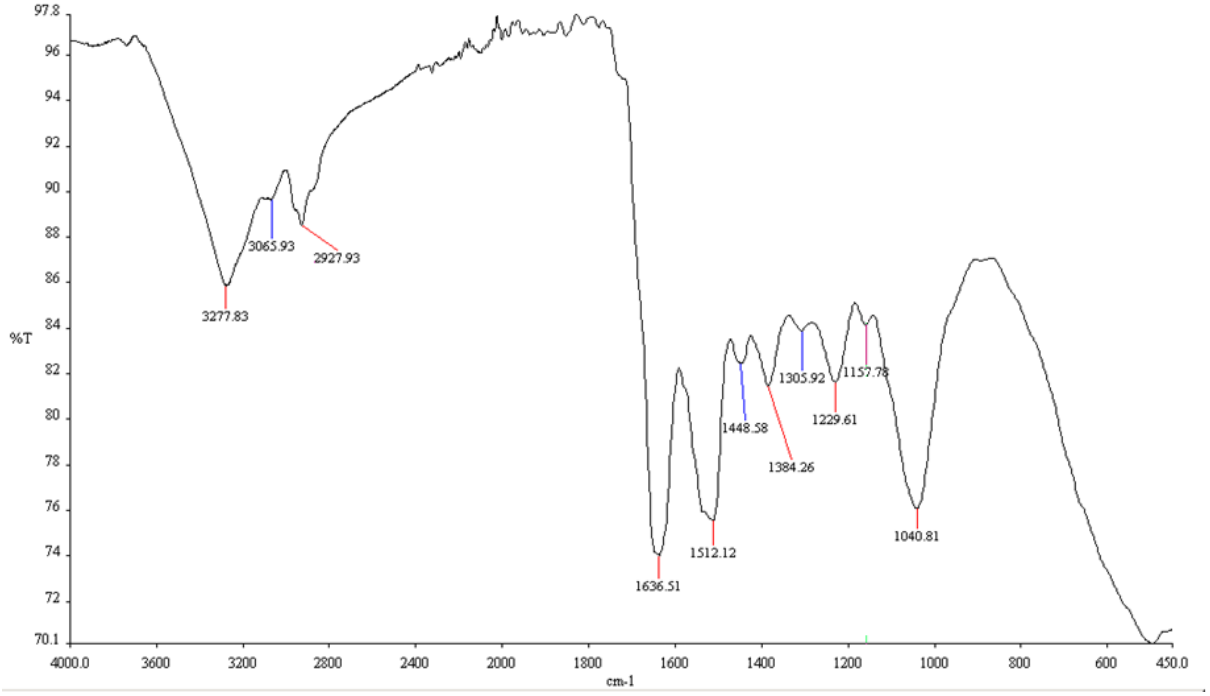
Ek 6.B1 biyosorbenti ile Pb(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



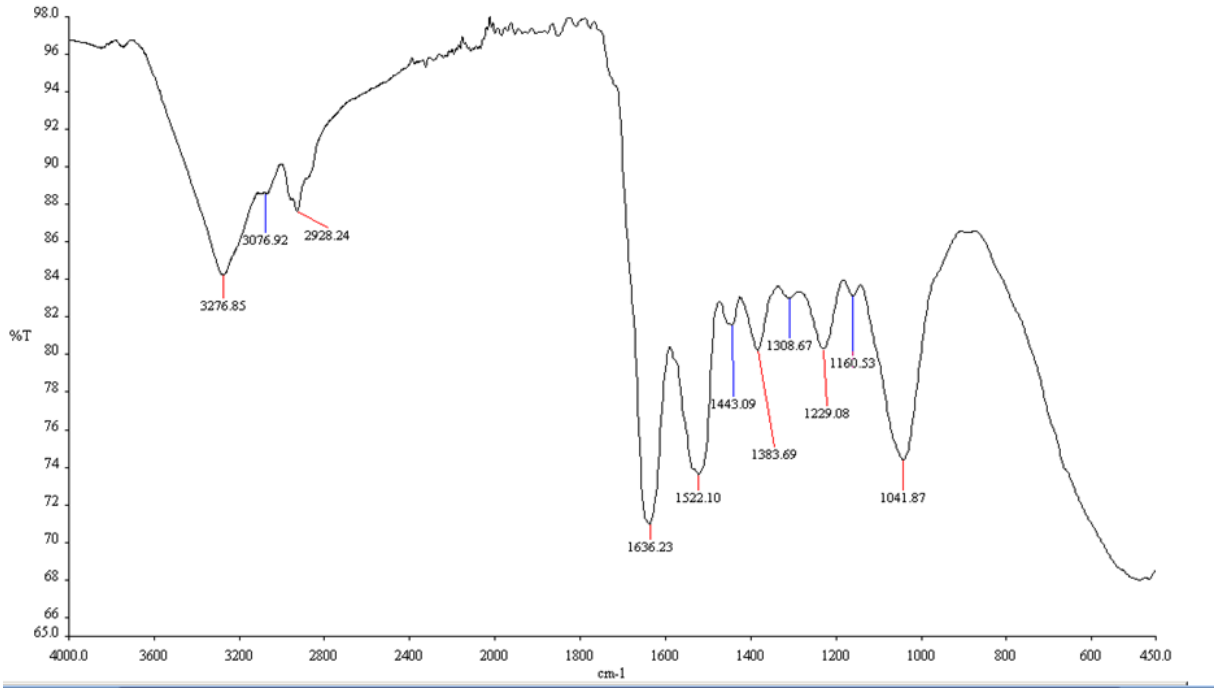
Ek 7.B1 biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



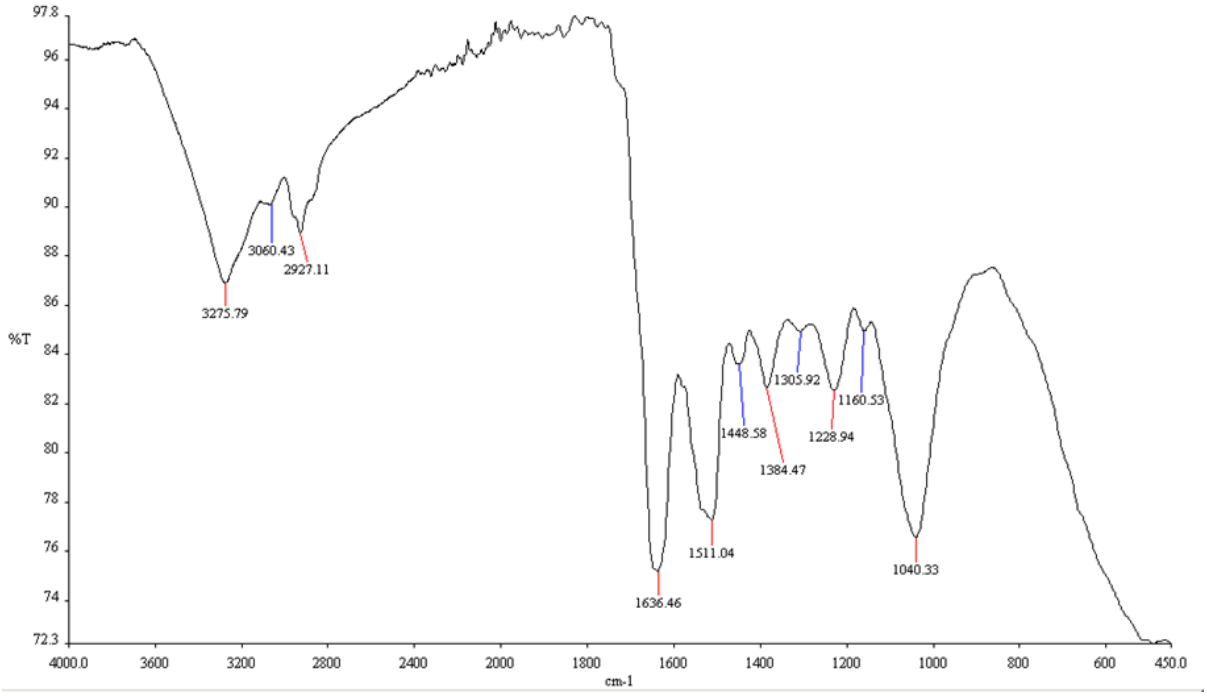
Ek 8. Fl biyosorbentine ait FTIR spektrumu.



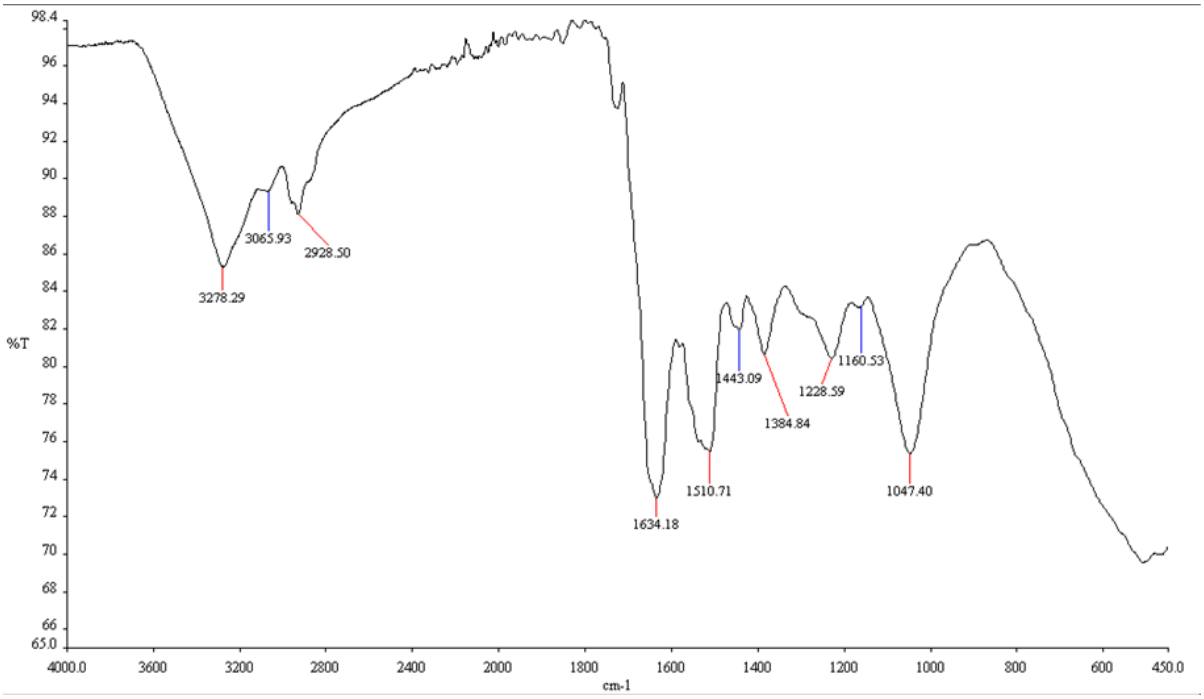
Ek 9.F1 biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



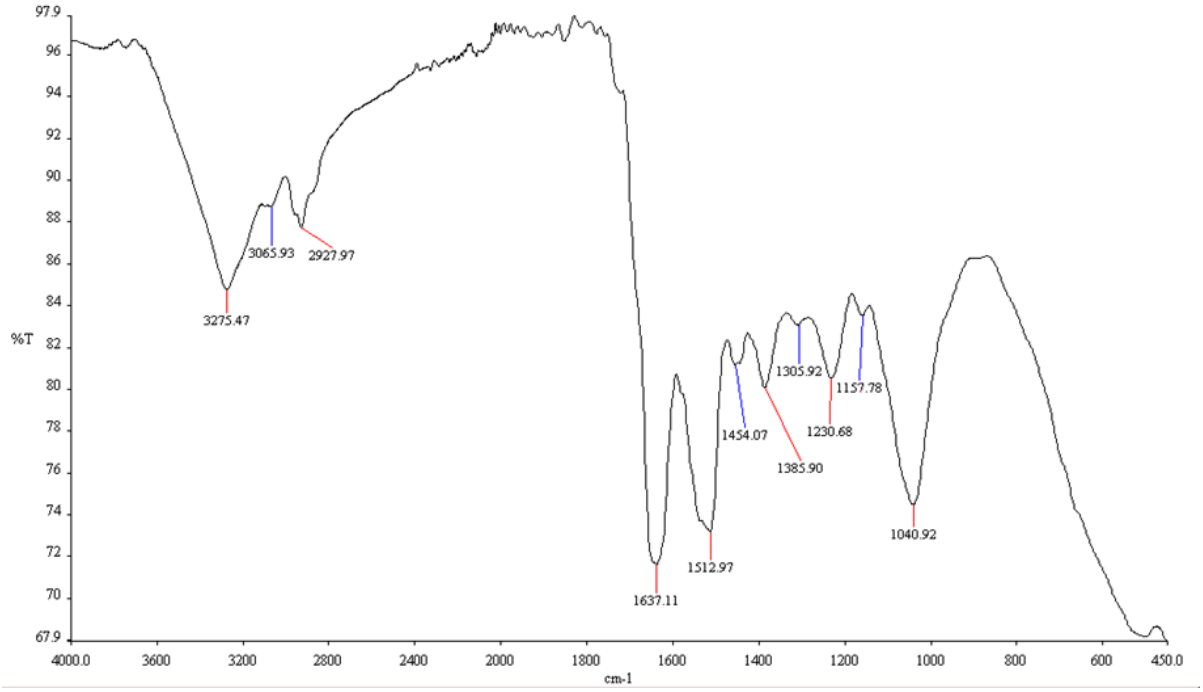
Ek 10.F1 biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



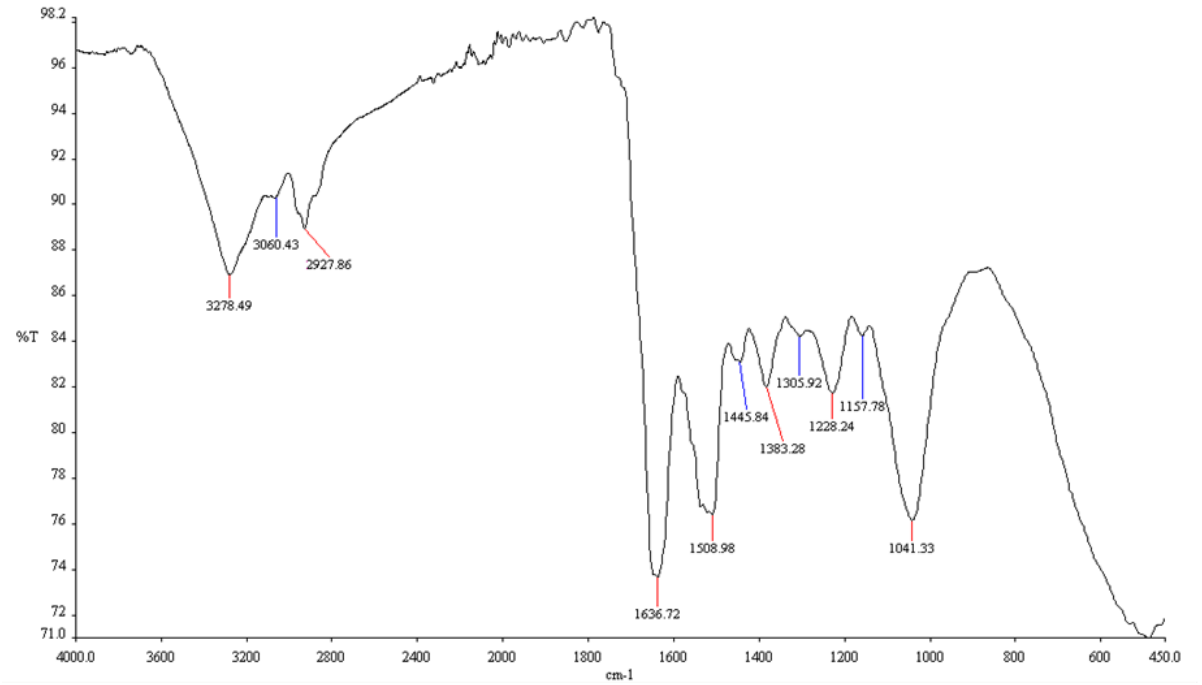
Ek 11.F1 biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



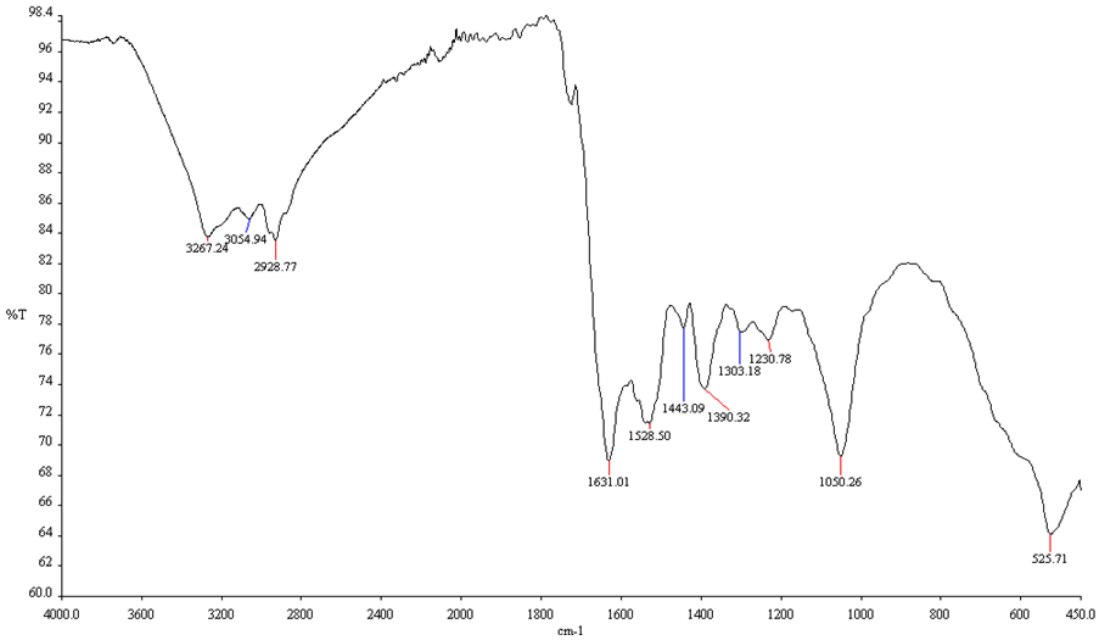
Ek 12.F1 biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



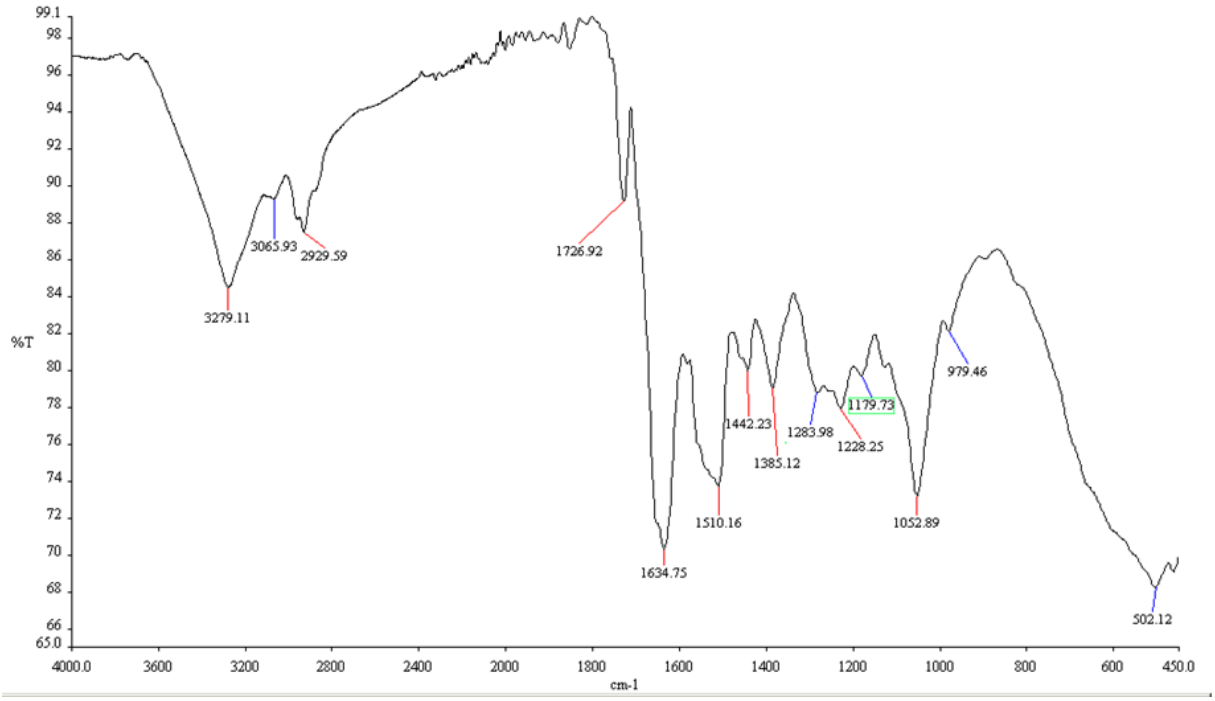
Ek 13.F1 biyosorbenti ile Pb(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



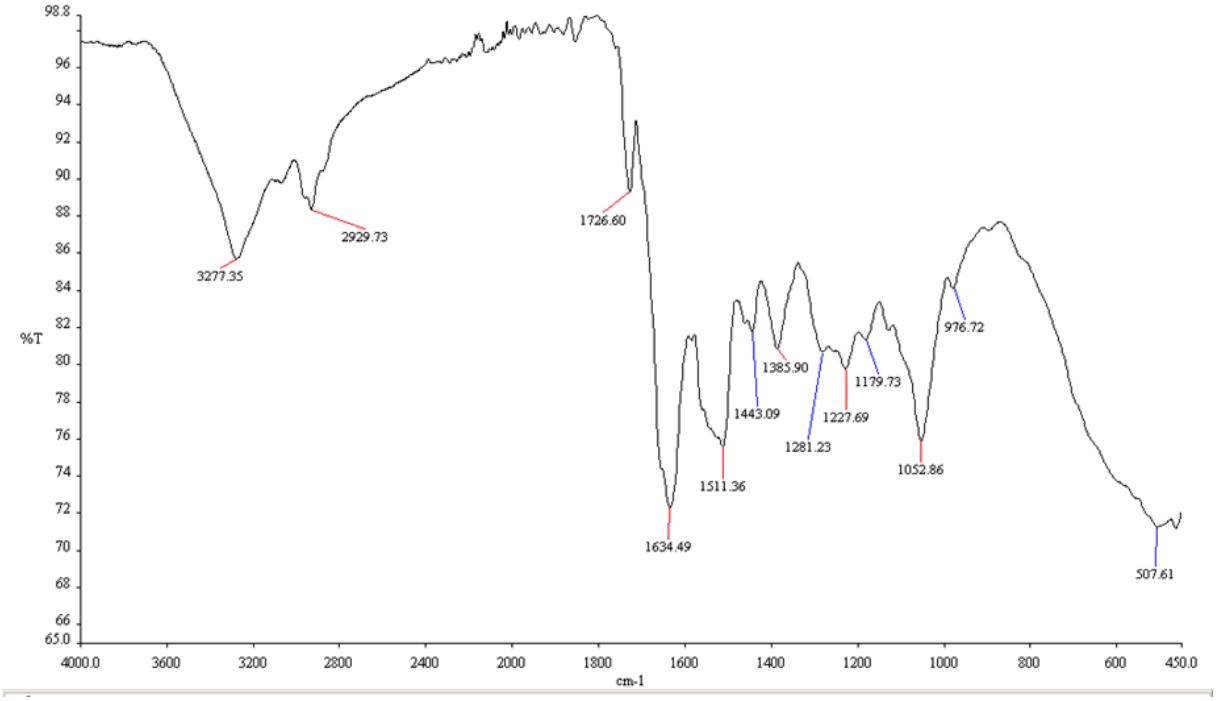
Ek 14.F1 biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



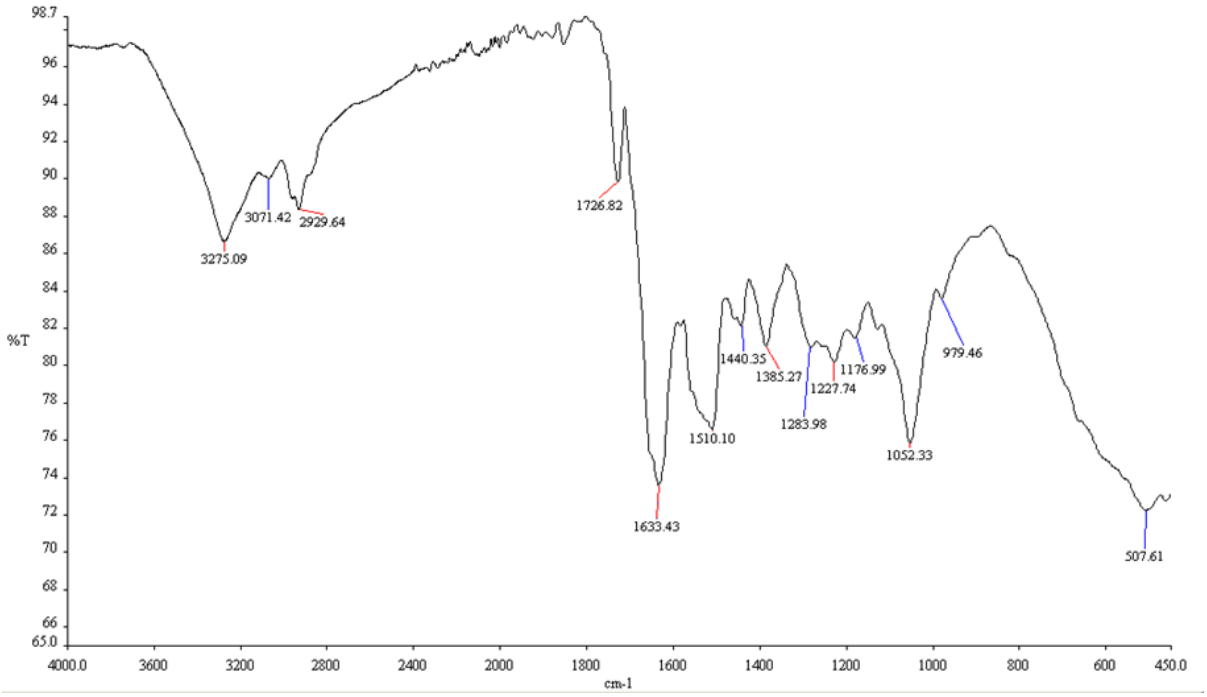
Ek 15. Fs biyosorbentine ait (saf) FTIR spektrumu.



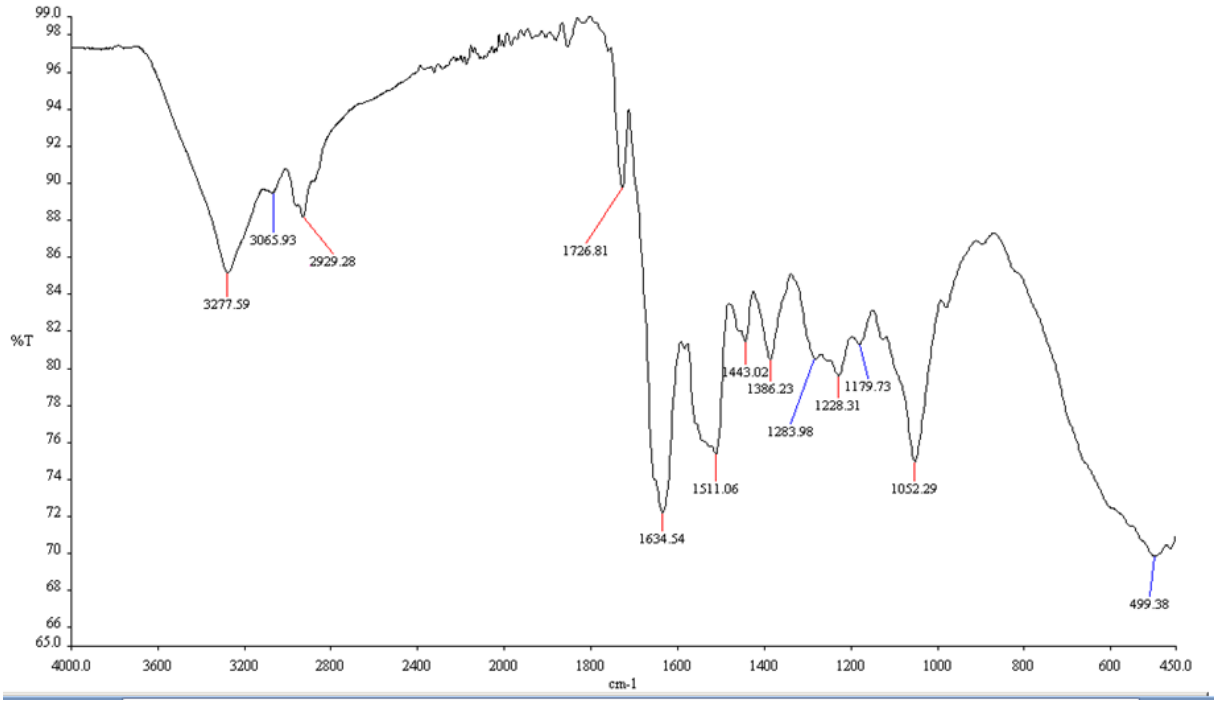
Ek 16. Fs biyosorbenti ile Cd(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



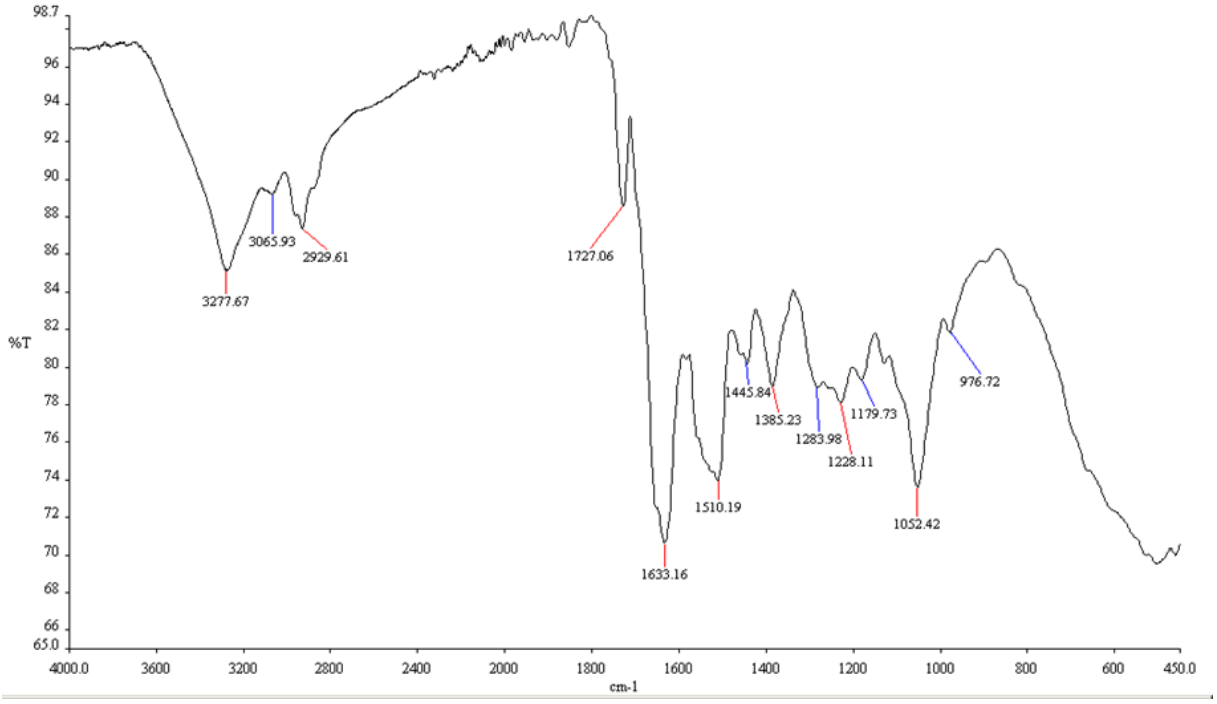
Ek 17. Fs biyosorbenti ile Cu(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



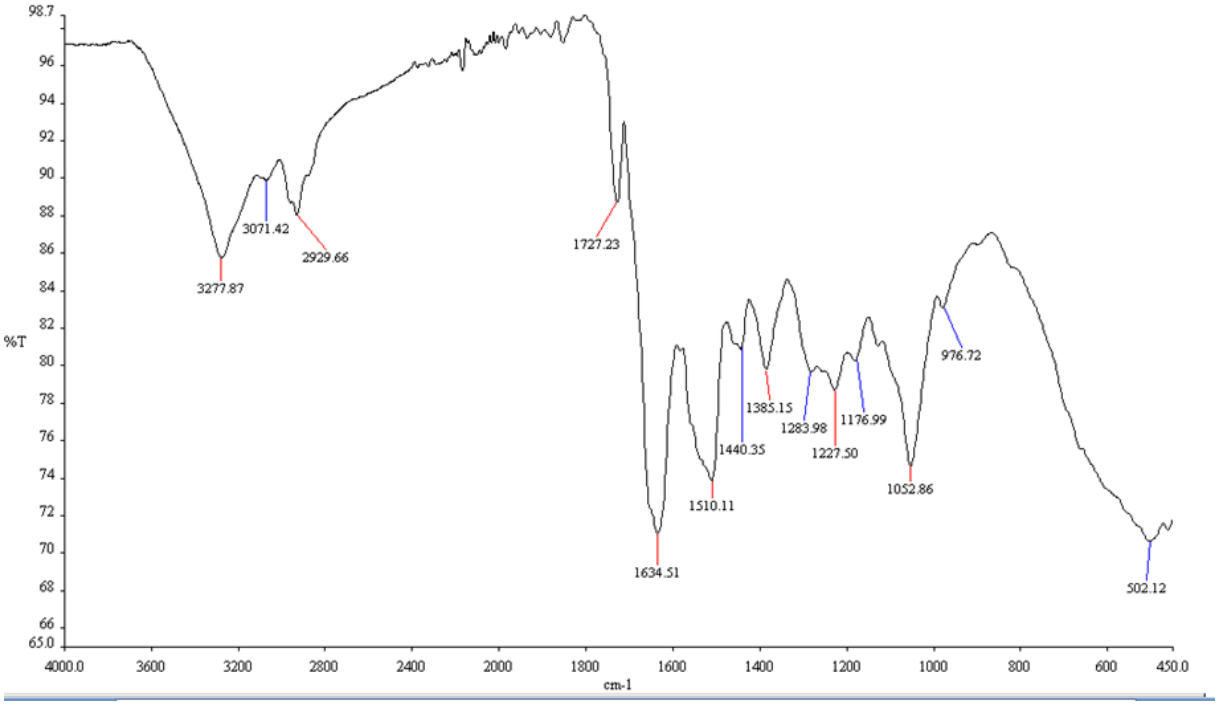
Ek 18. Fs biyosorbenti ile Fe(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



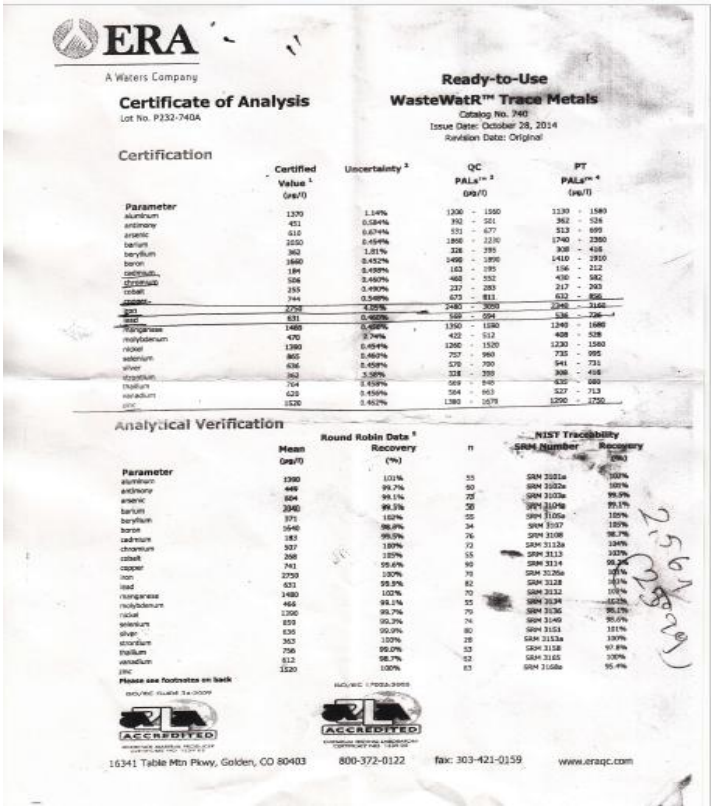
Ek 19. Fs biyosorbenti ile Ni(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



Ek 20. Fs biyosorbenti ile Pb(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



Ek 21. Fs biyosorbenti ile Zn(II)'nin adsorpsiyonundan sonra alınan FTIR spektrumu.



ERA

A Waters Company

Certificate of Analysis

Lot No. P232-740A

Ready-to-Use

WasteWatR™ Trace Metals

Catalog No. 740

Issue Date: October 28, 2014

Revision Date: Original

Certification

Parameter	Certified Value [1] (ng/l)	Uncertainty [2]	QC PALs™ [3] (ng/l)	PT PALs™ [4] (ng/l)
aluminum	1370	1.14%	1200 - 1560	1130 - 1580
antimony	451	0.584%	392 - 501	362 - 526
arsenic	610	0.674%	531 - 677	513 - 699
barium	2050	0.454%	1898 - 2230	1740 - 2360
beryllium	362	1.81%	326 - 395	308 - 416
boron	1660	0.452%	1498 - 1830	1410 - 1910
cadmium	184	0.498%	163 - 195	156 - 212
chromium	504	0.460%	468 - 552	430 - 582
cobalt	255	0.490%	237 - 283	217 - 293
copper	744	0.548%	673 - 811	632 - 856
iron	2750	4.05%	2480 - 3050	2340 - 3160
lead	631	0.460%	569 - 694	536 - 726
manganese	1480	0.498%	1350 - 1580	1240 - 1680
molybdenum	470	2.74%	422 - 512	408 - 528
nickel	1390	0.454%	1260 - 1520	1230 - 1580
selenium	865	0.460%	757 - 960	735 - 995
silver	636	0.458%	570 - 700	541 - 731
strontium	362	3.58%	328 - 399	308 - 416
thallium	764	1.458%	569 - 940	630 - 889
vanadium	620	0.456%	564 - 863	527 - 713
zinc	1520	0.462%	1380 - 1679	1290 - 1750

Analytical Verification

Parameter	Mean (ng/l)	Round Robin Data [5] Recovery (%)	n	NIST Traceability SRM Number	Recovery (%)
aluminum	1390	101%	55	SRM 3101a	100%
antimony	449	99.7%	50	SRM 3102a	101%
arsenic	604	99.1%	72	SRM 3103a	99.9%
barium	2040	99.5%	58	SRM 3104a	99.1%
beryllium	371	102%	55	SRM 3105a	105%
boron	1640	98.8%	34	SRM 3107	105%
cadmium	183	99.5%	76	SRM 3108	98.7%
chromium	507	100%	72	SRM 3112a	104%
cobalt	268	105%	55	SRM 3113	103%
copper	741	99.6%	80	SRM 3114	99.3%
iron	2759	100%	70	SRM 3126a	101%
lead	631	99.9%	82	SRM 3128	101%
manganese	1480	102%	70	SRM 3132	100%
molybdenum	466	99.1%	55	SRM 3134	102%
nickel	1390	99.7%	79	SRM 3136	99.1%
selenium	859	99.3%	74	SRM 3149	99.6%
silver	636	99.9%	80	SRM 3151	101%
strontium	363	100%	28	SRM 3153a	100%
thallium	756	99.0%	53	SRM 3158	97.8%
vanadium	612	98.7%	62	SRM 3165	100%
zinc	1520	100%	83	SRM 3168a	99.4%

Please see footnotes on back

ISO/IEC 17025:2005

ACCREDITED

ISO/IEC 17043:2010

ACCREDITED

16341 Table Mtn Pkwy, Golden, CO 80403 800-372-0122 fax: 303-421-0159 www.eraqc.com

Ek 22. Sertifikalı atık su (CRM) verileri.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet Fırat BARAN

Doğum Yeri : Diyarbakır/Hani

Doğum Tarihi : 01.01.1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise Namık Kemal Lisesi Diyarbakır – 2002

Lisans Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Haziran-2009

Yüksek Lisans Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D., Haziran-2013

Doktora Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D., Şubat-2017

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Mehmet Fırat BARAN
ÖĞRENCİ NO	13803507
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2016-2017
YARIYIL	Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	Sularda Bazı Toksik Metallerin Biyosorbsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	281
BENZERLİK ORANI	%12
RAPORLAMA TARİHİ	02/03/ 2017

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 281 sayfalık kısmına ilişkin, 02/03/ 2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından 'Turnitin' adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 12'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Mehmet Fırat BARAN

(İmza)	(İmza)
03/03/ 2017	03/03/ 2017
Doç. Dr. Mehmet Zahir DÜZ	Prof. Dr. Ömer YAVUZ
Tez Danışmanı	**Anabilim Dalı Başkanı**