

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

150172

**BAKIR (II) VE KURŞUN (II) İKİLİ İYON
KARIŞIMLARINI İÇEREN ATIKSULARIN *P. putida* İLE
SEÇİMLİ BİYOSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

150172

Mehtap TANYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2004

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR (II) VE KURŞUN (II) İKİLİ İYON KARIŞIMLARINI İÇEREN
ATIKSULARIN *P. putida* İLE SEÇİMLİ BİYOSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

Mehtap TANYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, ... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Arzu Y. DURSUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.08.2006 tarih ve 2006/32 - 4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın yürütücülüğünü üstlenen ve çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU' ya teşekkür ederim. Ayrıca çalışmamın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi (FÜBAP) çalışanlarına teşekkür ederim.

Mehtap TANYOL



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IV
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
EKLER LİSTESİ.....	XI
SİMGELER.....	XII
ÖZET.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Atıksular	3
2.1.1. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Kaynakları ve Arıtılması.....	6
2.1.1.1. Bakır (II) İyonu Kirliliği İçeren Atıksular.....	7
2.1.1.3. Kurşun (II) İyonu Kirliliği İçeren Atıksular.....	8
2.1.2. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Mikroorganizmaların Kullanılması.....	9
2.2. Mikroorganizmalar.....	13
2.2.1. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları ve Gelişme Koşulları	14
2.2.2. Bakteriler.....	15
2.2.2.1 <i>Pseudomonas putida</i>	16
2.3. Adsorpsiyon	16
2.3.1. Genel	16
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	17
2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	17
2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	17
2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.3.2.1. Langmuir Modeli.....	18
2.3.2.2. Freundlich Modeli	19
2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
2.3.3.1. pH.....	20
2.3.3.2. Sıcaklık.....	20
2.3.3.3. Adsorplayıcının Özellikleri	20
2.3.3.4. Adsorplanan Madde İle Çözücü Özellikleri	20
2.3.3.5. Polarite	21

2.3.4. Metal İyonlarının Mikroorganizmalarla Adsorpsiyonu (Biyosorpsiyon).....	21
3.MATERYAL VE METOD	24
3. 1. Genel	24
3. 2. <i>P. putida</i> ' nın Üretilmesi.....	24
3.3. Mikroorganizma Çözeltilisinin Hazırlanması	25
3.4. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	25
3.5. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kapta Metallsiz Ortamda Üretilip Kurutulmuş <i>P. putida</i> İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	25
3.6. Analiz Yöntemleri	26
3.6.1. Metal İyon Derişiminin Tayini.....	26
4. DENEYSEL BULGULAR	26
4.1. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kapta <i>P. putida</i> ' ya Metal Adsorpsiyonu	26
4.1.1. Kurşun (II) Adsorpsiyonu	26
4.1.1.1. Başlangıç pH' sının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH' larında Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi.....	26
4.1.1.2. Sıcaklığın Etkisi Ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi	29
4.1.1.3. Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişiminin Etkisi	31
4.1.1.4. Mikroorganizma Derişiminin Etkisi.....	31
4.1.1.5. Kurşun (II) İçin Termodinamik Hesaplamalar	32
4.1.2. Bakır (II) Adsorpsiyonu	34
4.1.2.1. Başlangıç pH' sının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH' larında Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi.....	34
4.1.2.2. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi	37
4.1.2.3. Başlangıç Bakır (II) İyon Derişiminin Etkisi	39
4.1.2.4. Mikroorganizma Derişiminin Etkisi.....	39
4.1.1.5. Bakır (II) İçin Termodinamik Hesaplamalar	40
4.2. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kapta <i>P. putida</i> ' ya Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren İkili Metal İyonlarının Birlikte Adsorpsiyonu	41
4.2.1. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermilerinin Elde Edilmesi	41
4.2.2. Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişiminin Etkisi	45
4.2.3. Eşit Derişimlerde Bakır (II) ve Kurşun (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamı İçin Termodinamik Hesaplamalar	47
4.3. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Tekli ve İkili Bileşenlerinin <i>P. Putida</i> ' ya Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması	49

4.3.1. Kesikli Düzendeki Karıştırılabilir Tepkime Kabında Metallsiz Ortamda Üretilip İnaktif Hale Getirilen <i>P. putida</i> ' ya Metal Adsorpsiyonu	49
4.3.1.1. Kurşun (II) ve Bakır (II) iyonlarının Tekli Adsorpsiyonu.....	49
4.3.1.2. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Birlikte Adsorpsiyonu.....	53
5. SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67
EKLER.....	68



ŞEKİLLER LİSTESİ

savfa

Şekil 4.1. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Başlangıç pH' sının İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi	28
Şekil 4.2. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi	28
Şekil 4.3. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	29
Şekil 4.4. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Sıcaklığın İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	30
Şekil 4.5. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	30
Şekil 4.6. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	31
Şekil 4.7. Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızı Üzerine Etkisi.....	32
Şekil 4.8. <i>P. putida</i> Derişimi Değişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	33
Şekil 4.9. Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin lnK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	34
Şekil 4.10. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Başlangıç pH' sının İlk Adsorpsiyon Hızına.....	35
Şekil 4.11. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	36
Şekil 4.12. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	36
Şekil 4.13. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Sıcaklığın İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	37

Şekil 4.14. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	38
Şekil 4.15. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	38
Şekil 4.16. Başlangıç Bakır (II) İyon Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızı Üzerine Etkisi.....	39
Şekil 4.17. <i>P. putida</i> Derişimi Değişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	40
Şekil 4.18. Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin InK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	41
Şekil 4.19. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi.....	42
Şekil 4.20. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının <i>P. Putida</i> ' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi.....	42
Şekil 4.21. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil 4.22. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil 4.23. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	44
Şekil 4.24. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	45
Şekil 4.25. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Başlangıç	

Adsorpsiyon Hızlarının Başlangıç Kurşun (II) Derişimleri İle Değişimi.....	46
Şekil 4.26. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Başlangıç Kurşun (II) Derişimleri İle Değişimi.....	46
Şekil 4.27. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamında Kurşun (II) İçin Adsorpsiyonu İçin $\ln K$ Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	48
Şekil 4.28. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamında Bakır (II) İçin Adsorpsiyonu İçin $\ln K$ Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	48
Şekil 4.29. Başlangıç pH' sının ilk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	50
Şekil 4.30. Sıcaklığın ilk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	50
Şekil 4.31. Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	51
Şekil 4.32. Mikroorganizma Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	52
Şekil 4.33. Optimum Koşullarda Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	52
Şekil 4.34. Optimum Koşullarda Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	53
Şekil 4.35. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının <i>P. Putida</i> ' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi.....	54
Şekil 4.36. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi.....	55
Şekil 4.37. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	55
Şekil 4.38. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının <i>P putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	56

Şekil 5.1. Kurşun (II) İyonlarının Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Adsoplanan Kurşun (II) İyon Derişiminin Zamanla Değişimi.....	60
Şekil 5.2. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını Birlikte İçeren Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Adsoplanan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişiminin Zamanla Değişimi.....	60
Şekil E1.1. Kurşun (II) İyon Tayini İçin Kullanılan Çalışma Doğrusu.....	68
Şekil E4.1. Kurşun (II) İçin Optimum Şartlarda Elde edilen Langmuir İzotermi.....	71
Şekil E5.1. Kurşun (II) İçin Optimum Şartlarda Elde Edilen Freundlich İzotermi.....	72



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. İçme Suyu Standartları.....	4
Tablo 2.2. Ağır Metal İyonlarının İçme Suyunda Bulunabilme Limitleri.....	5
Tablo 2.3. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları.....	6
Tablo 2.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Bazı Mikroorganizmalar ve Adsorpladıkları Metaller.....	24
Tablo 3.1. <i>P. putida</i> 'nın Üretiminde Kullanılan Sıvı Besiyerinin Bileşimi.....	25
Tablo 4.1. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	29
Tablo 4.2. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	29
Tablo 4.3. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	31
Tablo 4.4. Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	31
Tablo 4.5. Çeşitli Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinliği.....	32
Tablo 4.6. Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler.....	35
Tablo 4.7. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	36
Tablo 4.8. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	37
Tablo 4.9. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> 'ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	38

Tablo 4.10. Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	39
Tablo 4.11. Çeşitli Başlangıç Bakır (II) İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinliği.....	39
Tablo 4.12. Farklı Sıcaklıklarda Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler.....	41
Tablo 4.13. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Kurşun (II) için Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	44
Tablo 4.14. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Kurşun (II) için Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	44
Tablo 4.15. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Bakır (II) için Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	45
Tablo 4.16. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Bakır (II) için Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	45
Tablo 4.17. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonları İçeren Ortamda Çeşitli Başlangıç Metal İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinlik Değerleri.....	47
Tablo 4.18. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler.....	48
Tablo 4.19. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Farklı Sıcaklıklarda Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler.....	49
Tablo 4.20. Çeşitli Başlangıç Metal İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan	

Metal İyonu Değişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması.....	51
Tablo 4.21. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izotermlerinden Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	53
Tablo 4.22. Eşit Değişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izoterminden Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri.....	56
Tablo 5.1. Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Elde Edilen Adsorpsiyon Hızı Denge ve Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması.....	59
Tablo 5.2. Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Eşit Değişimlerde Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarını Birlikte İçeren Ortamda Bu Metallerin <i>P. putida</i> ' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Elde Edilen Adsorpsiyon Hızı Denge ve Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması.....	59

EKLER LİSTESİ

- EK-1** Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin Tayini
- EK-2** Metal Adsorpsiyon Hızının Bulunması
- EK-3** Mikroorganizma Metal Alma Etkinlik Katsayısının Hesaplanması
- EK-4** Langmuir İzoterminin Hesabı
- EK-5** Freundlich İzoterminin Hesabı



SİMGELER

- b : Enerji ile ilgili adsorbanın adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren sabit (l/mg)
- C_{den} : Adsorpsiyon yüzeyindeki metal iyonu derişimi ile dengede olan çözelti metal iyonu derişimi (mg/L)
- C_o : Başlangıç metal iyonu derişimi, (mg/L)
- C_{xmax} : Adsorplayıcı yüzey üzerinde maksimum adsorplanan metal iyonu derişimi (mg/L)
- K : Termodinamik denge sabiti
- K_f : Adsorpsiyon kapasitesi
- KH : Karıştırma hızı (rpm = devir/dakika)
- n : Adsorpsiyon şiddeti
- q_{den} : Çözeltideki metal iyonu derişimi ile dengede olan mikroorganizma yüzeyindeki metal iyonu miktarı (mg Metal/g-k mo.)
- Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- q_{max} : Mikroorganizma yüzeyi üzerinde adsorplanmış maksimum metal iyon derişimi (mg Metal/g k mo.)
- rad : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg Metal/g mo.)
- R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
- t : Zaman (dakika)
- T : Sıcaklık ($^{\circ}C$, K)
- $Y_{q_{max}}$: Mikroorganizmanın metal adsorplama etkinlik katsayısı (l/g mo)
- X_o : Mikroorganizma derişimi (g/L)
- ΔH^o : Entalpi değışimi (kJ/mol)
- ΔG^o : Serbest enerji değışimi (kJ/mol)
- ΔS^o : Entropi değışimi (J/mol K)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIR (II) VE KURŞUN (II) İKİLİ İYON KARIŞIMLARINI İÇEREN ATIKSULARIN *P. putida* İLE SEÇİMLİ BİYOSORPSİYONUN İNCELENMESİ

Mehtap TANYOL

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2004, Sayfa : 67

Bu çalışmada, kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida* ile tekli ve ikili karışımlarının adsorpsiyonu kesikli karıştırılmalı bir kapta araştırılmıştır. Her iki metal iyonu için de optimum başlangıç pH' sı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin etkisi belirlenmiştir. Ayrıca iki metalin eşit derişimlerde birlikte bulundukları durumda, ortamın pH' sı 5,5' e ayarlanarak adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Tek metal iyonunun bulunduğu ortamda optimum pH hem kurşun (II) hem de bakır (II) için 5,5 olarak bulunmuştur. Metallerin hem tekli hem de ikili adsorpsiyonunda optimum sıcaklıklar kurşun (II) için 25 °C ve bakır (II) için 30°C olarak bulunmuştur. Tek metal iyonunun adsorpsiyonunda, *P. putida*' nın kurşun (II)' yi adsorplama hızının, bakır (II)' den daha iyi olduğu bulunmuştur. Bu metallerin ikili karışımlarında adsorplanan toplam metal miktarı tek bir metal iyonunun adsorpsiyonu ile karşılaştırıldığında azalmıştır. Bu azalma kurşun (II) için daha fazla olmuştur. Metallerin tekli ve ikili adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve bu izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Entalpi (ΔH°), serbest enerji (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değışimi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu hesaplar çalışılan sıcaklıklarda; kurşun (II) için adsorpsiyon prosesinin ekzotermik, bakır (II) için ise endotermik olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, *P. putida*, kurşun (II), bakır (II), izoterm, termodinamik parametreler

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF SIMULTANEOUS BIOSORPTION OF COPPER (II) AND LEAD (II) IONS FROM BINARY MIXTURES IN WASTEWATERS BY *P. putida*

Mehtap TANYOL

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

2004, Page: 67

In this study, the adsorption of single and binary mixtures of lead (II) and copper (II) ions by *P. putida* has been investigated in a batch stirred reactor. Optimum initial pH, temperature, initial metal ion concentration and microorganism concentration has been determined for both metal ions. In addition, in case of that it has been existed together equal concentration of two metals, it has been investigated effect of temperature on adsorption by adjusted to 5,5 of pH value.

In case of that it was existed single metal ion, optimum pH of both lead (II) and copper (II) was found 5,5. In the adsorption of both single and binary metal ions, optimum temperatures were found as 25 °C and 30 °C for lead (II) and copper (II) ions, respectively. In adsorption of single metal ion, it was found that adsorption rate of lead (II) by *P. putida* was better than that of copper (II). The total amount of metal adsorped in the binary mixture of these metals was decreased in comparison with adsorption of single metal ion. This reduce was more than for lead (II). For adsorption of single and binary metal ions, adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich was developed and adsorption constants of Langmuir and Freundlich was found from these isotherms. The thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH°), free energy (ΔG°) and entropy (ΔS°) changes were calculated. These calculations were indicated that adsorption processes were exothermic for lead (II) and endothermic for copper (II) at studied temperatures.

Keywords: Adsorption, *P. putida*, lead (II), copper (II), isotherm, thermodynamic parameters.

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen ve gelişmekte olan ülkelerde hayat seviyesinin süratle yükselmesi nedeniyle her çeşit ihtiyaç malzemesinin üretimi geniş bir endüstriyel faaliyet ile mümkün olmaktadır. Bu olay doğal kaynakların önemli bir şekilde kullanılmasını sürekli kılmakta ve endüstriyel faaliyetler zorunlu olarak atık oluşumuna yol açmaktadır. Son yıllardaki en önemli çevre kirliliği ise sularda görülmektedir.

Kirleticiler su ortamındaki özelliklere göre bozunmayan kirleticiler, bozunabilen kirleticiler ve kalıcı kirleticiler olarak üç gruba ayrılır. Bozunmayan kirleticiler kimyasal ve biyolojik bozunmaya uğramadıkları için zamanla değişmezler; su kaynağında sadece seyrelme gösterirler. Bozunabilen kirleticiler organik atıklar ve mikroorganizma içeren atıklardır. Organik atıklar biyolojik olarak parçalanarak daha basit maddelere veya kararlı inorganik maddeler şekline dönüşürler. Civa, kadmiyum, kurşun, arsenik gibi ağır metaller ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddeler kalıcı kirleticilerdir. Bunlar biyolojik birikime neden olurlar.

Metal kirleticilerin çoğu sularda birikir. Sularda birikme, çözünme şeklinde olabileceği gibi çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme kentsel, endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak bir metal bileşiği, bir başka bileşiğine dönüşür ve böylece metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir. Bütün bunlara ilave olarak metalik kirlenmeler; konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenirler. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri yanında (konsantrasyon azalması) zararlı yönleri de vardır. Çünkü hiç kirlenmemiş temiz bölgeler böylece kirlenmiş olur.

Ağır metaller önemli fakat tehlikeli maddelerdir. Çevrede ağır metallerle ilişkili olan spesifik problem onların besin zincirinde birikimi ve doğadaki devamlılığıdır. Son zamanlarda mevcut delillerden; bakır, kadmiyum, kurşun, civa, uranyum, berilyum vs. gibi ağır metallerin insan sağlığına ve diğer canlılara zararlı olduğu anlaşılmıştır. Bazı araştırmacıların, ağır metal kirlenmesini, bulunduğumuz en ciddi çevre problemi olarak değerlendirmelerindeki sebep açıktır. Bu elementlerin çoğu; insanın hiç haberi olmadan gizlice vücuda girerek (su, gıda zinciri vb. yolu ile) vücutta nispeten uzun zaman kalır ve ciddi hastalıklara yol açarlar.

Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle, ağır metaller endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlar besin zincirine girmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonunun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atıksudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atıksuların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturabilir. Bu amaçla atıksulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında mikroorganizmaların kullanımı mümkündür.

Bu çalışmada, kesikli düzendeki karıştırmalı tepkime kabında bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının tekli ve ikili metal karışımlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonu incelenmiştir. *P. putida* ile tek bir metalin birikimi üzerine başlangıç pH' sı, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi ve mikroorganizma derişiminin etkisi belirlenmiştir. Bu metallerin ikili karışımlarının bulunduğu durumda ise her bir metal iyonu için belirlenen optimum pH' da sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Metallerin tekli ve ikili bulundukları adsorpsiyon ortamları için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve bu izotermilerden Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda bulunan termodinamik denge sabitleri kullanılarak her bir metalin tekli ve ikili bulundukları adsorpsiyon prosesleri için termodinamik değerler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) hesaplanmıştır.

Bu proje FÜBAP (809 No' lu) tarafından desteklenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atıksular

Hızlı sanayileşme, nüfustaki hızlı artış ve kentleşme, yetersiz alt yapı ile sanayi kuruluşlarının pek çoğunda arıtım tesisinin bulunmaması çevre kirliliğini oluşturmaktadır (Kılıçarslan ve diğ.; 1998). Özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atıksuları, kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynaklar haline gelmiştir (Özer ve diğ., 1997). Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar suları ile yüzeysel sulara ulaştırıldığı gibi yağmur ve kar suları ile topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yeraltı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yeraltı suları da çeşitli toksik metaller ihtiva edebilir (Gündüz ve diğ., 1998).

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen, biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Özer ve diğ., 1997a).

Atıksulardaki kirleticilerin çeşitliliği ve derişimi su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atıksular olmak üzere iki tür atıksu kaynağı vardır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular BOI₅ değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etkin mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Özer ve diğ.; 1997a). Kirliliğe sebep olan; krom, kurşun, nikel, bakır, demir, çinko, arsenik, civa, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır (Kılıçarslan ve diğ., 1998).

Suların kullanımı için fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bilinmesi ve kullanımında her bir kullanım alanı için bu özelliklerin belli sınırları aşmaması gerekir. TSE 266' ya göre içme suyu standartları Tablo 2.1' de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. İçme Suyu Standartları (TSE 266).

M A D D E İ S M İ	Müsaade Edilen Değer	Maksimum Değer
1. İçilebilirlik Özelliğine Etki Yapan Maddeler		
Renk, birim	5,0	50,0
Bulanıklık, birim	5,0	25,0
PH	7,0-8,5	6,5-9,2
Koku ve Tad	Kokusuz	Kokusuz
Buharlaşıma Kalıntısı, mg/L	500,0	1.500,0
Demir (Fe ⁺²), mg/L	0,30	1,00
Mangan (Mn ⁺²), mg/L	0,10	0,50
Bakır (Cu ⁺²), mg/L	1,00	1,50
Çinko (Zn ⁺²), mg/L	5,0	15,0
Kalsiyum (Ca ⁺²), mg/L	75,0	200,0
Magnezyum (Mg ⁺²), mg/L	50,0	150,0
Sülfat (SO ₄ ⁻²), mg/L	200,0	400,0
Klorür (Cl ⁻), mg/L	200,0	600,0
Fenolik Maddeler, mg/L	0,10	0,500
Mg ⁺ Na ₂ SO ₄ , mg/L	500,0	1.000,0
Alkil benzen sülf., mg/L	0,50	1,00
2. Zehirli Maddeler		
Kurşun (Pb ^{+ 2}) mg/L	-	0,05
Selenyum (Se), mg/L	-	0,01
Arsenik (As), mg/L	-	0,05
Krom (Cr ^{+ 6}), mg/L	-	0,02
Siyanür (CN), mg/L	-	0,01
3. Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
Florür (F ⁻), mg/L	1,0	1,50
Nitrat (NO ₃ ⁻), mg/L	-	45,00
4. Kirlenmeyi Belirleyen Maddeler		
Toplam Organik Madde, mg/L	3,5	-
Nitrit (NO ₂ ⁻), mg/L	-	-
Amonyak (NH ₃), mg/L	-	-

Önemli bir çevre kirleticisi olan ağır metallerin içme suyunda hangi limitlerde bulunması gerektiği TSE 266' ya göre Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Ağır Metal İyonlarının İçme Suyunda Bulunabilme Limitleri (TSE 266).

Ağır Metaller	Tavsiye Edilen Miktar (mg/L)	Müsaade Edilebilecek Max. Miktar (mg/L)
Arsenik	-	0,05
Kadmiyum (II)	-	0,005
Krom (VI)	-	0,05
Bakır (II)	1,0	1,50
Kurşun (II)	-	0,05
Civa (II)	-	-
Selenyum	-	0,01
Gümüş	-	0,05
Çinko	5,0	15,00
Mangan	1,0	0,50
Demir	0,3	1,00
Siyanür	-	0,20

Ağır metal içeren atıksular işletmede uygulanan işletmelere, kullanılan malzemelere ve suya, işletmenin kapasitesine göre bileşiminde büyük farklılıklar gösterir. Ağır metal içeren atıksuların alıcı ortama verilmeden önce ağır metal içeriklerinin kullanım amacına göre, çeşitli ülkeler için belirlenmiş sınır değerlere azaltılması gerekir (Özer ve diğ., 2000).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' ne göre özellikle yerleşim birimlerine yakın ve metropolitan bölgelerde endüstriyel atıksuların evsel kanalizasyon sistemlerine verilmesi ve birleşik arıtım yapılması gerekmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği' ne göre atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları Tablo 2.3' de verilmiştir (TÇM, 1999).

Tablo 2.3. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları (TÇM,1999).

P A R A M E T R E L E R	Kanalizasyon Sistemleri Tam arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık, (°C)	40	40
PH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda Katı Madde, (mg/L)	500	350
Yağ ve Gres, (mg/L)	250	50
Katran ve Petrol Kökenli Yağlar, (mg/L)	50	10
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), (mg/L)	4.000	600
SO ₄ ⁼ (Sülfat), (mg/L)	1.000	1.000
Toplam Sülfür (S), (mg/L)	2	2
Fenol, (mg/L)	20	10
Serbest Klor, (mg/L)	5	5
Arsenik (As), (mg/L)	3	10
Toplam Siyanür (Toplam CN ⁻), (mg/L)	10	10
Toplam Kurşun (Pb), (mg/L)	3	3
Toplam Kadmiyum (Cd), (mg/L)	2	2
Toplam Krom (Cr), (mg/L)	5	5
Toplam Civa (Hg), (mg/L)	0,2	0,2
Toplam Bakır (Cu), (mg/L)	2	2
Toplam Nikel (Ni), (mg/L)	5	5
Toplam Çinko (Zn), (mg/L)	10	10
Toplam Kalay (Sn), (mg/L)	5	5
Toplam Gümüş (Ag), (mg/L)	5	5
Klorür (Cl), (mg/L)	10.000	-

2.1.1. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksuların Kaynakları ve Arıtılması

Ağır metallerin sebep olduğu çevre kirliliği tam manasıyla endüstriyel ve tarımsal proseslerle ilgilidir (Pagnanelli ve diğ., 2001). Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Demir, bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın ve uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılan maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Metal kirliliği içeren atıksu kaynaklarından ikincisi metal endüstrileridir. Demir-çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılır ve atıksularında farklı bileşimlerde bu metalleri bulundurlar. En çok kirlilik ve zehirlik potansiyeline sahip atıksu kaynağı ise çeşitli sanayi kuruluşlarının atıksularıdır (Özer ve diğ., 1995). Atıksularda ağır metal giderimi genellikle çöktürme, koagülasyon, redüksiyon, membran prosesler, iyon değişimi ve adsorpsiyonu içine alan fiziksel ve kimyasal prosesler ile yapılır (Pagnanelli ve diğ., 2001).

Atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde genellikle kimyasal çöktürme işlemi uygulanır. Kimyasal çöktürme ağır metallerin güç çözünen ortak tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metallerin büyük bir çoğunluğu için oluşabilen ortak tuzları; hidroksitler, sülfidler, fosfatlar ve karbonatlar formundadır. Sülfid çöktürmesi ekonomik nedenler ve çamurunun uzaklaştırmasındaki zorluklar ile çoğunlukla sınırlı bir kullanıma sahiptir. Bununla birlikte kompleks metaller söz konusu olduğunda verim açısından tercih edilebilmektedirler. Ağır metaller genellikle minimum çözünürlük sağlayan bir pH değerinde kireç veya kostik soda kullanılarak çoğunlukla çözünmez özellikte hidroksitler şeklinde çöktürülürler. Çöktürme işleminde minimum çözünürlük noktası metallere göre değişim gösterir. Örneğin, krom ve çinkonun çözünürlüğü sırasıyla 7,5 ve 10,2 pH değerlerinde minimumdur. Bu pH değerlerinin üzerinde çözünür metal konsantrasyonlarında önemli bir artış söz konusu olmaktadır. Kimyasal çöktürme ile ağır metallerin gideriminde karşılaşılabilen sorunlar arasında çökelmeyi sınırlandıran kompleks oluşumu ve çöktürülen metallerin kolloidal durumları etkili olmaktadır. Bazı metal iyonları için nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyon işlemleri ile yüksek verim sağlanamamaktır. Diğer taraftan kompleks oluşumu amonyak, flüorid veya siyanür ve amonyak varlığında söz konusu olmaktadır (Beyazıt ve Peker, 1998).

Çözünmüş ağır metal konsantrasyonları 100 mg/L'den daha düşük olan atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması geleneksel fiziksel-kimyasal işlemlerle (çökelme, iyon değiştirme, elektro-kimyasal arıtma, buharlaştırma yolu ile geri kazanma vb.) çok verimli olmadığı gibi aynı zamanda pahalıdır (İleri ve diğ., 1994).

2. 1. 1. 1. Bakır (II) İyonu Kirliliği İçeren Atıksular

Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, bakır-amonyum reyon fabrikaları, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları istenmeyen derişimlerde bakır (II) kirliliği içerir (Dönmez ve diğ., 1998). Metal temizleme ve kaplama banyo ve çalkalama atıksularında 120 mg/L' ye kadar bakır (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Bakır işleme endüstrisi atıksularındaki bakır (II) kirliliği 400 mg/L' ye kadar çıkmaktadır. Standartlara göre içme sularındaki maksimum bakır (II) derişimi 1,0-1,5 mg/L' yi, sulama sularında ise 0,2-5,0 mg/L' yi aşmamalıdır (Aksu ve diğ., 1993). Doğal sularda bulunan az miktardaki bakırın insana zararlı bir etkisi yoktur. Suda standartların üzerinde bakır bulunması tadında değışme yapar. Yetişkin bir insanda 100 mg' dan daha fazla bakır bulunur. Fazla miktarda bakır toksik etki yapar (Yalçın, 2002). Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribe neden olur (Aksu ve diğ., 1993).

Bakır (II) iyon kirliliğinin giderilmesinde, kullanılan yöntemler indirgeyerek çöktürme yada iyon değıştirme, buharlaştırarak geri kazanma ve elektrolizdir. Genellikle atıksudaki bakır konsantrasyonlarına bağılı olarak 1-1000 mg/L giriş seviyeleri için çöktürme, 10000 mg/L'den daha büyük bakır konsantrasyonları için ise elektrolitik geri kazanım prosesleri uygulanır. Aşırı sülfat varlığında bakır çamurunun oluşma oranını engelleyecek olan kalsiyum sülfatında çökmesi söz konusu olur. Bu durum saf çamur eldesi amacıyla daha pahalı NaOH gibi alkali kullanımını zorunlu kılabilir. Bakır (+2) oksit, pH 9,0 ve 10,3' de 0,001 mg/L'lik minimum çözünürlüğe sahiptir. Kireç nispeten ucuz olması bakımından NaOH' e tercih edilir. İyon değışimi özellikle seyreltik atıksularda çok yüksek seviyelerde bakır giderimi için oldukça uygun bir yöntemdir (Beyazıt ve Peker, 1998).

2.1.1.3. Kurşun (II) İyonu Kirliliği İçeren Atıksular

Kurşun doğada çok az miktarda fakat yaygın olarak bulunan bir metaldir. Ancak yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetro etil eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden, metal büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün önemli miktarlarda yayılmaktadır (Aksu ve diğ., 1993). Yani kurşun kirliliğinin en önemli kaynağı benzinin yanmasıyla meydana gelen atmosfer oluşuklu kurşundur. Bu durum bitki ve topraklarda yapılan kurşun ölçümleriyle gösterilmiştir (Saygıdeğer, 1995). Demirden sonra atmosferi en çok kirleten metal kurşundur (Gündüz, 1998). Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atıksularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atıksularında 5-66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetra etil kurşun

üreten fabrika atıksularında 125-150 mg/L organik, 65-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşun hava, su, toprak yoluyla solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemleri etkiler, özellikle havaya karışan kurşunun kandaki düzeyi arttırdığı bilinmektedir (Aksu ve diğ., 1993). İçme suyunda kurşun varlığı değişik ciddi sağlık problemlerine aşırı maruz olma durumlarında ölüme sebep olduğu bilinir (Niu ve diğ., 1993).

Kurşun, atıksulardan genellikle kimyasal çöktürme ile karbonat ya da hidroksitler formunda çöktürülür. Kurşun, aynı zamanda soda külleri kullanılarak karbonat formunda da verimli olarak giderilir. Son adım olarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilirse daha iyi sonuçlar alınabilmektedir. İyon değişimi ile organik ve inorganik kurşun, aktif karbon ve adsorpsiyon ile ise organik kurşun giderimi verimli olarak sağlanabilmektedir (Beyazıt ve Peker, 1998).

2.1.2. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Mikroorganizmaların Kullanılması

Kirletilmiş endüstriyel atıksulardan ağır metallerin geri kazanımı ve giderimi için biyolojik materyallerin kullanımı pahalı ve verimsiz olabilen alışlagelmiş teknolojilere potansiyel bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Valdman ve diğ., 2000). Suda yaşayan birçok mikroorganizma çözülmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri çevrelerinden bünyelerine alabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak atıksulardaki yararlı ve zararlı metal iyonlarının giderilmesinde ve geri kazanılmasında kullanılmaları mümkündür (Özer ve diğ., 1994).

Bu konudaki ilk çalışmalar mikroorganizmalarla radyoaktif kirleticilerin giderimi ile ilgilidir. İlk olarak Polikarpov (1966), radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olduğunu iddia etmiştir. Tezuka (1968), aktif çamur bakterisinin tersinir flokülasyonunun negatif yüklü hücre yüzeyleri ile çözeltideki Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iki değerlikli katyonlar arasında kurulan iyonik bağ köprülerinin bir sonucu olduğunu ileri sürmüştür. Bu konuda Chiu (1972), yaptığı çalışmalarda, uranyumu giderebilen fungal kültürü atıktan izole etmeyi başarmıştır (Tsezos Volesky, 1981).

Beveridge (1976), *Bacillus subtilis*' in saf hücre duvarının yüksek atom numaralı elementleri adsorpladığını ve daha sonra bu elementlerin geri kazanılabileceğini göstermiştir. Shumate ve diğ. (1978), *Saccharomyces cerevisiae*' nin uranyum adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık ve ortamda bulunan diğer anyon ve katyonların derişimlerinin etkisini incelemişlerdir. Prokaryotlar ve ökaryotların hücre duvarları temel yapı taşı olarak polisakkarit içerir. Tsezos ve Volesky (1981), uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değişik türde mikroorganizmalar kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini çıkarmış, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile karşılaştırmış ve

mikroorganizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip olduklarını göstermişlerdir (Tsezos ve Volesky, 1981).

Atıksulardan ağır metal iyonlarının mikroorganizmalarla giderimi üzerine dünyada ve ülkemizde yakın zamana kadar yapılan çalışmalar tek bileşenli metal iyonu çözeltilerinin arıtımına yöneliktir. Ancak çoğu endüstri atık suyunda ağır metal iyonlarının birden fazla çeşitte bulunduğu düşünülürse, metal iyonu kombinasyonlarının mikroorganizmalara adsorpsiyonunu çeşitli fizyolojik, biyokimyasal ve ekolojik proseslerin nasıl etkilediğini bilmek gerekmektedir.

Aksu vd., (1993), ağır metal iyonların iyi absorplama yeteneği gösteren yeşil alglerden *C. vulgaris*, bir bakteri türü olan *Z. ramigera* ve bir maya türü olan *S. cerevisiae*' ya, kurşun (II), krom (IV) ve bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon için optimum pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi bütün mikroorganizmalar ve metal iyonları için saptamışlardır. 25 °C' de her mikroorganizma için her bir metal iyonuna ait Freundlich izotermi elde edilmiş ve bu izotermi değerlendirilerek adsorpsiyon sabitlerini bulmuşlardır.

İleri ve diğ., (1993), serbest tutulmuş ölü *Rhizopus arrhizus*' u atıksudan bakırı uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Çalışma bakırın biyosorpsiyonunun hızlı bir olay olduğunu ve bu olayın büyük bir kısmının ilk 10 dakikada bittiğini göstermiştir. Ayrıca pH' nın ve giriş konsantrasyonlarının kritik faktörler olduğu görülmüştür.

Uslu ve diğ., (2003), ağır metal iyonlarını iyi adsorplama özelliği gösteren funguslardan *R. arrhizus*' a bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının adsorpsiyonunu sabit sıcaklıkta çalışan karıştırmalı kesikli reaktörde araştırmışlardır. Adsorpsiyon için optimum pH, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi bütün metal iyonları için belirlenmiştir. Bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) için optimum başlangıç pH' ları sırasıyla; 5,5, 4,5 ve 5,0 olarak bulunmuştur. Üç ağır metal içinde optimum sıcaklıklar 30 °C olarak bulunmuştur. Her bir metal iyonu için Freundlich izotermi elde edilmiş ve bu izotermin sabitleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan ölü *R. arrhizus*' un bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Çoklu metal iyonu karışımlarıyla ilgili çalışmalar Ting ve diğ. (1991), tarafından başlatılmış ve bu araştırmacılar, ışık varlığında ve yokluğunda *C. vulgaris* ile kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının metabolizmaya bağlı ve yarışmalı giderimini araştırmışlardır. Sürekli sabit ışık altında, hücrel metabolizma için temel bir element olan çinko (II) gideriminin kadmiyum (II) iyonları tarafından açıkça inhibe edildiğini gözlemişler; aynı deneysel koşullarda hücrel metabolizma için temel bir element olmayan kadmiyum (II) gideriminin ise çinko (II) varlığından etkilenmediğini belirtmişlerdir.

Uslu ve diğ., (1996a), *R. arrhizus*' un üreme hızı üzerine kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının tek tek ve birlikte etkisini araştırmışlardır. Başlangıç iyon derişimleri 25 mg/L

değerinde sabit tutularak zamanla *R. arrhizus*' un üreme hızının ve üremesi sırasında adsorplanan metal miktarının değişimi araştırılmıştır. Kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının birlikte bulunduğu ortamda üreyen *R. arrhizus*' un seçici olarak kurşun (II) iyonlarını kadmiyum (II) iyonlarından daha fazla adsorpladığı bulunmuştur. İki metal aynı ortamda bulunduğu zaman tek tek bulunmalarına göre üremeleri daha uzun sürede gerçekleşmiştir.

Uslu ve diğ., (1996b), kadmiyum (II) iyonlarının *R. arrhizus*' un üreme hızına etkisini ve adsorpsiyonunu kesikli bir tepkime kabında incelemişlerdir. Birçok mikroorganizma üremeleri sırasında çözünmüş ağır metal iyonlarını çevrelerinden bünyelerine alabilirler. 75 mg/L başlangıç kadmiyum (II) iyon derişimi değerinde zamanla mikroorganizma derişimi ortamda adsorplanmadan kalan kadmiyum (II) iyon derişimi ile ortamın kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinin değişimi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, zamanla *R. arrhizus*' un üremesinin ve adsorplanan kadmiyum miktarının arttığı, kimyasal oksijen ihtiyacının azaldığı görülmüştür.

Sağ ve diğ., (1997), *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*' e ikili metal karışımlarından Cr (VI), Fe (III) ve Cu (II)' nin birlikte adsorpsiyon prosesini araştırarak tek bileşenli sistemler ile karşılaştırmışlardır. Cr (VI) ve Fe (III) biyosorpsiyonu için optimum pH 2 olarak saptanmıştır, buna karşın Cu (II)' nin daha yüksek biyosorptif giderimi pH 4' de elde edilmiştir. Her iki mikroorganizma üzerinde Cr (VI)-Fe (III) ve Cr (VI)-Cu (II)' nin karşılıklı etkileşiminin antogonistik olduğu bulunmuştur.

Uslu ve diğ., (1998), atıksularda bulunan bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ile giderilmesini incelemişlerdir. Üreme ortamına eklenen bakır (II) iyon derişiminin *R. arrhizus*' un üremesi üzerine etkisi ve üremesi sırasında *R. arrhizus*' a adsorpsiyonu araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç bakır (II) iyon derişimi değerinde zamanla mikroorganizma derişimi ortamda adsorplanmadan kalan kadmiyum (II) iyon derişimi ile ortamın kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinin değişimi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, zamanla *R. arrhizus*' un üremesinin ve adsorplanan bakır (II) miktarının arttığı, kimyasal oksijen ihtiyacının azaldığı görülmüştür.

Sağ ve diğ., (1998a), Cu (II) ve Zn (II) iyonlarının, kesikli karıştırmalı reaktörde, *R. arrhizus*' a yarışmalı biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Optimum başlangıç pH'ı Cu (II) için 4,0 ve Zn (II) için 5,0 olarak saptanmıştır. İkili metal karışımlarında, Cu (II) iyonları *R. arrhizus* tarafından her iki pH değerinde de seçimli olarak adsorplanırken, mikroorganizmanın Zn (II) iyonlarını adsorplama ilgisinin zayıf olduğu saptanmıştır.

Pagnanelli vd., (2001), bakır ve kadmiyumun ikili metal sistemlerinde biyokütle seçiciliği üzerine pH' nın etkisini araştırmışlardır. Biyokütle olarak *Arthrobacter sp.* kullanılmıştır. Bakırın kadmiyuma göre tercihen biyosorplandığı görülmüştür. pH 4,0 ve 5,0' da

yapılan deneyler de biyokütle seçiciliğinin pH=4' e göre pH=5' de daha fazla olduğunu saptamışlardır.

Uslu ve diğ., (2003), *R. arrhizus*' un büyümesi üzerine Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının etkisi başlangıç pH' sı, sıcaklık, metal iyon konsantrasyonu ve başlangıç sakkaroz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Kontrol, Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) iyonları için optimum sıcaklıklar sırasıyla 30, 30, 25, 30 °C, optimum pH değerleri 5,0, 3,5, 4,0 ve 4,5 olarak bulunmuştur. biyokütle konsantrasyonu 30 mg/L' ye kadar artan başlangıç sakkaroz konsantrasyonları ile artmıştır ve artan metal konsantrasyonları ile de azalmıştır. *R. arrhizus*' un büyüme periyodu sonunda 50 mg/ L' lik başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarında adsorplanmış Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) miktarları sırasıyla; 8,7, 14,4 ve 11,2 mg/g hücre olarak bulunmuştur.

Nourbakhsh ve diğ., (2002), kesikli karıştırmalı sistemde *Bacillus sp.* kullanarak Cr (VI), Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının tekli ve birlikte biyosorpsiyonunu araştırmışlar ve bu metallerin tekli biyosorpsiyonunda optimum pH değerlerini sırasıyla 2,0, 5,0, 4,0 olarak bulmuşlardır. Bu metallerin karışımını içeren çözeltide tüm metallerin adsorplanan miktarı azalırken biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin %72' sinin kurşun tarafından kullanıldığı bulunmuştur.

Goyal ve diğ., (2003), Cr (VI) ve Fe (III) iyonlarının *S. equisimilis*, *S. cerevisiae* ve *A. niger*' e karşılaştırmalı adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Metal biriktirme yönünden mikroorganizmaların davranışı oldukça farklıdır. *A. niger*' in daha yüksek konsantrasyonlardaki krom iyonlarını gidermede diğer iki türden çok daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu metallerin ikili karışımlarını içeren çözeltide Cr (VI) iyonlarının artan konsantrasyonları Fe (III)' ün birikimine önemli bir inhibisyon yapmıştır.

Dursun ve diğ., (2003a), *A. niger*' in büyümesi ve biyoakümüülasyon özellikleri üzerine bakır (II), kurşun (II) ve krom (VI) iyonlarının etkisi başlangıç pH' sının ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Mikroorganizmanın büyümesi ve metal iyonu akümüülasyonu için optimum pH değerleri bakır (II), kurşun (II) ve krom (VI) iyonları için sırasıyla; 5,0, 4,5 ve 3,5 olarak bulunmuştur. tüm metal iyonu konsantrasyonlarında *A. niger*' in büyümesi inhibe olmasına rağmen 100 mg/L' lik başlangıç bakır (II) ve kurşun (II) konsantrasyonlarında sırasıyla; 15,6 ve 34,3 mg/g' lik özgül biriktirme kapasitesi göstermiştir. *A. niger*' in büyümesi krom (VI) iyonlarından daha fazla etkilenmiştir ve benzer inhibisyonlar daha düşük konsantrasyonlarda meydana geldiğinden 75 mg/L' lik başlangıç krom (VI) konsantrasyonunda tamamen inhibe olmuştur.

Dursun ve diğ., (2003b), *R. arrhizus* ve *A. niger*' in büyümesi üzerine Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının etkisi, başlangıç pH' sı ve başlangıç metal iyon derişiminin bir fonksiyonu olarak

araştırılmıştır. Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının maksimum biyoakümülasyonu için optimum pH değerleri sırasıyla; *R. arrhizus* için 2,5 ve 3,5, *A. niger* için 5,0 ve 3,0 olarak bulunmuştur. Her iki metal iyonu da mikroorganizmaların üremesini inhibe etmesine rağmen *R. arrhizus* ve *A. niger* 75 mg/L' lik başlangıç Cu (II) konsantrasyonunda sırasıyla maksimum 10,76 ve 9,53 mg/g' lik birikim göstermiştir. *R. arrhizus* tüm Cd (II) konsantrasyonlarında *A. niger*' e göre daha fazla dayanıklılık ve akümülasyon verimi göstermiştir. 50 mg/L' lik başlangıç Cd (II) iyon konsantrasyonunda *A. niger*' in büyümesi tamamen inhibe olmuştur.

Uslu ve diğ., (2003), *R. arrhizus*' un büyümesi ve biyoakümülasyon özellikleri üzerine kadmiyum (II) , kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının etkisini; başlangıç pH' sı, sıcaklık ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Metal iyonlarının biyoakümülasyonu ve mikrobiyal büyüme için optimum sıcaklıklar, Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) için sırasıyla; 30, 25 ve 30 °C olarak bulunmuştur. Her bir metal için bulunan bu optimum sıcaklıklarda optimum başlangıç pH' ları Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) için sırasıyla; 3,5 4,0 ve 4,5 olarak bulunmuştur. Sonuçlar *R. arrhizus*' un büyümesi ve metal iyonu biriktirme özelliğinin başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ile önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Düşük başlangıç metal iyon konsantrasyonlarında üç metal içinde yüksek mikrobiyal büyüme bulunmuştur. *R. arrhizus* Cu (II) iyonlarından daha fazla miktarda Cd (II) ve Pb (II) iyonlarını biyoakümüle yeteneği göstermiştir.

Liu ve diğ., (2004), *Thiobacillus thiooxidans* ile Zn (II) ve Cu (II) ağır metal iyonlarının her birinin ve ikili karışımlarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi Zn (II) ve Cu (II) için sırasıyla 2-6 ve 4-5 aralığında artan pH ile artmıştır. Biyokütlenin 0,075 M NaOH ile kimyasal ön muamelesi biyokütlenin metal adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Her iki metal içinde daha yüksek sıcaklıklar daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Bu metallerin ikili karışımlarını içeren çözeltide ise Cu (II)' nin adsorpsiyonu Zn (II)' nin varlığında inhibe olmuştur.

Ölü veya yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmaların daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiş ve buna neden olarak hücre yüzeyinin yapısındaki değişiklikler gösterilmiştir. Ölü mikroorganizmalar ile yapılan adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmıştır (Tsezos ve Volesky, 1981).

2.2. Mikroorganizmalar

Ancak mikroskop yardımıyla görülebilen, çoğunlukla tek hücreli basit yapıdaki organizmalara mikroorganizma denir. Mikroorganizmalar yüksek yapıli organizmalarda

görülmeven bazı müşterek özelliklerle birbirine benzerler. Mikroorganizmaları inceleyen bilim dalına da mikrobiyoloji denir (Özçelik, 1985).

Mikroorganizmalar doğada toprak, su, hava, bitki, insan, hayvan, gıda, yem vb. her türlü ortamda bulunur ve gelişirler (Özçelik, 1985). Tek hücreli mikroorganizmalar prokaryot ve ökaryot olarak iki sınıfa ayrılırlar. Prokaryotlar; bakteri ve mavi-yeşil algleri içerirler. Ökaryotlar; mayalar, küfler, algler, protozoonlar, bitki ve hayvan hücrelerini içerirler. Prokaryotlar daha basit bir hücre yapısına sahip olup, hücre duvarı ve zarı ile çevrili stoplazmanın içinde DNA parçacıklarından ibaret olan ve zarı olmayan bir çekirdekten oluşurlar. Prokaryotlarda gerçek hücre çekirdeği yoktur. Stoplazma içinde depolama parçacıkları ve ribosomlar bulunur. Ökaryatik hücreler daha gelişmiş ve kompleks bir yapıya sahiptirler. Ökaryotlarda hücre duvarı ve zarı ile çevrilmiş stoplazmanın içinde çekirdek zarı ile çevrili ve kromozomlardan (DNA parçacıkları) oluşan gerçek hücre çekirdeği, mitokondri, ribozomlar, endoplazmik zar, golgi cisimcikleri, depolama parçacıkları ve vakuoller mevcuttur (Kargı, 1995).

Mikroorganizmalar çeşitli enerji kazanma yolları ve farklı karbon kaynaklarını değerlendirmeleri bakımından ototrof ve heterotrof olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Genel olarak ototrof organizmalar organik maddeleri değerlendiremezler ve karbon kaynağı olarak CO₂' i kullanırlar. Heterotrof mikroorganizmalar ise enerji kaynağı olarak hazır organik maddelerden yararlanırlar. Mikroorganizma türlerinin çoğu heterotroftur (Özçelik, 1985).

Oksijen ihtiyaçlarına göre mikroorganizmalar aerobik, anaerobik, fakültatif anaerob ve mikroaerofil olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Aerobik mikroorganizmalar oksijenli, anaerobik mikroorganizmalar oksijenli ortamda faaliyet gösterirler. Fakültatif anaerobik mikroorganizmalar hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda üreyebilirler. Mikroaerofilik mikroorganizmalar ise çok az oksijene ihtiyaç duyarlar (Özçelik, 1985).

2.2.1. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları ve Gelişme Koşulları

Mikroorganizmaları laboratuvar şartlarında geliştirebilmek için besin ihtiyaçlarını iyi bilmek gerekir. Mikroorganizmalar çeşitli doğal ve suni maddeleri besin olarak kullanırlar. Besin ihtiyaçları sahip oldukları enzim sistemine göre değişir. Mikroorganizmanın gelişmesi için gerekli veya gelişmeyi teşvik eden maddeleri ihtiva eden ortama besiyeri denir. Besiyerinin bileşiminde organik ve inorganik maddeler, gelişme faktörleri (vitamin, aminoasit, izolelementler v.b.) ve su bulunur (Özçelik, 1985).

Bütün mikroorganizmalar karbon, azot, oksijen, hidrojen, fosfor, kükürt ve minerallerden oluşmuşlardır. Hücrelerin bileşimi organizmanın cinsine ve ortam şartlarına bağlı

olarak değişir. Organizmalar kuru ağırlık bazında yaklaşık olarak %40-50 protein, %10-20 nükleik asit, %5-15 lipid, %2-3 mineral içerirler (Kargı, 1995).

Su, canlıların önemli bir kısmını oluşturur. Viruslar hariç bütün organizmalar %75-80 su içerirler. Hücreye besin maddelerinin alınması ve metabolizma artıklarının hücreden atılması su ile olur. Hücredeki kimyasal ve fiziksel hayat olaylarının işlemesi suya bağlıdır. Su, sahip olduğu ısı kapasitesi sayesinde, hücrenin ısı durumunu ayarlar. Ortamdaki su oranı bakterilerin gelişmesi için %20' den fazla olmalıdır. Ototrof mikroorganizmalar inorganik maddelerden veya ışık enerjisinden, heterotrof mikroorganizmalar organik maddelerden yararlanarak enerji ihtiyaçlarını karşılar. Organik enerji kaynağı olarak karbonhidratların önemi büyüktür. Hücre sentezi için ototrof mikroorganizmalar CO₂' i heterotrof mikroorganizmalar ise yalnız organik maddeleri C (karbon) kaynağı olarak kullanırlar (zelik, 1985). Karbon kuru ağırlık bazında hücrenin yaklaşık %50' sini teşkil eder. Azot kaynağı olarak amonyum ve nitrat tuzları kullanılır. Protein, peptid, aminoasitler, üre ve ürik asitte azot kaynağı olarak kullanılabilir. Azot hücre bileşiminin kuru ağırlık bazında %10-15' ini teşkil eder. Oksijen yaklaşık hücre kuru ağırlığının %20' sini teşkil eder. Hücre yapısına katılan oksijen ortamda mevcut su ve karbonlu bileşiklerden kaynaklanır. Fosfor hücre kuru ağırlığının yaklaşık % 3'n teşkil eder ve nükleik asit ve fosfolipidlerde yer alır. Fosfat tuzları en çok kullanılan fosfor bileşikleridir. Kükürt hücre kuru ağırlığının % 1'ini teşkil eder ve protein / koenzimlerde yer alır. Kükürt kaynağı olarak sülfat tuzları kullanılır. Potasyum ise bir çok enzim için kofaktör rolü oynar ve tuzlarından sağlanır. Magnezyum da bazı enzimler için kofaktör olup hücre duvarında da yer alır ve tuzlarından sağlanır. Ayrıca mikroorganizmaların gelişmeleri ve üremeleri için demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, molibden, bor, nikel, silisyum, vanadyum ve klorür gibi eser miktardaki elementlere ihtiyaç duyarlar (Kargı, 1995).

Mikroorganizmaların gelişmeleri ve çoğalmaları yeterli besin maddelerinin yanında uygun evre şartlarına da bağlıdır. Nem, sıcaklık, pH, moleküler oksijen, ozmotik basınç, ışık mikroorganizmaların çoğalmasını ve gelişmesini etkileyen önemli faktörlerdir. Çözücü ortam olarak su organik ve inorganik besin maddelerinin hücreye alınması ve taşınması için gereklidir. Maya ve küf mantarları daha az su istedikleri ve daha az nemli ortamlarda geliştikleri halde, bakterilerin su isteği daha fazladır. Her organizma için optimum bir sıcaklık aralığı vardır. Sıcaklık aralıklarına göre organizmalar psikrofil (soğuğu seven), mezofil (orta dereceyi seven) ve termofil (sıcağı seven) olarak üç gruba ayrılır. Ortamda bulunan hidrojen iyonlarının konsantrasyonu mikroorganizmaların aktivitelerini ve büyümelerini etkileyen en önemli fiziksel faktördür. Bakteriler pH=3–8, mayalar pH=3–6, küfler pH=3–7 arasında optimum aktivite gösterirler (Kargı, 1995; zelik, 1985).

Besin çözeltilisinin ozmotik basıncına karşı çoğu bakteriler toleranslıdır. Bir çokları % 0,1 – 10'luk tuz çözeltilisinde gelişirler. Hücre duvarı ozmotik basınca karşı hücre duvarını korumaktadır. Genel olarak mikroorganizmalar gelişmek için ışığa ihtiyaç duymazlar. Ancak bazı alg türleri bile bakteriler fotosentez için ışığa ihtiyaç duyarlar (Özçelik, 1985).

2.2.2. Bakteriler

En basit yapıdaki mikroorganizma grubudur. Doğada hemen hemen her yerde bulunur. Organik maddeleri biyolojik ayrıştırma ile daha küçük organik maddelere ve mineral maddelere ayırmaları nedeniyle ekolojik döngülerde ve doğal denge üzerinde önemli görevleri vardır. Bir çok katı ve sıvı atığın arıtılmasında önemli görevler alırlar. Bakteri şekilleri küresel (coccus, kok) çomak (bacillus, basil) ve sarmal (sprillum) şeklinde olmak üzere üç şekilde olabilir (Özen, 1985).

Bakteriler gram boyası ile boyanabilirliklerine göre gram-pozitif ya da gram-negatif olarak iki gruba ayrılırlar. Gram boyası ile boyanabilirlikleri hücre duvarı yapısındaki farklılıklardan kaynaklanır. Gram-pozitif bakteriler hücre duvarında peptidoglukan tabakasına bağlı teikoik asit içerirler. Gram-negatif bakterilerde hücre duvarı, hücre dışı ve hücre içi zarı (sitoplazmik zar) arasında yer alır. Gram-negatif bakterilerde hücre duvarı protein, polisakkarid ve lipid bileşimindedir (Kargı, 1995).

Bir bakteri hücresi dıştan içe doğru; kamçılar, kirpikler, kapsül, bakteri çeperi, stoplazma zarı, nüklear bölge, endosporlar, depo maddeleri ve renk maddelerinden oluşur . Birçok bakteri hücre duvarını dıştan saran kapsül, polisakkarit ve polipeptiten oluşmuştur. Bakterilerin hücre çeperinin yapısında glikopeptit yapıda olan murein bulunur (Özen, 1985). Gram-negatif bakteriler de murein ağı tek tabakalıdır. Ve hücre duvarı kuru ağırlığının %10' unu oluşturur (Özçelik, 1985). Bitki ve hayvanlarda mureine rastlanmaz. Stoplazma içinde kıvrımlar yaparak oluşturdukları yapılara mesozom adı verilir. Bunlar yüksek yapılı organizmaların mitokondrilerine eş olarak kabul edilir ve enzim taşırlar (Özen, 1985).

Bakteriler organik besin maddesini sentezleyebilme veya hazır organik maddelere beslenme özelliğine göre ototrof ve heterotrof olmak üzere iki gruba ayrılır.

Bakterilerde eşeysiz üreme görülür. Eşeysiz üreme vegetatif olarak mesozom yardımıyla hücrenin ortadan ikiye bölünmesiyle olur. Bakterilerde üreme mitoz bölünme şeklinde değildir. Çekirdekleri de gerçek bir çekirdek olmadığından bakterilerdeki bölünmeye schizon veya ikiye bölünme ya da ikiye ayrılma denir. Bu özelliklerinden dolayı da bakteriler *schizomyates* sınıfı içerisinde toplanarak incelenirler. Bu sınıftaki bakteriler de *Eubacteriales*, *Pseudomonadales*, *Chlomydobacteriales*, *Hyphomicrobiales*, *Actinomycetales*, *Beggiatoales*, *Myxobacteriales*, *Spirochaetales*, *Mycoplasmatales* olmak üzere 10 takıma ayrılır (Özen, 1985).

2.2.2.1 *Pseudomonas putida*

Pseudomonas putida (*P. putida*) bakterisi *Pseudomonas* ailesinden bir bakteri olup, boyutu 0.5-1.0 µm-1.5-4.0 µm arasında değişir. Düz ya da yay şeklindeki çubuklardır. Çeşitli karbon kaynaklarıyla mineral ortamda zenginleştirme sonrası toprak ve sudan izole edilirler. Hücre koruyucu duvarları ve sporları yoktur. Gram-negatifler, bir veya daha fazla polar kamçıları vardır. *P. putida* bakterisi mezofilik olduğundan optimum üreme sıcaklığı 25-30 °C' dir. Aerobik olarak glukoz ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşikleri kullanabilirler (Bergey, 1974).

2. 3. Adsorpsiyon

2. 3. 1. Genel

Adsorpsiyon işlemi; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasıdır. Bir başka ifadeyle bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak da tanımlanabilir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorban denir.

Adsorpsiyon olayı yüzey enerjilerinden etkilenir ve onları etkiler. Yüzey özellikleri, faza ait kütle ile değil yüzeyin kendisiyle ilgilidir.

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden uzaklaşma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözüciden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Çözünmüş parçalar ile adsorpsiyon yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda; Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorpsiyonlayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz büyük bir enerji oluşur. Proses sırasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol olup aktivasyon enerjisi düşüktür. Fakat prosese elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler çevre mühendisliğinde çok önemli değildir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi denir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Uslu 1999).

2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun birinci basamağı bir denge tepkimesine benzerdir ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeyde tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer (Özer ve diğ., 1995). Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir (Çalık ve diğ., 1998).

Adsorplanabilen madde miktarı bu maddenin eriyik içindeki konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir (İleri ve diğ., 1993). Fiziksel adsorpsiyon sırasında oluşan denge adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır (Özer ve diğ., 1997a).

Metallerin biyosorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, biyosorpsiyonun adsorpsiyon izotermelerini takip ettiğini göstermiştir. İzotermi, biyosorpsiyon çalışmalarında değişik hücreler ve şartlar için kullanılmıştır. İzotermi biyosorpsiyon mekanizması hakkında bilgi göstermezler. Adsorpsiyon izotermi geniş bir uygulama alanı olarak mantar, maya, bakteri ve alg ile yapılan biyosorpsiyon deney sonuçlarına uygulanmıştır (İleri ve diğ., 1993). Adsorpsiyon tatbikatlarında deneysel izoterm datalarını değerlendirmek için en çok kullanılan denklemler Langmuir, Freundlich, tarafından geliştirilmiş olup kendi isimleriyle anılırlar (İleri ve diğ., 1993).

2.3.2.1. Langmuir Modeli

Tek bileşenli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyonu açıklamakta sıklıkla kullanılan Langmuir Modeli ampirik bir modeldir (Sağ ve diğ. 1998b). Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmedini, yüzeyde tutulan moleküllerin tek tabaka olarak tutulup, bu tabakanın doygunluğa ermesiyle maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder (İleri ve diğ., 1993). Langmuir Modeli eşitlik (2.1)'de verildiği gibidir (Çalık ve diğ.,1998).

$$q_{den} = \frac{Q^o \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (2.1)$$

Burada;

q_{den} : Çözültideki metal iyonu derişimi ile dengede olan mikroorganizma yüzeyindeki metal iyonu miktarı (mg Metal/g-kuru mo.)

C_{den} : Adsorpsiyon yüzeyindeki metal iyonu derişimi ile dengede olan çözelti metal iyonu derişimi (mg/L)

b : Enerji ile ilgili adsorbanın adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren sabit (l/mg)

Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir Denklemi'nin iki doğrusal şekli vardır.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b \cdot Q^o} + \frac{C_{den}}{Q^o} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b \cdot Q^o} \cdot \frac{1}{C_{den}} \quad (2.3)$$

(2.2) eşitliğinde C_{den} ' e karşı C_{den} / q_{den} değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla Q^o ve b değerleri hesaplanabilir. Langmuir modelinin diğ er bir doğrusal şekli olan (2.3) eşitliğinde ise $1/q_{den}$ ' e karşı $1/C_{den}$ değerleri grafiğe geçirilir. Bu doğrunun eğiminden $1/Q^o$, kesim noktasından $1/Q^o b$ değerleri bulunur.

2.3.2.2. Freundlich Modeli

Freundlich Modeli adsorplanan çözünen ile kaplanan yüzey kesri ile adsorpsiyon ısısının logaritmik olarak azaldığı kabulüne dayanılarak türetilmiştir (Sağ ve diğ., 1998d). Freundlich Modeli eşitlik (2.4)'de verildiği gibidir.

$$q_{den} = K_f \cdot C_{den}^{1/n} \quad (2.4)$$

Burada q_{den} ve C_{den} Langmuir adsorpsiyon modelindeki q_{den} ve C_{den} 'e eşdeğer olup, Freundlich adsorpsiyon modeli sabitleri olan K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sistem sabitleridir. Bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Denklemin logaritmik şekli doğrusaldır. Ve eşitlik 2.5'deki gibidir (Çalık ve diğ. 1998).

$$\ln q_{den} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (2.5)$$

Eşitliğin logaritmik formda lineerleştirilmesiyle C_{den} ve q_{den} arasında çizilecek doğrunun eğiminde $1/n$, kesim noktasından da K_f değerleri bulunur. n 'nin 1'den küçük değerlerinde adsorbentin yüzey tabakaları arasındaki kuvvetler birbirlerini çekmekte n 'nin 1'den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini itmektir. Adsorbentin yüzey tabakaları arasındaki kuvvetlerin birbirlerini itmesi sonucunda sıvıdan adsorpsiyon gerçekleşir, dolayısıyla n 'nin 1'den büyük değerlerinde adsorbent adsorpsiyon için daha uygundur (Özer ve diğ., 2000).

2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH, sıcaklık, adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan madde ve çözücü özellikleri ile polarite adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdir (Uslu, 1999).

2.3.3.1. pH

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonu pH azaldıkça artmaktadır. Yapılan çalışmalar mikroorganizmalar tarafından ağır metal adsorpsiyonunun genellikle asidik pH' larda gerçekleştiğini göstermiştir. Buna neden olarak ortam hidrojen iyonu

derişimi ile mikroorganizma yüzeyindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Ayrıca mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH' larında ortamın pH değışimiyle yakından ilgilidir.

Mikroorganizmalarla ağır metal adsorpsiyonuna pH' nın etkisi, kullanılan mikroorganizmalar ile ağır metallerin özelliklerinin ve fiziksel adsorpsiyonunun oluşma mekanizmasının bir fonksiyonudur.

2.3.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon ekzotermik olup sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısı miktarı; fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğı bilinmektedir

2.3.3.3. Adsorplayıcının Özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih nedenidir. Bu da çok gözenekli veya parçacıklı yapının sonucudur.

2.3.3.4. Adsorplanan Madde İle Çözücü Özellikleri

Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az adsorplanır. Hidrofob maddeler ise tercihi olarak adsorplanır.

2.3.3.5. Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler.

2.3.4. Metal İyonlarının Mikroorganizmalarla Adsorpsiyonu (Biyosorpsiyon)

Mikroorganizmalar kullanılarak ağır metallerin biyolojik olarak giderimi sadece bilimsel bir yenilik olarak değil aynı zamanda endüstride potansiyel olarak uygulamak için yakın zamanda bir hayli ilgi çekmiştir. Metal giderim prosesleri genel olarak iki kategoriden biriyle gerçekleşir. Bunlar ölü, büyümeyen biyokütle veya biyokütle ürünleri ile olan biyosorptif birikim veya canlı hücreler ile olan biyoakümülyasyondur (Dönmez ve Aksu, 2001). Değişik

şekillerde (kimyasal, ısısal, vb.) inaktive edilmiş mikroorganizmalarla yapılan adsorpsiyon, biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Aslında biyosorpsiyon; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleksleşme ve mikroçökelme gibi pasif giderim prosesleri için kullanılan genel bir terim olarak düşünülebilir (Sağ ve diğ., 1998c).

Metallerin biyosorpsiyon sürecinin iki temel hedefi vardır. İlki, altın, platin, gümüş gibi değerli ve paslanmaz nitelikteki metallerin geri kazanımı, ikincisi ise canlılar için toksik olan civa, bakır, kobalt, kadmiyum çinko, kurşun gibi ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırarak canlı ve çevre sağlığını korumaya yöneliktir. Bunun yanında da; ilgili endüstri arıtım sistemlerinin özellikle biyolojik arıtım süreçlerinin daha etkili ve randımanlı çalışmasını sağlamaktır (Cihangir, 1996).

Biyosorpsiyon mekanizmaları oldukça karmaşıktır. Bu olay hem çözeltideki iyonların hem de mikroorganizmanın aktif adsorpsiyon merkezlerinin fizikokimyasal etkileşiminin doğasına bağlıdır ve genellikle iç ve dış hücresel iyon bağlanmasını içerir. İyon adsorpsiyon kinetiğinin iki basamaktan oluştuğu düşünülmektedir. Birinci basamak enerjiden bağımsız olarak oluşan yüzey adsorpsiyonu olarak düşünülen tersinir bir reaksiyondur, pasif giderim olarak da adlandırılır ve mikroorganizma iyon ile temas ettikten çok kısa bir süre sonra oluşur. İkinci basamak ise genellikle aktif giderim olarak adlandırılır, daha yavaştır, metabolik aktivite ile ilişkilidir ve iyonların hücre stoplazması içine membran taşınımını içerir, tersinmez bir olaydır (Çalık ve diğ., 1998, Özer ve diğ., 2000).

Metal biriktirme prosesi komplekstir ve metal iyonlarının kimyası, mikroorganizmanın özgül yüzey özellikleri, hücre fizyolojisi ve pH, sıcaklık, metal konsantrasyonu gibi çevrenin fiziko-kimyasal etkisine bağlıdır (Goyal ve diğ., 2003). Literatürde tek bir metal türünün biyosorpsiyonuna çevre koşullarının etkisinin incelendiği çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen ikili veya daha fazla metalin bulundukları karışımlardan biyosorpsiyon ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır (Özer ve diğ., 2000). Bununla birlikte doğal ve atıksulardan sadece bir ağır metal türünün mevcudiyeti nadir rastlanan bir durumdur (Nourbakhsh ve diğ., 2002). Metal karışımlarının karşılıklı etkileşimleri oldukça karmaşık olup, biyokütlenin yüzey özelliklerine göre bağlanma yerleri için yarışan metallerin sayısına, metal kombinasyonuna, metallerin derişimine metallerin eklenme sırasına, kalış süresine ve hücre üremesi, çözünmüş oksijen ve metal tutunumu gibi test kriterlerine bağlıdır. İki veya daha çok metal iyonu birarada bulunduğunda, metal iyonları mikroorganizmanın metal iyonlarını adsorplama kapasitesini tek tek bulundukları duruma göre arttırabilir (synergism), azaltabilir (antagonism) veya mikroorganizmanın adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim yapmaz (non-interaction) (Özer ve diğ., 2000).

Metallerin biyosorpsiyonunda etkin bir şekilde kullanılabilecek mikroorganizma grubu içerisinde alg, bakteri, maya, fungus türlerini saymak mümkündür (Liu ve diğ., 2004). Ayrıca bazı sucul bitkilerin hatta karasal bitkilerin bu yeteneğe sahip olduğu görülmektedir (Cihangir vd., 1996). Bununla birlikte metal birikimi türden türe değişebilir (Muter ve diğ., 2001). Mikroorganizmalar arasında bakteriler her birim hacim başına fazla yüzey alanına sahip olduklarından özel bir ilgi uyandırmaktadır (L.Wang ve diğ., 2003).

Mikroorganizmanın sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorplamasını açıklayan çeşitli hipotezler öne sürülmüştür. Bunlardan ilki metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanır. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı da verilir. İkinci hipotez ise bazı mikroorganizmaların hücre dışı zarından uzanan polimerleri sentezleyebildikleri ve bu polimerlerin çözeltideki metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır. Sonuncu hipotezde hücre duvarındaki proteinlerin metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluşturmalarıdır. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli bir ilgisi vardır (Kılıçaslan ve diğ., 1998).

Mikroorganizmalar ile ağır metal iyonlarının gideriminde etkin olan biyometaryelin hücre duvarının yapısıdır (Özen ve diğ., 1998). Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarları polisakkaritler proteinler ve lipidlerden oluşur ve özellikle karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi fonksiyonel gruplar fazlaca metal bağlama imkanı sağlar (Kuyucak ve Volesky, 1988). Amino ve karboksil grupları ve peptid bağının azot ve oksijeni metal iyonları ile bağlanarak karakteristik koordinasyon yapabilirler. Bu bağlanma pH' ya bağlı olarak protonların yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Metal iyonları protonlaşmamış karboksil oksijenine ve sülfata elektrostatik olarak da bağlanabilir (Özer ve diğ., 1997). Günümüze değin yapılan çalışmalar göstermektedir ki, kullanılan mikroorganizmaların hücre tipi ve içerdiği temel bileşenler metal adsorpsiyon mekanizmasını belirlemektedir (Kılıçaslan ve diğ., 1998).

Mikrobiyal biyosorbent kullanılan metal biriktirme prosesi esnasında bir katı-sıvı temas prosesidir. Teknolojik şeklide iyon değiştirme prosesi veya aktif karbon uygulamalarında kullanılabilecek çok benzerdir. Metal çözeltisi ve biyosorbent arasındaki uygun temas aşağıdaki sistemlerle sağlanabilir:

1. Kesikli karıştırmalı tank reaktör
2. Sürekli akımlı karıştırmalı tank reaktör
3. Sabit yatak
4. Akışkan yatak
5. Çok safhalı yatak temas tertibatları (Sağ ve diğ., 1999).

Metallerin biyosorpsiyonlarında kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır. Bazı durumlarda mikroorganizmalar adsorplama kapasitesi yönünden aktif karbon / iyon değıştircilerden daha etkilidirler. Metal adsorpsiyonunda kullanılan bazı mikroorganizmalar ve adsorpladıkları metaller Tablo 2.4’de gösterilmektedir (Kargı, 1995).

Tablo 2.4. Biyosorpsiyonda Kullanılan Bazı Mikroorganizmalar ve Adsorpladıkları Metaller (Kargı,1995).

MİKROORGANİZMA	METAL İYONU	Biyolojik Verim %
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (maya)	UO ₂	70
<i>Zooglea ramigera</i> (bakteri)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ HO ²⁺ , Cr ⁶⁺	50,50,60,65
<i>Chlorella vulgaris</i> (alg)	Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺	45,50
<i>Rhizopus arrhizus</i> (fungus)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ ,	70,75

Yaşayan (canlı) ve yaşamayan (ölü) mikroorganizmalar seçici olarak atıksudaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmanın üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir (Özer ve diğ., 1997b). Ayrıca aktif birikim prosesleri dıştan sağlanan metabolik enerjiye ihtiyaç duyarlar. Aktif birikim sistemleri hem gerekli hem de gerekli olmayan toksik metalleri tutarlar. Bu nedenle biyolojik giderimde merak uyandırmaktadır. Biyolojik giderimde büyüyen kültürlerin kullanımı ayrı bir biyokütle üretim prosesi ihtiyacını ortadan kaldırabilir (yani kullanmadan önce kültüvasyon, toplama, kurutma, prosesleme ve depolama). Metal iyonu giderim prosesinde kullanılan canlı biyokütlenin önemli karakteristikleri toleransı ve biriktirme kapasitesidir (Dönmez ve Aksu, 1999; Dönmez ve Aksu, 2001).

Ölü (Isı ile öldürölmüş kurutulmuş asit ve/veya başka bir kimyasal ile muamele edilmiş) hücrelerin üreyen veya üreme periyodunu tamamlanmış hücrelerle aynı veya daha büyük miktarlarda ağır metal iyonlarının topladığı kanıtlanmıştır. Yaşayan mikroorganizmalar kullanmanın neden olduğu işletim problemlerinden, ölü biyokütle kullanılarak kaçınılabilir. Çünkü yaşamayan biyokütle besin ortamı bileşenlerine gereksinmez ve birçok proses çevriminde tekrar tekrar kullanılabilir (Sağ ve diğ., 1998d). İdeal bir biyosorpsiyon prosesinin avantajları biyokütlenin geri kazanılabilmesi, toksiditeyi hesaba katmadan atıksulardan metallerin giderimi, dengeye ulaşmak için gerekli çalışma süresinin kısa oluşu ve toksik olabilen ikincil bileşiklerin üretiminin olmamasıdır (Srinath ve diğ., 2002).

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Genel

Bu çalışmada kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının kuru *P. putida* üzerine adsorpsiyonu kesikli çalışan bir tepkimeli kapta gerçekleştirilmiştir. Hem laboratuarda üretilmeye hem de yüzeyde üretilmeye yatkınlığı nedeniyle mikroorganizma olarak *P. putida* seçilmiştir.

3. 2. *P. putida*' nın Üretilmesi

American Type Culture Collection (A.T.C.C)' dan sağlanan NRRL B-255 kodlu *P. putida* çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuarda üretilmiştir. *P. putida*' nın üretiminde kullanılan sıvı besiyerinin bileşimi Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. *P. putida*' nın Üretiminde Kullanılan Sıvı Besiyerinin Bileşimi

Bileşen	Derişim (g/L)
Maya özütü	2
Bakteriyolojik pepton	2
K ₂ HPO ₄	1
KH ₂ PO ₄	1
(NH ₄) ₂ .SO ₄	1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,05
Glukoz	5

Tablodaki bileşimlere sahip besiyerinden 250 mL' lik erlenlere 100 mL konularak, erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ile kapatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan besiyerleri 121 °C' de 45 dakika süre ile otoklavda sterillenmiştir. Sterillenerek üretime hazırlanan besiyerlerine *P. putida*' nın ekimi yapılmıştır. *P. putida* 30 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında çalışan orbital inkübatörde (Gallankamp marka, termostat ve karıştırma hızı ayarlı) 40-48 saat süre ile kesikli karıştırmalı tepkime kapta üremesi sağlanmıştır.

3.3. Mikroorganizma Çözeltisinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak *P. putida* 30 °C' de kesikli karıştırmalı tepkime kaplarında 40-48 saat süre ile üretildikten sonra sıvı besin ortamından 6000 rpm hızında 5-6 dakika santrifüjlenerek ayrılmıştır. Oluşan mikroorganizma topakları etüvde 60 °C' de 24 saat süre ile kurutularak *P. putida* inaktif hale getirilmiştir. Kuru mikroorganizma bir

miktar saf su içerisinde 1 gece bekletildikten sonra rondodan (King marka) geçirilerek 10 g/L' lik stok çözeltisi hazırlanmıştır.

3.4. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan, bakır (II) iyonlarının 1 g/L' lik stok çözeltisi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ' dan, kurşun (II) iyonlarının 1 g/L' lik stok çözeltisi ise $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ' dan belli miktarlar tartılarak sulu asidik ortamda hazırlanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan belli derişimlerdeki bakır (II) ve kurşun (II) çözeltileri stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Ortamın pH' sı, seyreltik HNO_3 ve NaOH kullanılarak istenilen değerlere ayarlanmıştır (Hanna marka 211 model pH metre kullanılmıştır).

3.5. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırılmalı Kaptaki Metalsiz Ortamda Üretilip Kurutulmuş *P. putida* İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacmindeki 250 mL' lik erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen orbital inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çözeltisinin buharlaşmaması için erlenlerin ağızları pamuk tıkaçla kapatılmıştır.

Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmalarında mikroorganizma derişiminin değişimi dışında adsorpsiyon çözeltisindeki kuru mikroorganizma derişimi 1 g/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda 10 g/L kuru *P. putida* derişimli stok çözeltiden 10 mL, belli derişimdeki metal çözeltisinden 90 mL alınarak çalışma hacmi 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarına başlamadan önce metal çözeltilerinin pH' sı ayarlanarak, başlangıç metal iyon derişimi tayin edilmiştir. Daha sonra mikroorganizma çözeltisi metal içeren çözeltiliye ilave edilerek, karıştırma anı $t=0$ olarak alınmıştır. *P. putida* ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında bakır (II) ve kurşun (II) çözeltilerinden mikroorganizma, 5000-6000 rpm' de 5-6 dakika santrifüjlenerek ayrılmıştır. Adsorpsiyon sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 0,5, 2, 5, 10, ..., 120 dakika) örnekler alınarak santrifüjlendikten sonra sıvı kısımlarına birkaç damla asit ilave edilerek analiz için buzdolabında saklanmıştır.

3.6. Analiz Yöntemleri

3.6.1. Metal İyon Derişiminin Tayini

Adsorplanmadan kalan, bakır (II) ve kurşun (II) iyon derişimleri Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde (UNICAM 929 marka) absorbans okunarak tayin edilmiştir (EK-1).

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kapta *P. putida*' ya Metal Adsorpsiyonu

Ağır metallerden kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının tek tek ve ikili karışımlarının metalsiz ortamda üretilip kurutulmuş olan *P. putida*' ya adsorpsiyonu çalışmaları kesikli düzende çalışan karıştırmalı bir tepkime kabında araştırılmıştır. Bu adsorpsiyon çalışmalarında, ilk adsorpsiyon hızı ve mikroorganizmanın metal alma etkinliğini etkileyen parametreler olarak başlangıç pH' sı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişimi seçilmiştir. İki metalin eşit derişimlerde bulunduğu adsorpsiyon ortamında her bir metal için belirlenen optimum pH' da adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Bu metallerin tekli ve ikili bulundukları durumlara göre termodinamik parametreler belirlenmiştir.

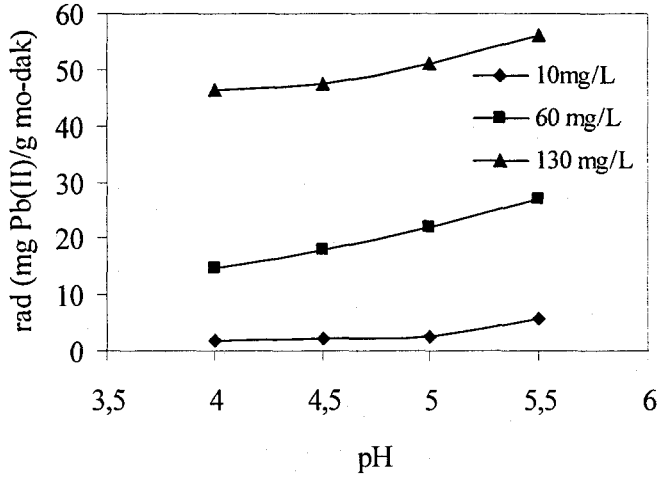
4.1.1. Kurşun (II) Adsorpsiyonu

4.1.1.1. Başlangıç pH' sının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH' larında Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

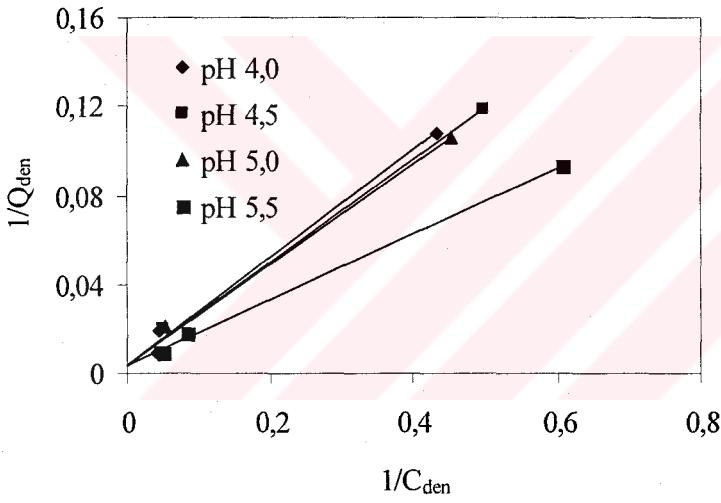
Kurşun (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda başlangıç pH' sı önemli bir parametredir. Kurşun (II) iyonlarının inaktif *P. putida*' ya adsorpsiyonunda başlangıç pH' sının ilk adsorpsiyon hızlarına etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. pH değerlerinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon hızları artmıştır. Çok düşük pH' larda hücre yüzey yükünün pozitif olmasından dolayı başlangıç adsorpsiyon hızları düşer. Mikroorganizma ile kurşun (II) iyonlarının etkileşimi en iyi pH 5,5 değerinde elde edilmiştir.

Farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de verilmiştir. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri (Tablo 4.1), Freundlich izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri (Tablo 4.2), karşılaştırıldığında her iki izotermi uyum içerisinde olduğu ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 5,5 değerinde ulaşıldığı görülmektedir.

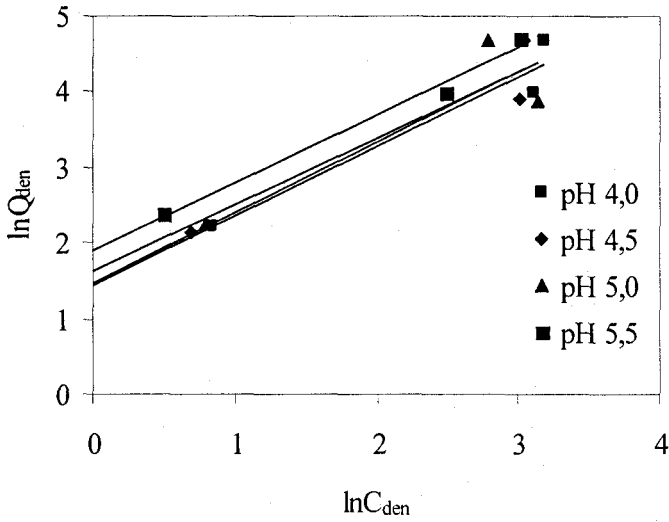
Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n' nin büyüklüğü atıksulardaki metal iyonlarının mikroorganizmalarla kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. n' nin 1' den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetler birbirini çekerler. 1' den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini iterler. Deneysel n değerinin 1' den büyük olması kurşun (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonla bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.1. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*'ya Adsorpsiyonunda Başlangıç pH'ının İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; $T=25$ °C; $KH=150$ rpm)



Şekil 4.2. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; $T=25$ °C; $KH=150$ rpm)



Şekil 4.3. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; $T=25$ °C; $KH=150$ rpm)

Tablo 4.1. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

Başlangıç pH' sı	Q^0 (mg Pb (II)/ g-mo)	b (1/mg)	r^2
4,0	248,06	0,0167	0,995
4,5	257,87	0,0169	0,995
5,0	267,74	0,0165	0,992
5,5	270,44	0,0251	0,998

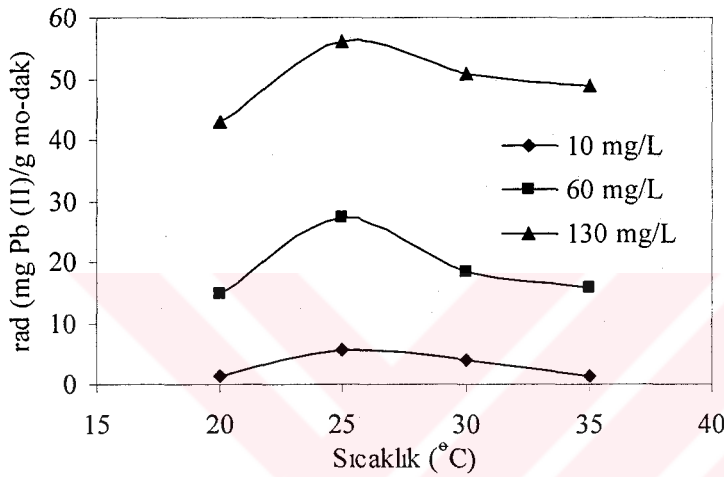
Tablo 4.2. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*'ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

Başlangıç pH' sı	K_f	n	r^2
4,0	4,279	1,094	0,969
4,5	4,409	1,076	0,956
5,0	4,441	1,060	0,942
5,5	6,664	1,113	0,994

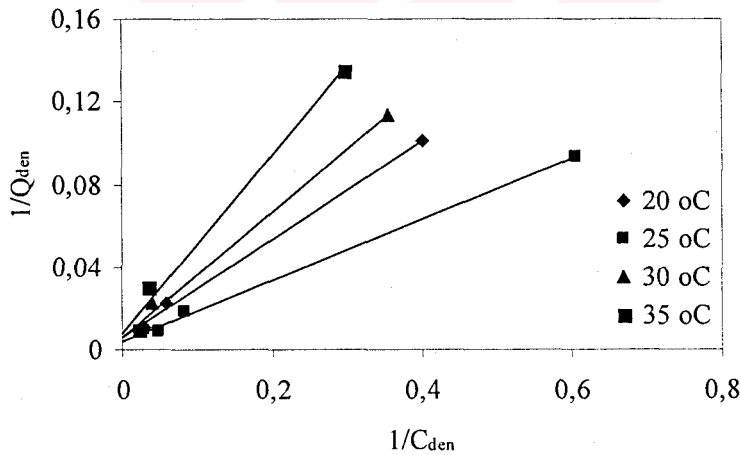
4.1.1.2.Sıcaklığın Etkisi Ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

Kurşun (II) iyonlarının *P. putida*'ya adsorpsiyonunun en fazla 25 °C' de gerçekleştiği, daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda ise ilk adsorpsiyon hızlarının azaldığı Şekil 4.4' den görülmektedir. Düşük sıcaklık değerlerinden başlayarak sıcaklığın artması ile biyosorbent yüzeyindeki gözeneklerin genişlemesiyle hızlar artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise,

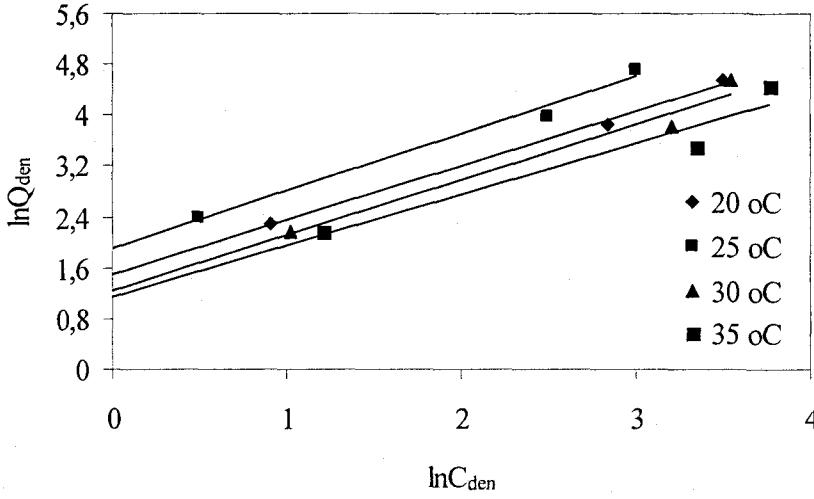
adsorpsiyonun ekzotermikliğinden dolayı başlangıç adsorpsiyon hızları düşmektedir. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif adsorpsiyonun sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir özelliğinden dolayı desorpsiyon hızının önemi artarak, hızı azaltıcı etki gösterir. Sıcaklığın 20, 25, 30 ve 35 °C değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6' da verilmiştir. Bu izotermilerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Tablo 4.3. ve Tablo 4.4.'de verilmiştir. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermilerinin adsorpsiyon sabitlerinden görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 25 °C' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.4. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Sıcaklığın İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; pH= 5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.5. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.6. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi (X₀=1 g/L; C₀=130 mg/L; pH=5,5; KH=150 rpm)

Tablo 4.3. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

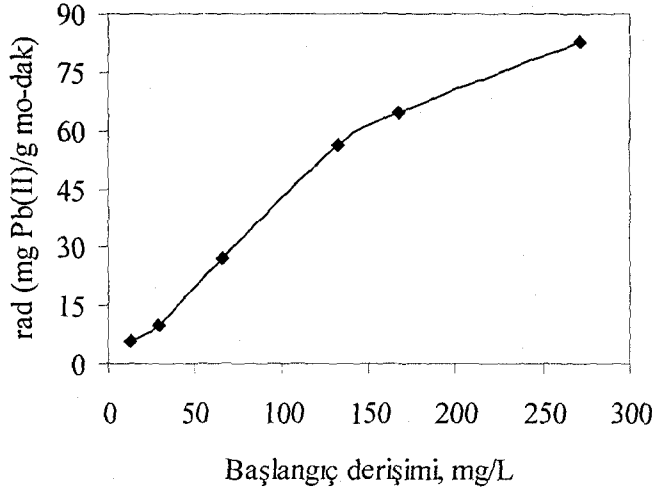
T, °C	Q° (mg Pb (II)/ g-mo)	b (1/mg)	r ²
20	168,37	0,0249	0,981
25	270,44	0,0251	0,998
30	159,96	0,0208	0,997
35	131,41	0,0177	0,994

Tablo 4.4. Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

T, °C	K _f	n	r ²
20	4,437	1,173	0,998
25	6,664	1,113	0,994
30	3,469	1,145	0,982
35	2,440	1,144	0,971

4.1.1.3. Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişiminin Etkisi

Başlangıç kurşun (II) iyon derişiminin 250 mg/L değerine kadar artışı ile ilk adsorpsiyon hızlarındaki artış Şekil 4.7'de görülmektedir. Adsorpsiyon ortamındaki metal iyon derişimlerinin arttırılması ile adsorpsiyon için gerekli derişim farkı artacağından, başlangıç adsorpsiyon hızları da artmaktadır.



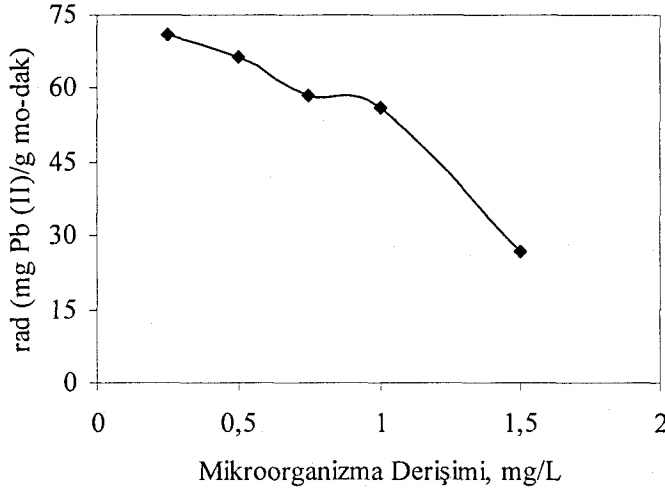
Şekil 4.7. Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızı Üzerine Etkisi ($X_0=1$ g/L; $T=25$ °C; $pH=5,5$; $KH=150$ rpm)

Tablo 4.5. Çeşitli Başlangıç Kurşun (II) İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinliği

C_o (mg/L)	C_{xmax} (mg/L)	q_{max} (mg/g)	Yq_{max}/C_o (l/g)
12,42	10,77	10,77	0,867
29,38	24,28	24,28	0,826
66,25	54,17	54,17	0,818
132,15	107,55	107,55	0,813
166,86	132,68	132,68	0,795
270,62	185,57	185,57	0,686

4.1.1.4. Mikroorganizma Derişiminin Etkisi

Kurşun (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda mikroorganizma derişiminin artışına bağlı olarak adsorpsiyon hızlarında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.8). Mikroorganizma derişiminin arttırılması ile metal ve mikroorganizmanın temas yüzey alanının azalması hızı azaltıcı bir faktördür.



Şekil 4.8. *P. putida* Derişimi Değişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi (T=25 °C; C₀=100 mg/L; pH=5,5; KH=150 rpm)

4.1.1.5. Kurşun (II) İçin Termodinamik Hesaplamalar

Farklı sıcaklıklarda yapılan (20, 25, 30, 35) kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunda prosesin entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimini (ΔS°) hesaplamak için Tablo 4.3' de verilen Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri l/mg birimi ile verildiğinden, kurşunun atom ağırlığı ile çarpılıp (207,21 g/mol) l/mol' e dönüştürülerek K değerleri elde edilmiştir.

Adsorpsiyonun serbest enerji değişimi aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K \quad (4.1)$$

Burada;

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T : Sıcaklık (K)

K : Termodinamik denge sabitidir

Denge sabiti sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.2)$$

Burada $1/T$ ' ye karşı $\ln K$ değerleri grafiğe geçirilerek eğimden ΔH° değeri hesaplanabilir (Şekil 4.9). Prosesin entropi değişimi ise aşağıda verilen eşitlikten hesaplanabilir.

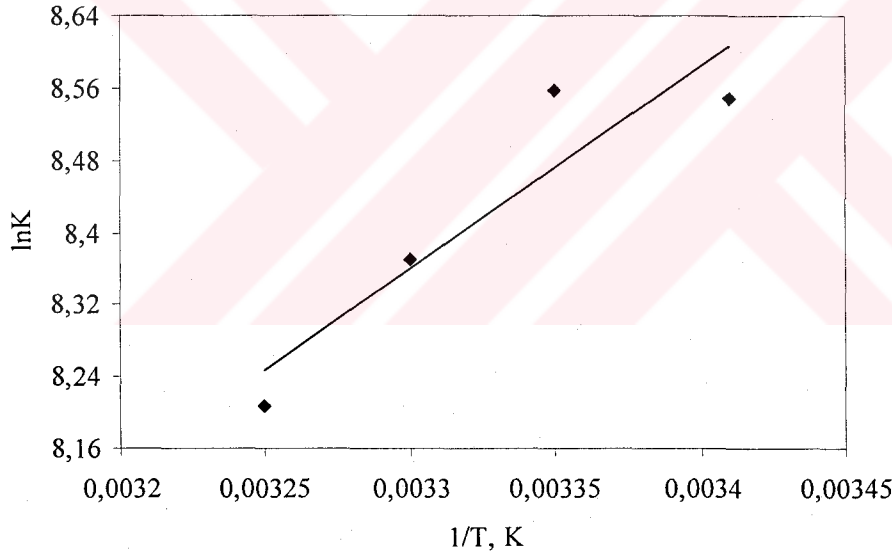
$$\Delta S^{\circ} = \frac{(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})}{T} \quad (4.3)$$

Burada;

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (J/molK) dir.

Kurşun (II) adsorpsiyonu için elde edilen denklem ve bu denklemlerden elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.6' da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi entalpi değişimi negatif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sıcaklıklarda prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda serbest enerji değişiminin negatif olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Çalışılan şartlarda entropi değişiminin işareti pozitifdir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesi boyunca adsorbentle adsorplayıcının karşılıklı etkileşiminden dolayı adsorbentin yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden meydana gelmektedir.



Şekil 4.9. Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin lnK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Tablo 4.6. Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler

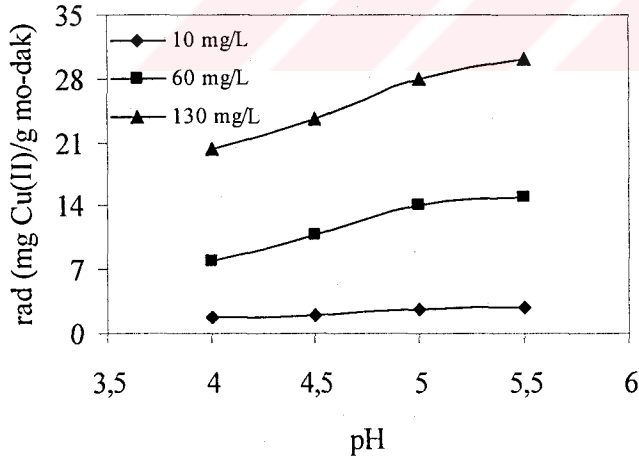
Sıcaklık (°C)	Denklem	lnK	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	r^2
20		8,549		-20,825	7,3	
25	$\ln K = 2247(1/T) + 0,94$	8,557	-18,686	-21,201	8,4	0,852
30		8,369		-21,082	7,9	
35		8,207		-21,016	7,5	

4.1.2. Bakır (II) Adsorpsiyonu

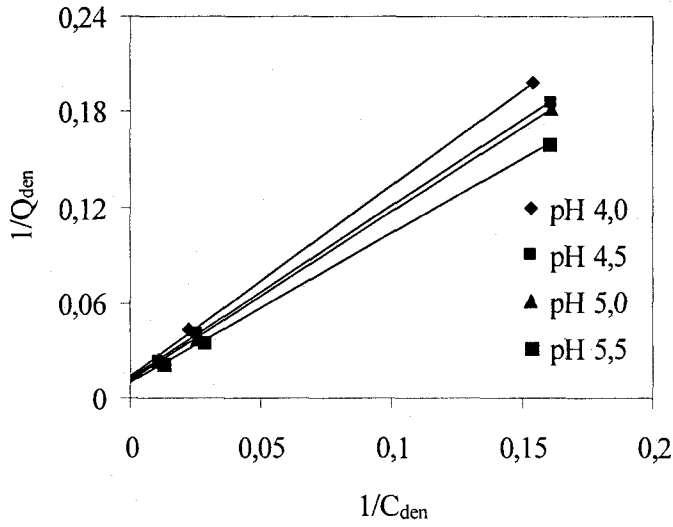
4.1.2.1. Başlangıç pH' sının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH' larında Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi

Bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda başlangıç pH' sı önemli bir parametre olup en yüksek adsorpsiyon hızı pH 5.5' de elde edilmiştir (Şekil 4.10).

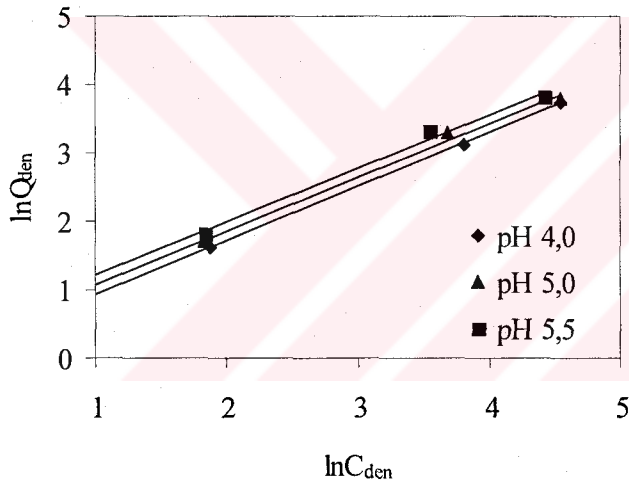
Farklı başlangıç pH değerlerinden elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri ise sırasıyla Tablo 4.7 ve Tablo 4.8' de verilmiştir. Bu sabitlerden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve derecesine pH 5.5' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.10. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Başlangıç pH' sının İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; $T=30$ °C; $KH=150$ rpm)



Şekil 4.11. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; $T=30$ °C; $KH=150$ rpm)



Şekil 4.12. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/L; $T=30$ °C; $KH=150$ rpm)

Tablo 4.7. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

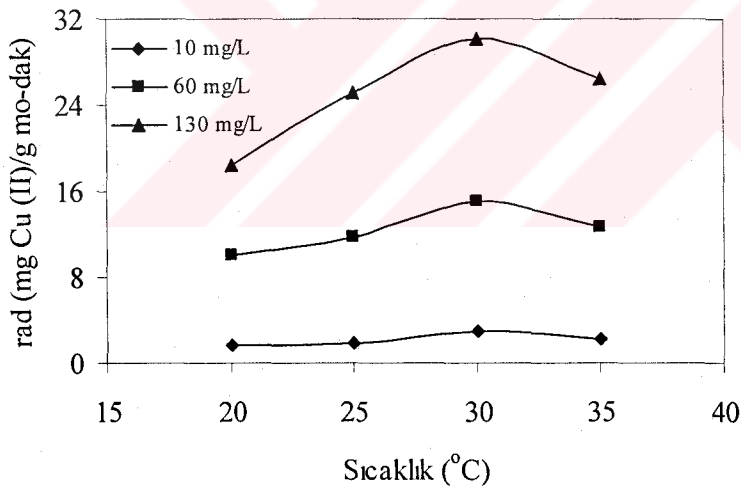
Başlangıç pH' sı	Q^0 (mg Cu (II)/ g-mo)	b (1/mg)	r^2
4,0	73,51	0,0113	0,998
4,5	79,89	0,0120	0,999
5,0	90,75	0,0104	0,999
5,5	96,85	0,0110	0,990

Tablo 4.8. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Başlangıç pH Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

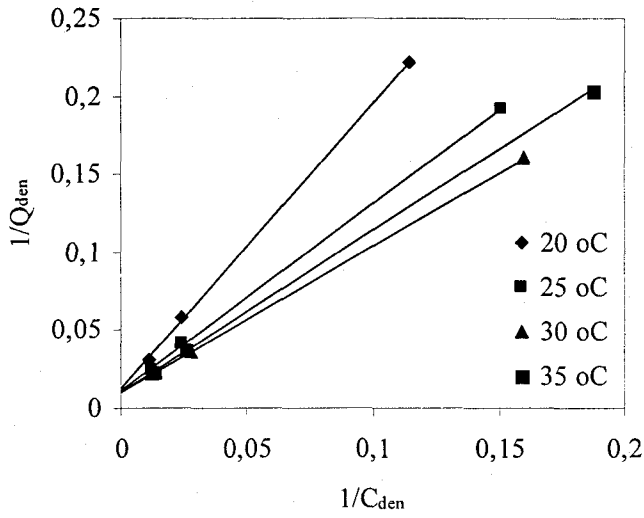
Başlangıç pH' sı	K_f	n	r^2
4,0	1,148	1,267	0,999
4,5	1,285	1,269	0,999
5,0	1,352	1,273	0,995
5,5	1,538	1,274	0,995

4.1.2.2. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

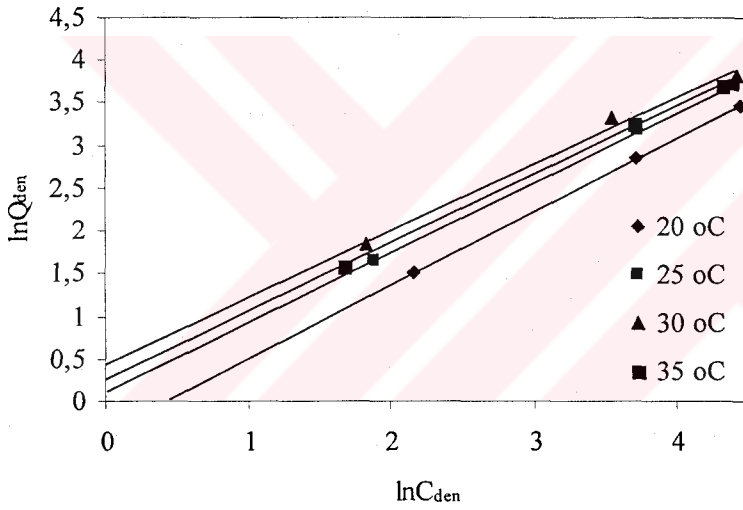
Bakır (II) adsorpsiyonunun *P. putida*' ya adsorpsiyonunun en çok 30 °C' de gerçekleştiği, daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklarda ise ilk adsorpsiyon hızlarının azaldığı Şekil 4.13' den görülmektedir. Sıcaklığın 20, 25, 30 ve 35 °C değerlerindeki Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15' de verilmiştir. Bu izotermlerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri ise, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10' da verilmiştir. Her iki izoterminden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine 30 °C' de ulaşılmıştır.



Şekil 4.13. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Sıcaklığın İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.14. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_o=1\text{g/L}$; $C_o=130\text{ mg/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)



Şekil 4.15. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_o=1\text{g/L}$; $C_o=130\text{ mg/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)

Tablo 4.9. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

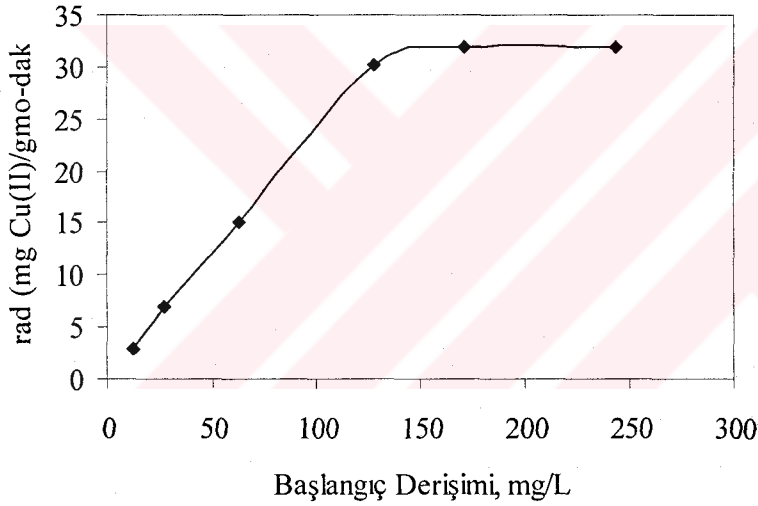
T, °C	Q^o (mg Cu (II)/ g-mo)	b (1/mg)	r^2
20	79,08	0,0069	0,999
25	87,98	0,0094	0,999
30	96,85	0,0110	0,990
35	92,45	0,0106	0,999

Tablo 4.10. Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

T, °C	K _f	N	r ²
20	0,706	1,165	0,999
25	1,114	1,221	0,993
30	1,538	1,274	0,995
35	1,286	1,245	0,994

4.1.2.3 Başlangıç Bakır (II) İyon Derişiminin Etkisi

Başlangıç bakır (II) iyon derişiminin 100 mg/L değerine kadar artışı ile ilk adsorpsiyon hızındaki artış Şekil 4.16' dan görülmektedir. Ancak 100 mg/L başlangıç metal iyon derişiminden sonra hücre yüzeyinin metal iyonlarınca doygunluğa erişmesi nedeniyle hızlar yaklaşık olarak sabitleşmektedir.



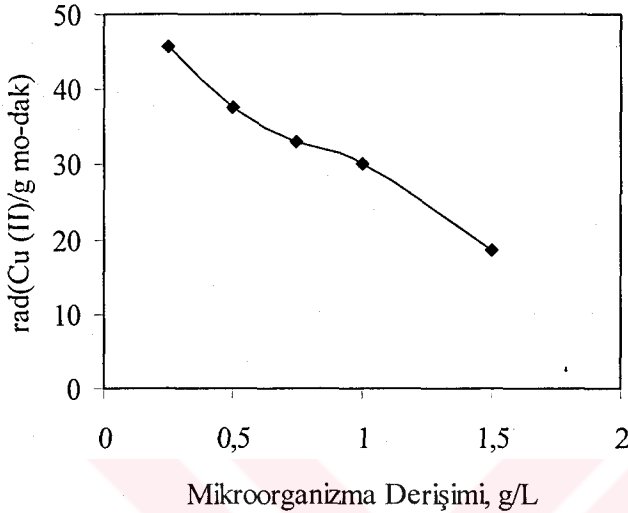
Şekil 4.16. Başlangıç Bakır (II) İyon Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızı Üzerine Etkisi ($X_0=1$ g/L; $T=30$ °C; $pH=5,5$; $KH=150$ rpm)

Tablo 4.11. Çeşitli Başlangıç Bakır (II) İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinliği

C _o (mg/L)	C _{xmax} (mg/L)	q _{max} (mg/g)	Yq _{max} /C _o (l/g)
12,49	6,40	6,40	0,512
27,35	13,85	13,85	0,506
62,50	30,44	30,44	0,487
128,08	49,41	49,41	0,386
170,68	49,75	49,75	0,291
243,68	51,27	51,27	0,217

4.1.2.4. Mikroorganizma Derişiminin Etkisi

Bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda ortamdaki mikroorganizma derişiminin artışı ile ilk adsorpsiyon hızları azalmıştır (Şekil 4.17). Mikroorganizma derişiminin arttırılması ile metal ve mikroorganizmanın temas yüzey alanının azalması hızı azaltıcı bir faktördür.

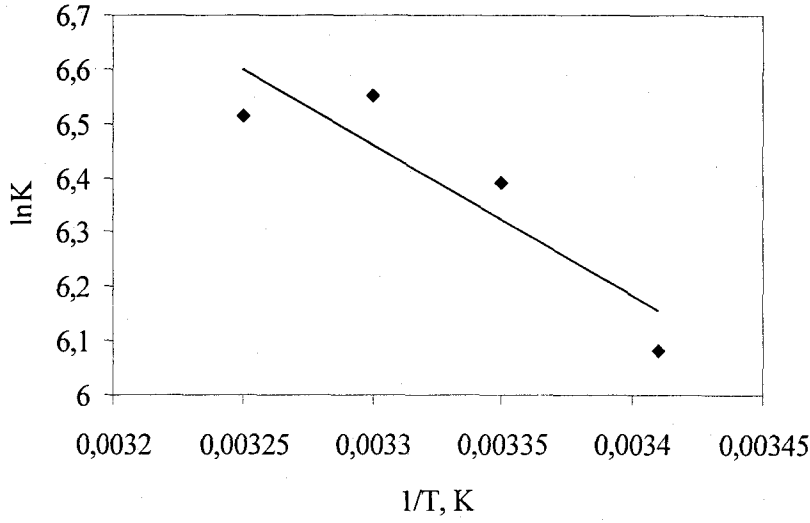


Şekil 4.17. *P. putida* Derişimi Değişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi (T=30 °C; C₀=130 mg/L; pH=5,5; KH=150 rpm)

4.1.1.5. Bakır (II) İçin Termodinamik Hesaplamalar

Farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35) yapılan bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda prosesin entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimini (ΔS°) hesaplamak için Tablo 4.9' da verilen Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri l/mg birimi ile verildiğinden, bakırın atom ağırlığı (63,546 g/mol) ile çarpılarak l/mol' e dönüştürölüp K değerleri elde edilmiştir. K değerlerinin logaritması alınıp, 1/T' ye karşı lnK değerleri grafiğe geçirilerek eğimden ΔH° değeri hesaplanmıştır (Şekil 4.18). Daha önce verilen formüllerden de ΔG° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

Bakır (II) adsorpsiyonu için elde edilen denklem ve bu denklemlerden elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.12' de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi entalpi değişimi pozitif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sıcaklıklarda prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda serbest enerji değişiminin negatif olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Çalışılan şartlarda entropi değişiminin işareti pozitiftir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesi boyunca adsorbentle adsorplayıcının karşılıklı etkileşiminden dolayı adsorbentin yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden meydana gelmektedir.



Şekil 4.18. Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin lnK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Tablo 4.12. Farklı Sıcaklıklarda Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler

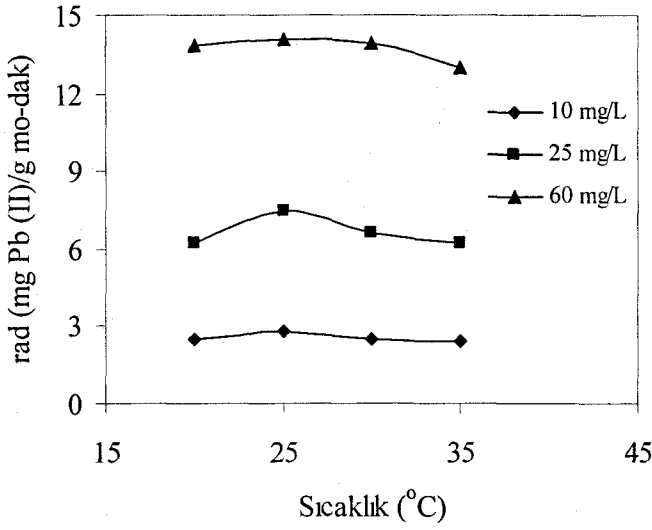
Sıcaklık (°C)	Denklem	lnK	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	r^2
20	$\ln K = -2780,6(1/T) + 15,64$	6,083	23,12	-14,818	126	0,809
25		6,392		-15,837	128	
30		6,55		-16,500	128	
35		6,512		-16,675	126	

4.2. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırılabilir Kaptaki *P. putida*' ya Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren İkili Metal İyonlarının Birlikte Adsorpsiyonu

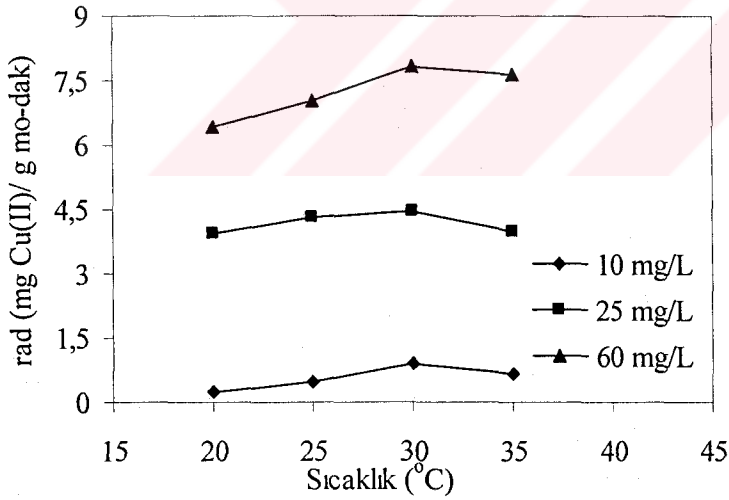
4.2.1. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi

Kurşun (II) ve bakır (II) içeren metal karışımlarından kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunun incelendiği tüm çalışmalarda ortam pH' sı her iki metal iyonunun optimum adsorplandığı pH=5,5' e ayarlanmıştır. Eşit derişimlerde kurşun (II) ve bakır (II) içeren adsorpsiyon ortamlarında (10 mg/L Pb (II), 10 mg/L Cu (II); 25 mg/L Pb (II), 25 mg/L Cu (II); 60 mg/L Pb (II), 60 mg/L Cu (II)) sıcaklığın etkisi 20, 25, 30 ve 35 °C' de araştırılmıştır. Hem kurşun (II) hem de bakır (II) için optimum sıcaklıklar tek bileşenli sistemde olduğu gibi kurşun (II) için 25 °C (Şekil 4.19), bakır (II) için de 30 °C (Şekil 4.20) olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri kurşun (II) için sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de, bakır (II) için sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24' de

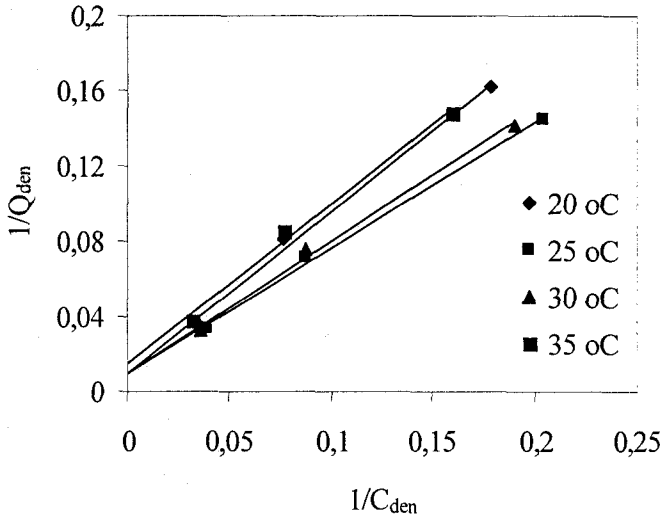
verilmiştir. Bu izotermlerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri ise kurşun için Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’ de, bakır (II) için Tablo 4.15 ve Tablo 4.16’ da verilmiştir.



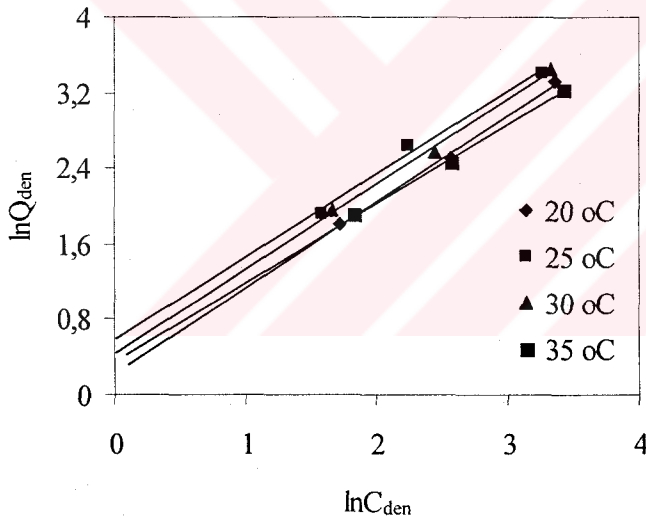
Şekil 4.19. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.20. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.21. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1\text{g/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)



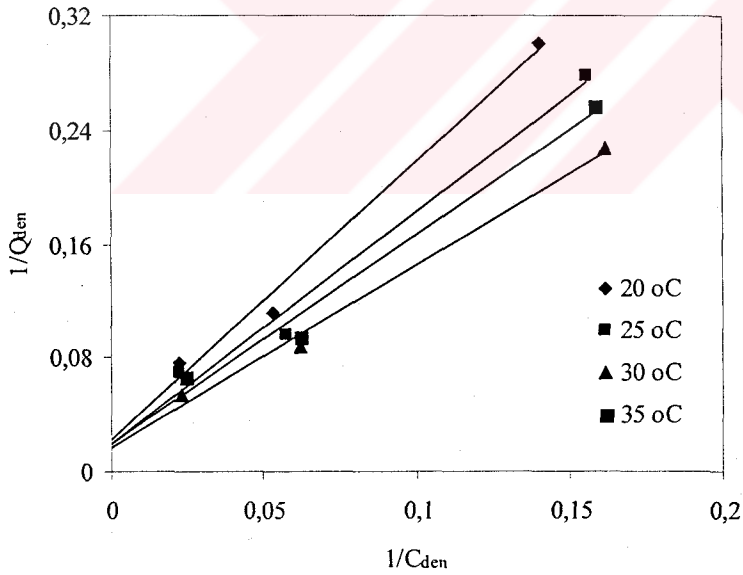
Şekil 4.22. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1\text{g/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)

Tablo 4.13. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Kurşun (II) için Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

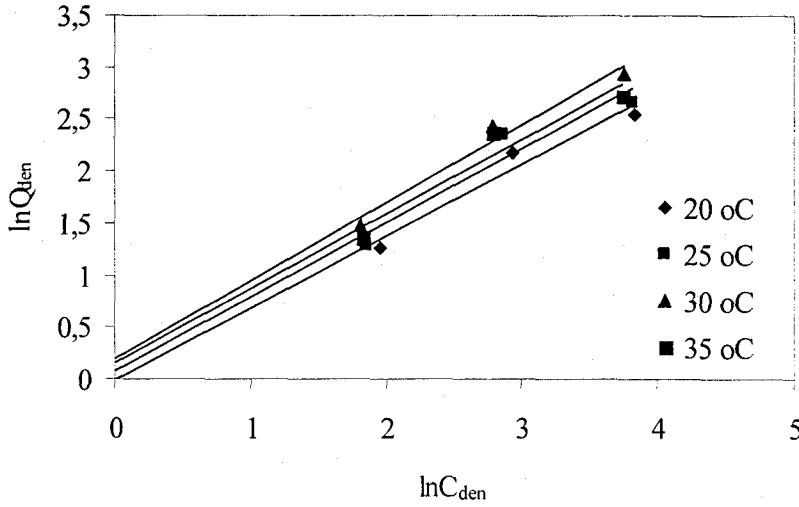
T, °C	Q° (mg Pb (II)/ g-mo)	b (1/mg)	r ²
20	99,27	0,0117	0,996
25	107,72	0,0122	0,998
30	100,78	0,0103	0,995
35	63,31	0,009	0,995

Tablo 4.14. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Kurşun (II) için Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

T, °C	K _f	n	r ²
20	1,248	1,095	0,997
25	1,800	1,142	0,994
30	1,543	1,112	0,998
35	1,399	1,183	0,998



Şekil 4.23. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modelin Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi (X₀=1g/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.24. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1\text{g/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)

Tablo 4.15. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Bakır (II) için Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

T, °C	Q^0 (mg Cu (II)/ g-mo)	B (1/mg)	r^2
20	44,37	0,0115	0,994
25	49,89	0,0124	0,989
30	59,33	0,0131	0,995
35	52,12	0,0130	0,989

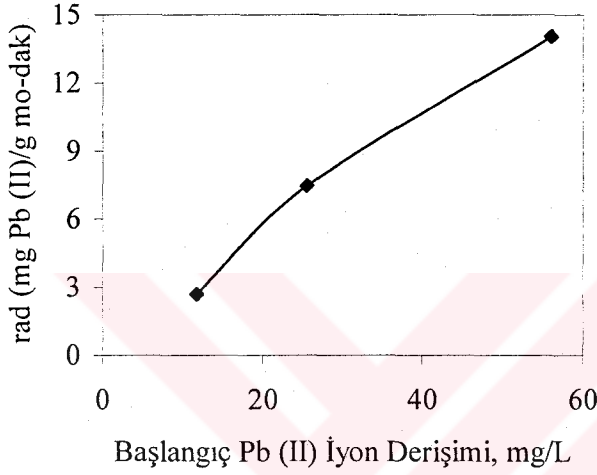
Tablo 4.16. Adsorpsiyon Ortamında Eşit Derişimlerde Birlikte Bulunan Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Farklı Sıcaklık Değerlerinde Bakır (II) için Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

T, °C	K_f	n	r^2
20	0,887	1,369	0,973
25	1,082	1,406	0,958
30	1,213	1,331	0,984
35	1,170	1,399	0,964

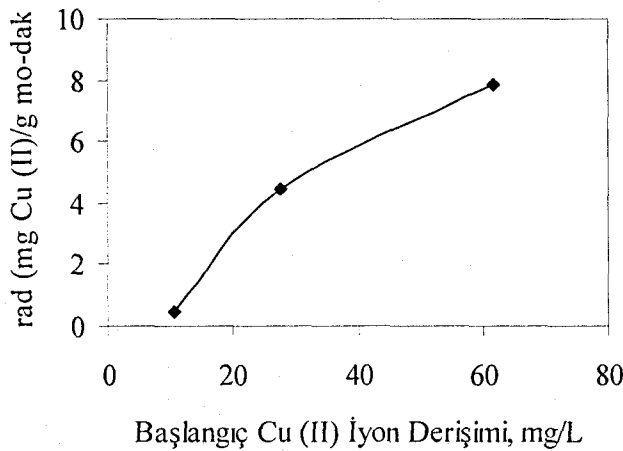
4.2.2. Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişiminin Etkisi

Eşit derişimlerde kurşun (II) ve bakır (II) içeren adsorpsiyon ortamında ilk adsorpsiyon hızlarının değişimi kurşun (II) için Şekil 4.25' de bakır (II) için ise Şekil 4.26' de verilmiştir.

İki veya daha çok metal iyonu bir arada bulunduğunda, metal iyonları mikroorganizmanın metal iyonlarını adsorplama kapasitesini tek tek bulundukları duruma göre arttırabilir (synergism), azaltabilir (antagonism), veya mikroorganizmanın adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişim yapmaz (non-interaction). *P. putida*' ya kurşun (II) ve bakır (II) birlikte adsorpsiyonunda her iki metal iyonu içinde ilk adsorpsiyon hızları tekli bulundukları sisteme göre düşmüştür. Bununla beraber ilk adsorpsiyon hızındaki azalma kurşun (II) iyonları için daha fazla olmuştur. Tablo 4.17' de ortamda kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının bulunmasının adsorpsiyon üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.25. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Başlangıç Kurşun (II) Derişimleri İle Değişimi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; T=25 °C; KH=150 rpm)



Şekil 4.26. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Başlangıç Kurşun (II) Derişimleri İle Değişimi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; T=25 °C; KH=150 rpm)

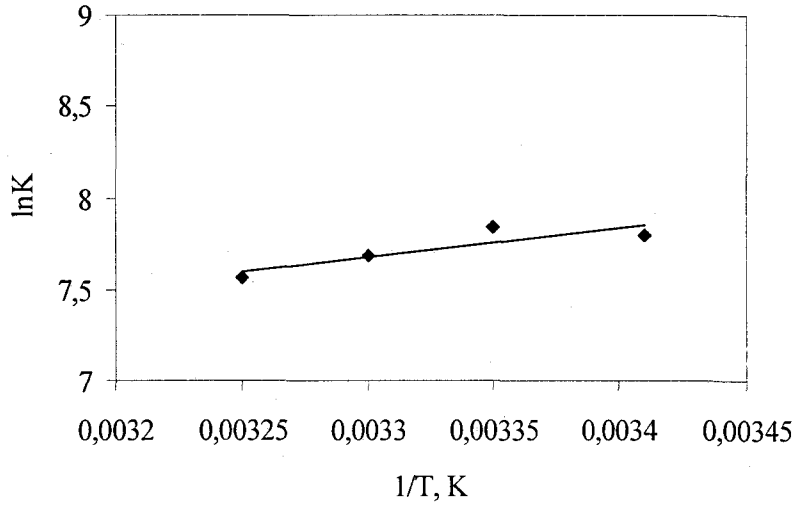
Tablo 4.17. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonları İçeren Ortamda Çeşitli Başlangıç Metal İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinlik Değerleri

Kurşun (II)				Bakır (II)			
C_o (mg/L)	C_{xmax} (mg/L)	q_{max} (mg/g)	Yq_{max}/C_o (l/g)	C_o (mg/L)	C_{xmax} (mg/L)	q_{max} (mg/g)	Yq_{max}/C_o (l/g)
11,75	6,90	6,90	0,587	10,56	4,40	4,40	0,416
25,54	14,05	14,05	0,550	27,63	11,47	11,47	0,415
56,03	30,50	30,50	0,544	61,69	20,93	20,93	0,399

4.2.3. Eşit Derişimlerde Bakır (II) ve Kurşun (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamı İçin Termodinamik Hesaplamalar

Farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35) yapılan adsorpsiyon ortamında eşit derişimlerde bulunan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda prosesin entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimini (ΔS°) hesaplamak için sırasıyla Tablo 4.13 ve Tablo 4.15' de verilen Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri l/mg birimi ile verildiğinden, bu metallerin atom ağırlıkları ile çarpılarak l/mol' e dönüştürölüp K değerleri elde edilmiştir. K değerlerinin logaritması alınıp, $1/T'$ ye karşı $\ln K$ değerleri grafiğe geçirilerek eğimden ΔH° değeri hesaplanmıştır (şekil 4.27, şekil 4.28). Daha önce verilen formüllerden de ΔG° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

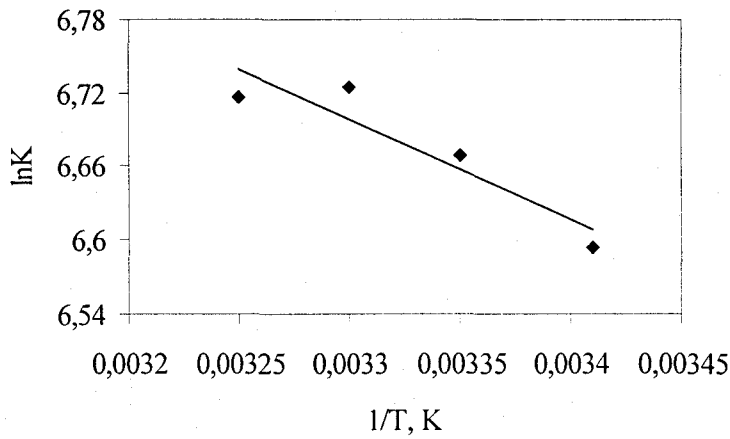
Çalışılan sıcaklıklarda, kurşun (II) ve bakır (II) adsorpsiyonu için elde edilen denklem ve bu denklemlerden elde edilen termodinamik parametreler sırasıyla Tablo 4.18 ve 4.19' da verilmiştir. Tablo 4.18 ve 4.19' dan görüldüğü gibi kurşun (II) için entalpi değişimi negatif, bakır (II) için ise pozitif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sıcaklıklarda prosesin kurşun (II) için ekzotermik, bakır (II) için endotermik olduğunu göstermektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda her iki metal iyonu için de serbest enerji değişiminin negatif olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekteşeceğini göstermektedir. Çalışılan şartlarda hem kurşun (II) hem de bakır (II) için entropi değişiminin işareti pozitifdir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesi boyunca adsorbentle adsorplayıcının karşılıklı etkileşiminden dolayı adsorbentin yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden meydana gelmektedir.



Şekil 4.27. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamında Kurşun (II) İçin Adsorpsiyonu İçin lnK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Tablo 4.18. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler

Sıcaklık (°C)	Denklem	lnK	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	r^2
20	$\ln K = 1578,9(1/T) + 2,46$	7,793	-13,13	-18,983	19,97	0,750
25		7,84		-19,424	21,12	
30		7,68		-19,347	20,52	
35		7,56		-19,358	20,22	



Şekil 4.28. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Ortamında Bakır (II) İçin Adsorpsiyonu İçin lnK Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Tablo 4.19. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İçeren Adsorpsiyon Farklı Sıcaklıklarda Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Elde Edilen Termodinamik Sabitler

Sıcaklık (°C)	Denklem	lnK	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	r^2
20	$\ln K = -811,37(1/T) + 9,37$	6,594	6,746	-16,062	77,84	0,861
25		6,669		-16,523	78,08	
30		6,724		-16,938	78,20	
35		6,717		-17,201	77,75	

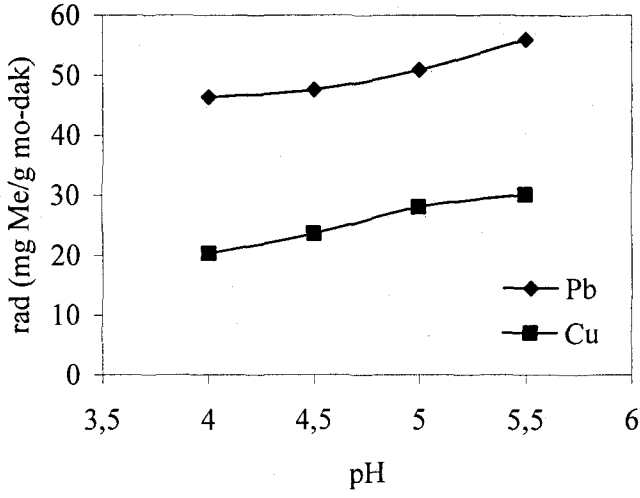
4.3. Kurşun (II) ve Bakır (II) iyonlarının Tekli ve İkili Bileşenlerinin *P. putida*' ya Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması

4.3.1. Kesikli Düzendeki Karıştırmalı Tepkime Kabında Metallsiz Ortamda Üretilip İnaktif Hale Getirilen *P. putida*' ya Metal Adsorpsiyonu

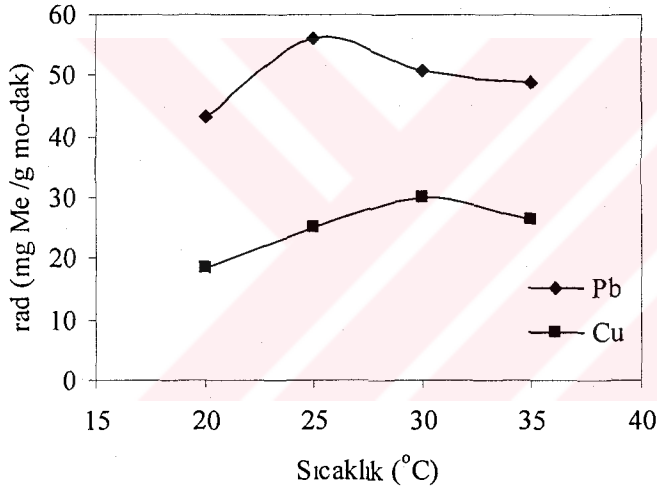
4.3.1.1. Kurşun (II) ve Bakır (II) iyonlarının Tekli Adsorpsiyonu

Hem kurşun (II) hem de bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH' ı ve sıcaklık önemli bir parametredir. *P. putida* ile kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının en iyi etkileşiminin başlangıç pH' sının 5,5 olduğu Şekil 4.29' dan görülmektedir. Optimum sıcaklıkların ise kurşun (II) için 25 °C ve bakır (II) için 30 °C' de olduğu Şekil 4.30' dan görülmektedir.

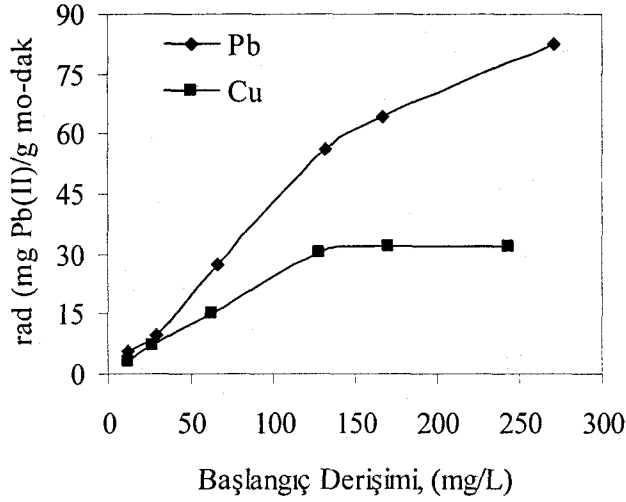
Çeşitli başlangıç bakır (II) iyon derişimlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında optimum başlangıç bakır (II) iyon derişimi 130 mg/L olarak bulunmuştur. 130 mg/L başlangıç bakır (II) iyon derişimlerine kadar adsorpsiyon hızları artmıştır ve daha yüksek derişimlerde ise yaklaşık sabit kalmıştır. Kurşun (II) iyonları için ise çeşitli başlangıç kurşun (II) iyon derişimlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 250 mg/L' lik başlangıç kurşun (II) iyon derişimine kadar adsorpsiyon hızı artmıştır. Her iki metal içinde yüksek metal iyon derişimlerinde mikroorganizmanın metal alma etkinliklerinin düştüğü Tablo 4.20' den görülmektedir.



Şekil 4.29. Başlangıç pH'ının ilk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; $C_0=130$ mg/l; KH=150 rpm; Pb (II) için $T=25^\circ\text{C}$; Cu (II) için $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.30. Sıcaklığın ilk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; $C_0=130$ mg/l; KH=150 rpm)



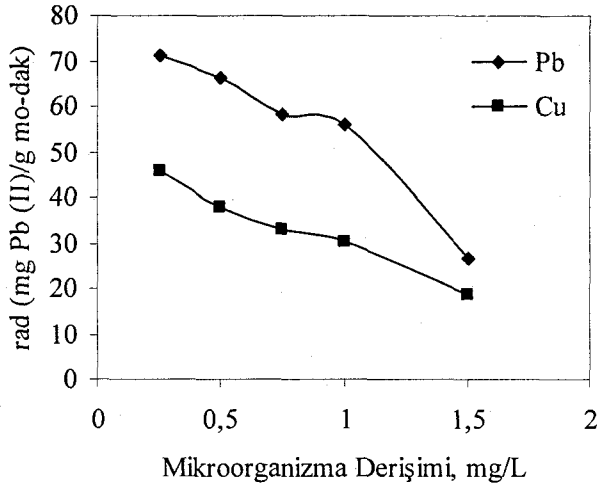
Şekil 4.31. Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm; Pb (II) için $T=25^\circ\text{C}$; Cu (II) için $T=30^\circ\text{C}$)

Tablo 4.20. Çeşitli Başlangıç Metal İyon Derişimlerinde Maksimum Adsorplanan Metal İyonu Derişimleri ve Mikroorganizmanın Metal Alma Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması

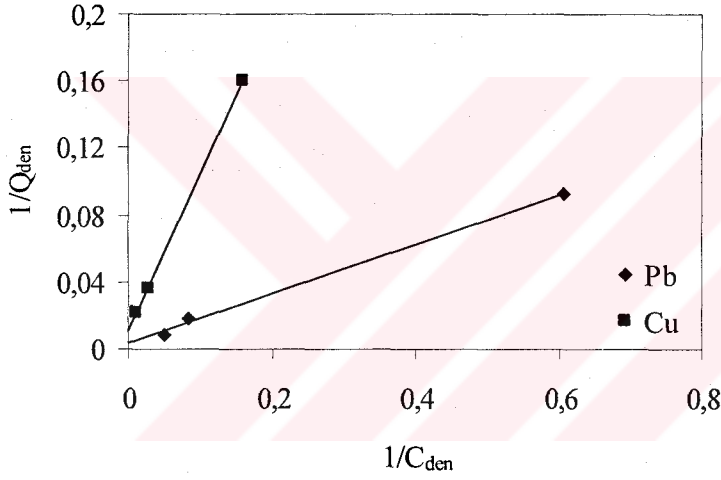
Kurşun (II)				Bakır (II)			
C_0 (mg/L)	$C_{x\max}$ (mg/L)	$q_{\max}$ (mg/g)	$Yq_{\max}/C_0$ (l/g)	C_0 (mg/L)	$C_{x\max}$ (mg/L)	$q_{\max}$ (mg/g)	$Yq_{\max}/C_0$ (l/g)
12,42	10,77	10,77	0,867	12,49	6,40	6,40	0,512
29,38	24,28	24,28	0,826	27,35	13,85	13,85	0,506
66,25	54,17	54,17	0,818	62,50	30,44	30,44	0,487
132,15	107,55	107,55	0,813	128,08	49,41	49,41	0,386
166,86	132,68	132,68	0,795	170,68	49,75	49,75	0,291
270,62	185,57	185,57	0,686	243,68	51,27	51,27	0,217

Adsorpsiyon ortamındaki mikroorganizma derişiminin artması ile hem kurşun (II) hem de bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda ilk adsorpsiyon hızlarının azaldığı Şekil 4.32' den görülmektedir. Yüksek mikroorganizma derişimlerinde mikroorganizmaların birbirleriyle temasının artması sonucu yığınlar oluşur. Bu da metal iyonları ile mikroorganizmanın etkileşiminin azalmasına neden olarak adsorpsiyon hızının azalmasına yol açar.

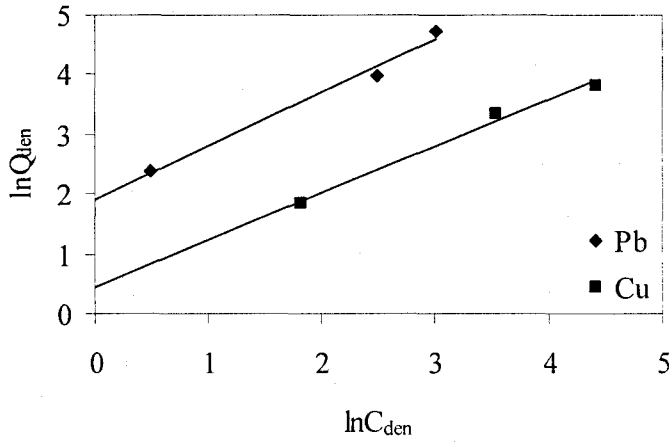
Her bir metal iyonu için belirlenen optimum başlangıç pH ve sıcaklıkta Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34' de adsorpsiyon sabitleri de Tablo 4.21' de verilmiştir. Her iki metal iyonunun *P. putida*' ya adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.32. Mikroorganizma Derişiminin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi (pH=5,5; $C_0=130$ mg/L; KH=150 rpm; Pb (II) için $T=25^\circ\text{C}$; Cu (II) için $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.33. Optimum Koşullarda Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi (Xo=1 g/L; pH=5,5; KH=150 rpm; Pb (II) için $T=25^\circ\text{C}$; Cu (II) için $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.34. Optimum Koşullarda Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi (Xo=1 g/L; pH=5,5; KH=150 rpm; Pb (II) için T=25°C; Cu (II) için T=30 °C)

Tablo 4.21. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izoterminden Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

<i>P. putida</i>	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi	
	Q°	b	K _f	n
Kurşun (II)	270,44	0,0251	6,664	1,113
Bakır (II)	96,85	0,0110	1,538	1,274

Şekillerden ve tablolardan görüldüğü gibi *P. putida* bakır (II)' ye göre kurşun (II)' yi daha fazla adsorplamaktadır.

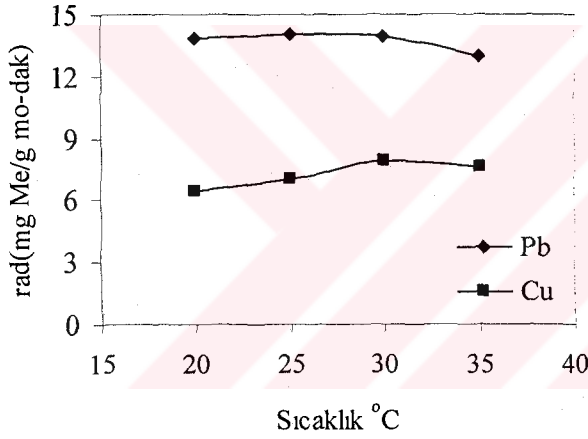
Çalışılan sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35) kurşun (II) için entalpi değeri (ΔH°) -18,686 kJ/mol olarak bulunurken, bakır (II) için 23,12 kJ/mol olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi ($-\Delta G^\circ$) kurşun (II) için 20,825- 21,016 kJ/mol değerleri arasında değişirken bakır (II) için 14,818-16,675 kJ/mol değerleri arasında değişmiştir. Her iki metal içinde ΔG° ' nin negatif olması prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini gösterir. Entropi değişimi (ΔS°), kurşun (II) için 7,3-8,4 J/molK arasında değişirken bakır (II) için 126-128 J/molK arasında değişmiştir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesi boyunca adsorbentle adsorplayıcının karşılıklı etkileşiminden dolayı adsorbentin yüzeyinde değişiklikler meydana geldiğinin göstergesidir.

4.3.1.2. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Birlikte Adsorpsiyonu

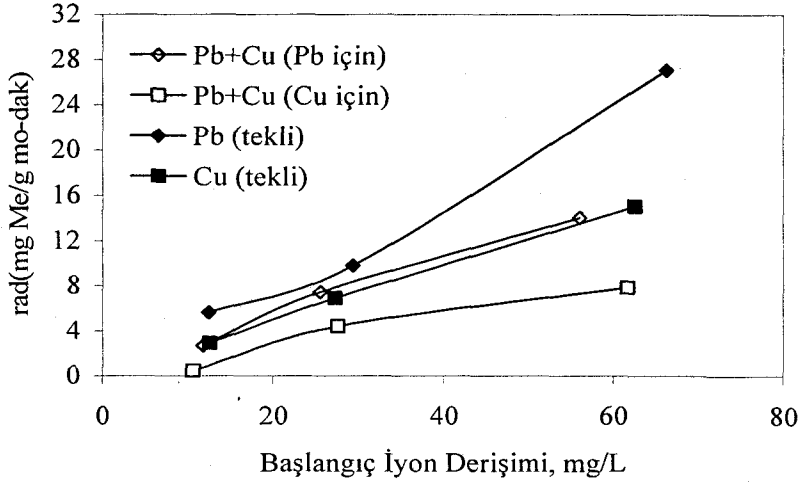
Kurşun (II) ve bakır (II) içeren metal karışımlarından kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunun incelendiği tüm çalışmalarda ortam pH' sı her iki metal iyonunun optimum adsorplandığı pH=5,5' e ayarlanmıştır. Eşit derişimlerde kurşun (II)

ve bakır (II) içeren adsorpsiyon ortamlarında hem kurşun (II) hem de bakır (II) için optimum sıcaklıklar tek bileşenli sistemde olduğu gibi kurşun (II) için 25 °C ve bakır (II) için de 30 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.35). Eşit derişimlerde kurşun (II) ve bakır (II) içeren adsorpsiyon ortamında tekli bulundukları adsorpsiyonla karşılaştırılmalı olarak ilk adsorpsiyon hızlarının değişimi Şekil 4.36' da verilmiştir. Adsorpsiyon ortamındaki metal derişimlerinin artmasıyla ilk adsorpsiyon hızları iki metal içinde artmıştır. Ancak adsorpsiyon hızları tekli bulundukları sisteme göre düşmüştür. Bununla beraber ilk adsorpsiyon hızındaki azalma kurşun (II) iyonları için daha fazla olmuştur. Ayrıca toplam iyon derişimindeki artış toplam olarak daha fazla adsorpsiyona yol açmaktadır. Tablo 4.17' de ortamda kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının birlikte bulunmasının adsorpsiyon üzerine etkisi verilmiştir.

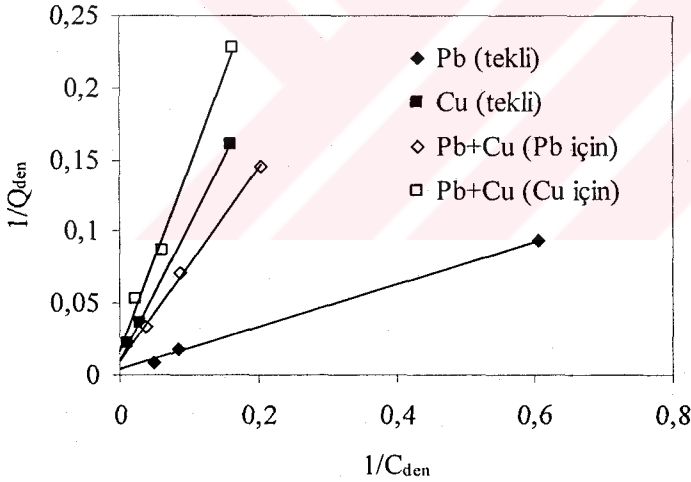
Her iki metal içinde tekli ve ikili karışımlarında optimum şartlarda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri sırasıyla Şekil 4.36 ve Şekil 4.37' de gösterilmiştir. Bu izotermelerden elde edilen adsorpsiyon sabitleri ise Tablo 4.22' de verilmiştir.



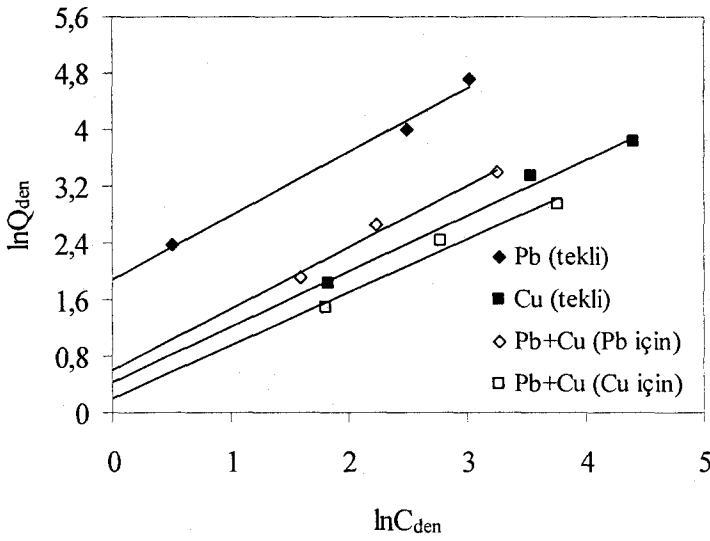
Şekil 4.35. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Bakır (II) ve Kurşun (II) İyonlarının *P. Putida*' ya Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının Sıcaklık İle Değişimi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; $C_0=60$ mg/L Pb (II) +60 mg/L Cu (II); KH=150 rpm)



Şekil 4.36. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Tekli Sistemleri İle Karşılaştırmalı Olarak Başlangıç Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin İlk Adsorpsiyon Hızına Etkisi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm; Pb (II) için $T=25^\circ\text{C}$; Cu (II) için $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 4.37. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Tekli Sistemleri İle Karşılaştırmalı Farklı Sıcaklık Değerlerinde Langmuir Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1$ g/L; pH=5,5; KH=150 rpm)



Şekil 4.38. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun(II) ve Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Tekli Sistemleri İle Karşılaştırmalı Olarak Farklı Sıcaklık Değerlerinde Farklı Sıcaklık Değerlerinde Freundlich Modeline Göre Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi ($X_0=1\text{g/L}$; $\text{pH}=5,5$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)

Tablo 4.22. Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Tekli ve İkili Adsorpsiyon Ortamlarında Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izoterminden Elde Edilen Adsorpsiyon Sabitleri

<i>P. putida</i>	Tek Metal				İki Metal bir arada			
Metal	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi		Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi	
	Q^0	b	K_f	n	Q^0	b	K_f	n
Kurşun (II)	270,44	0,02151	6,664	1,113	107,72	0,0122	1,800	1,142
Bakır (II)	96,85	0,01100	1,538	1,274	59,33	0,0131	1,213	1,331

Çalışılan sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35), eşit derişimlerde kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını birlikte içeren adsorpsiyon ortamında, kurşun (II) için entalpi değeri (ΔH°) -13,13 kJ/mol olarak bulunurken, bakır (II) için 6,746 kJ/mol olarak bulunmuştur. Her iki metal iyonu içinde adsorpsiyon ortamında tekli bulundukları duruma göre entalpi değeri düşmüştür. Serbest enerji değişimi ($-\Delta G^\circ$) kurşun (II) için 18,983-19,358 kJ/mol değerleri arasında değişirken bakır (II) için 16,062 -17,201 kJ/mol değerleri arasında değişmiştir. Her iki metal içinde ΔG° ' nin negatif olması prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini gösterir. Entropi değişimi (ΔS°), kurşun (II) için 19,97-21,12 J/molK arasında değişirken bakır (II) için 77,84-78,20 J/molK arasında değişmiştir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesi

boyunca adsorbentle adsorplayıcının karşılıklı etkileşiminden dolayı adsorbentin yüzeyinde değişiklikler meydana geldiğinin göstergesidir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ağır metallerden kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının inaktif *P. putida* ile tekli ve ikili adsorpsiyonu kesikli düzende karıştırmalı tepkime kabında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şöyledir:

1. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının tek tek bulundukları ortamda *P. putida*' ya adsorpsiyonunda her iki metal içinde optimum başlangıç pH' sı 5,5 olarak bulunmuştur. Bu iki metal iyonu asidik pH' larda mikroorganizmaya bağlanmaktadır. Optimum pH' lardan daha düşük pH' larda metal iyonları mikroorganizmaya bağlanmak için ortamdaki H⁺ iyonları ile yarışmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde hücre yüzey yükü pozitif olacağından, pozitif yüklü metal katyonları hücre yüzeyinden uzaklaşacaktır. Bu durumda mikroorganizma hücreleri ile metal iyonları arasındaki etkileşim azalmaktadır.
2. *P. putida*' ya kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum sıcaklıklar; kurşun (II) için 25 °C, bakır (II) için 30 °C olarak bulunmuştur. Bu metallerin ikili karışımlarını eşit derişimlerde içeren adsorpsiyon ortamında her iki metal içinde bulunan optimum pH' da (5,5) sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Optimum sıcaklıklar tek metalli sistemlerde olduğu gibi kurşun (II) için 25 °C, bakır (II) için 30 °C olarak bulunmuştur. Bu metal iyonlarının her iki durumda da mikroorganizmaya adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur.
3. Adsorpsiyon ortamındaki metal iyon derişimlerinin artırılması ile hem tek metal hem de iki metal içeren adsorpsiyon ortamında *P. putida*' ya adsorplanan metal iyon derişimleri zamanla artmıştır. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon hızı, denge ve etkinlik değerleri Tablo 5.1' de, bu metallerin *P. putida*' ya ikili adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon hızı, denge ve etkinlik değerleri Tablo 5.2' de gösterilmiştir.

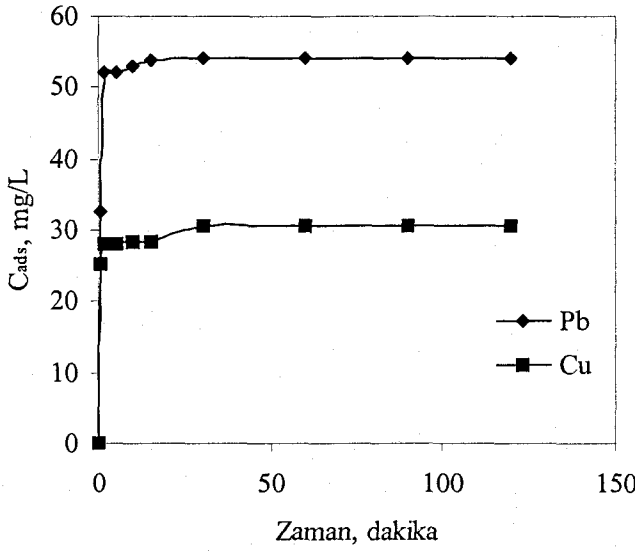
Tablo 5.1. Kesikli Karıştırılmalı Tepkime Kabında Bakır (II) ve Kurşun (II) iyonlarının *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Elde Edilen Adsorpsiyon Hızı Denge ve Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması ($X_0=1$ g/L)

Metal İyonu	Optimum pH	Optimum Sıcaklık, °C	C_0 mg/L	t_{den} dak.	C_{xden} mg/L	q_{den} mg/g	q_{max} mg/g	Yq_{max}/C_0 1/g
Pb ⁺²	5,5	25	66,25	15-30	12,08	54,17	54,17	0,818
Cu ⁺²	5,5	30	62,5	10-15	34,59	27,91	30,44	0,487

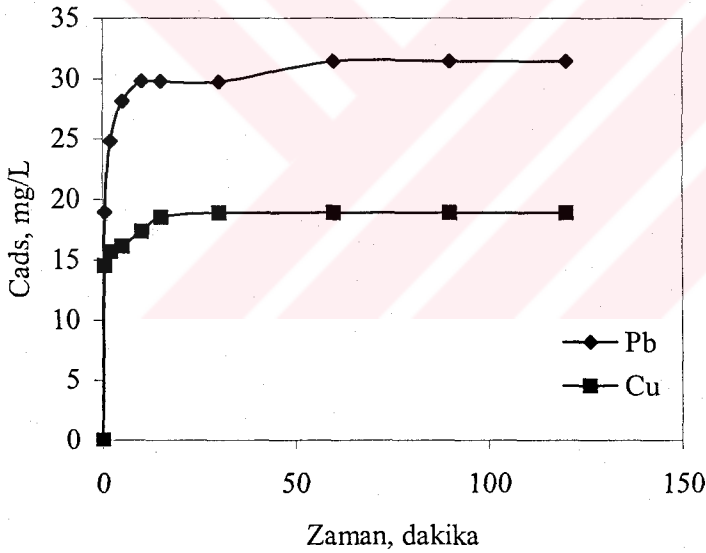
Tablo 5.2. Kesikli Karıştırılmalı Tepkime Kabında Eşit Derişimlerde Bakır (II) ve Kurşun (II) iyonlarını Birlikte İçeren Ortamda Bu Metallerin *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Optimum Koşullarda Elde Edilen Adsorpsiyon Hızı Denge ve Etkinlik Değerlerinin Karşılaştırılması ($X_0=1$ g/L)

Metal İyonu	Optimum pH	Optimum Sıcaklık, °C	C_0 mg/L	t_{den} dak.	C_{xden} mg/L	q_{den} mg/g	q_{max} mg/g	Yq_{max}/C_0 1/g
Pb ⁺²	5,5	25	56,03	30-60	25,95	30,08	30,50	0,544
Cu ⁺²	5,5	30	61,69	15-30	42,78	18,91	20,93	0,339

4. Tek metal iyonu bulunan adsorpsiyon ortamında *P. putida*'nın adsorpladığı kurşun (II) miktarı, bakır (II) miktarından daha fazladır (Şekil 5.1). İki metalin birlikte bulunduğu ortamda da kurşun (II) giderimi bakır (II) gideriminden daha fazladır. Ancak her iki metal içinde ortamda diğer metalin varlığı, giderilen metal miktarında azalmaya yol açmıştır. Bu azalma kurşun (II) için daha fazla olmuştur (Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Metal İyonlarının Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında *P. putida*' ya Adsorpsiyonunda Adsoplanan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişiminin Zamanla Değişimi ($X_0=1\text{g/L}$; $C_0=60\text{ mg/L}$; $\text{pH}=5,5$; Kurşun için $T=25\text{ }^\circ\text{C}$; Bakır için $T=30\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)



Şekil 5.2. Eşit Derişimlerde Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarını Birlikte İçeren Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında *P. putida*' ya Adsorpsiyonda Adsoplanan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişiminin Zamanla Değişimi ($X_0=1\text{g/L}$; $C_0=60\text{ mg/L}$; $\text{pH}=5,5$; Kurşun için $T=25\text{ }^\circ\text{C}$; Bakır için $T=30\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{KH}=150\text{ rpm}$)

5. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*' ya adsorpsiyonunda optimum ortam koşullarında elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34' de verilmiştir. Bu izotermiilerden hesaplanan Q_0 , K_f ve n değerleri Tablo 4.21' de gösterilmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi *P. putida* kurşun (II) iyonları için bakır (II)'den daha fazla

adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine sahiptir. Eşit derişimlerde kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını birlikte içeren adsorpsiyon ortamında optimum koşullarda elde edilen edilen Langmuir ve Freundlich izotermi de sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’ de verilmiştir. Bu izotermi den hesaplanan Q_0 , K_f ve n değeri Tablo 4.22’ de gösterilmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi *P. putida* bu metallerin tek bulundukları adsorpsiyon ortamında olduğu gibi kurşun (II) iyonları için bakır (II)’den daha fazla adsorpsiyon kapasitesi ve derecesine sahiptir.

6. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*’ ya tekli adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon hızı 0,25 g-kuru mo./L’ lik mikroorganizma derişiminde elde edilmiştir. Ortamdaki mikroorganizma derişimi çözültiden uzaklaştırılan metal miktarını etkilemekte, mikroorganizma derişimi arttıkça adsorplanan metal iyon derişimlerinde artmaktadır. Yüksek derişimlerde, mikroorganizmaların birbirleriyle daha çok etkileşimleri ile yığınlaşma ve topaklaşmanın oluşması sonucu adsorpsiyon için gerekli olan yüzey alanı azalmaktadır. Böylece yüksek mikroorganizma derişimlerinde adsorpsiyon hızları azalmaktadır.

7. Kesikli karıştırmalı tepkime kabında kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*’ ya tekli ve ikili adsorpsiyonu karşılaştırıldığında, kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon hızı bakır (II) iyonlarından daha fazladır. Her iki metal iyonu içinde eşit derişimlerde ikili olarak bulundukları ortamda adsorpsiyon hızları tekli bulundukları adsorpsiyon ortamına göre düşmüştür.

8. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida*’ ya tekli adsorpsiyonunda prosesin entalpileri sırasıyla -18,686 kJ/mol, 23,120 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu metalleri eşit derişimlerde içeren adsorpsiyon ortamında ise kurşun (II) ve bakır (II) iyonları için entalpi değeri sırasıyla -13,13 kJ/mol ve 6,75 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonları için serbest enerji değeri değişim değeri hem tekli hem de ikili adsorpsiyonda tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuştur. Bu da çalışılan sıcaklıklarda prosesin kendiliğinden gerçekleşeceğini gösterir. Kurşun (II) ve bakır (II) için entropi değeri hem tekli hem de ikili adsorpsiyonlarında tüm sıcaklıklarda pozitif bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon prosesi boyunca *P. putida*’ nın yapısında önemli değişikliklerin olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak sulu çözülti den kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *P. putida* ile giderilebileceği söylenebilir. Proseste kullanılan *P. putida*’ nın herhangi bir ön işleme tutulmadan; nispeten yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi, adsorpsiyonun çok yüksek olmayan sıcaklıklarda ve düşük pH’ larda gerçekleşmesi maliyet açısından bir avantaj olarak görülebilir. Bu iyonların adsorpsiyon ortamında tek tek bulundukları duruma göre ikili karışımlarını içeren adsorpsiyon ortamlarında da giderim sağlanmakla birlikte, her iki metal iyonu içinde adsorplanan miktarları azalmaktadır. Mikroorganizmaların bulundukları ortamdan

ağır metal iyonlarını şecici olarak biriktirme özelliklerinden yararlanarak, atıksu arıtımında kullanılması, özellikle düşük derişimlerde klasik yöntemlere göre daha pratik ve ekonomik bir prosestir. Prosesin kısa süreli olması da bir avantajtır.

Ağır metal içeren atıksular birden fazla ağır metal iyonu içerir. Burada yapılan çalışmada da adsorpsiyon ortamında eşit derişimlerde bulunan iki metal iyonu kullanılmıştır. Daha ileri çalışmalarda bir metal iyonunun derişimi sabit tutularak diğer metal iyonun derişiminin arttırılması ile metal iyonlarının birbirleri üzerine etkisi araştırılabilir.

Bu çalışmada kesikli düzende çalışan karıştırmalı kap kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda farklı reaktör tipleri (paket yataklı, sürekli akımlı gibi) kullanılabilir.

Burada ağır metal iyonlarının adsorpsiyonla giderimi için bir tek mikroorganizma kullanılmıştır. Daha ileri çalışmalarda birden fazla mikroorganizma kullanılarak, bu mikroorganizmaların birlikte ağır metalleri giderme özellikleri belirlenebilir.

Bu çalışmada kullanılan atıksu laboratuarda metal iyonlarının tuzlarından hazırlanmıştır (sentetik atıksu). Daha ileriki çalışmalarda ağır metal iyonlarını içeren bir endüstriyel atıksu kullanılarak mikroorganizmalarla adsorpsiyon çalışılabilir. Bu şekilde atıksuda bulunan diğer bileşenlerin adsorpsiyon üzerine etkisi belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Aksu, Z., Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal, T., 1993, Atıksulardaki bakır (II) krom (VI) ve kurşun (II) iyonlarının çeşitli mikroorganizmalarla adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi", Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences, 19, 283-293.
- Bergey, D. H., 1974, Bergey' s manual of determinative bacteriology, 8th edition, Williams and Willkins, 565-574, Baltimor.
- Beyazıt, N., Peker, İ., 1998, Atıksularda ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, 209-215.
- Boyer, A., Magnin, J.P. and Ozil, P., February 1998, Copper ion removal by *Thiobacillus ferrooxidans*, Biotechnology Letters, Vol. 20, No. 2, 187-190.
- Cihangir, N., Sağlam, N., 1996, *Phanerochaete chrysosporium* ME-446 ile ağır metallerin biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar, Tr. Journal of Biology, 21, 267-272.
- Çalık, A., Dursun, A., Y., Aksu, Z., 1998, Biyosorpsiyonun atıksulardaki demir (III)-siyanür kompleks iyonlarının giderimine uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1335-1340.
- Dönmez G., Ç., Öztürk, A., Aksu, Z., Kutsal T., 1998, Çeşitli alg türlerinin biyosorbent olarak bakır (II) adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum 892-897.
- Dönmez, G. and Aksu, Z., 1999, The effect of copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeast , Proses Biochemistry, 35, 135-142.
- Dönmez, G. and Aksu Z., 2001, Bioaccumulation of copper (II) and nickel (II) by the non-adapted and adapted growing *Candida sp.*, Water Research, Vol.35, No.6, 1425-1434.
- Dursun, A.Y.,Uslu, G., Tepe, O., Cuci, Y., Ekiz, H. İ., 2003a, A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*, Biochemical Engineering Journal, 15, 87-92.
- Dursun, A.Y.,Uslu, G., Cuci, Aksu, Z., 2003b, Bioaccumulation of copper (II), lead (II) and chromium (VI) by growing *Aspergillus niger*, Process Biochemistry, 38, 1647-1651.
- Goyal, N., Jain, U.C., Banerjee, 2003, Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals, Advances in Environmental Research, 7, 311-319.
- Gündüz, Turgut, 1998, *Çevre Sorunları*, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara
- İleri, R., Sümer B., Şengörür B., 1993, Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması, Ekoloji Çevre Dergisi, Sayı: 7, 39-45.

- İleri R., Sümer, B., Şengörür, B., 1994, Atıksulardaki bakır (II) iyonlarının biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Sayı: 11, 16-21.
- Kargı, F., 1995, *Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 211s.
- Kılıçarslan, S., Nurbaş M., Kutsal, T., 1998, Ağır metal iyonlarını içeren besin ortamında üreyen mikroorganizmalarla kesikli sistemde Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu, *UKMK-3 Bildiri Kitabı*, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 886-891.
- Kuyucak, N., and Volesky, B., 1988, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, Vol.10, No.2, 137-142.
- Liu, H.L., Chen, B.Y., Len, Y.W., Cheng, Y.C., 2004, Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*, *Chemical Engineering Journal*, 97, 195-201.
- Muter, O., Patmalnieks, A., Rapoport, A., 2001, İnterrelations of the yeast *Candida utilis* and Cr (IV) metal reduction and its distribution in the cell and medium, *Process Biochemistry*, 36, 963-970.
- Niu, H., Xu, X.S., Wang, J.H., 1993, Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass, *Biotechnology and Bioengineering*, 42, 785-787.
- Norberg, A.B. and Persson, H., 1984, Accumulation of heavy metal ion by *Zoogloea ramigera*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXVI, p.p. 239-246.
- Nourbakhsh, M.N., Kiliçarslan, S., İlhan, S., Özdağ, H., 2002, Biosorption of Cr^{+6} , Pb^{+2} and Cu^{+2} ions in industrial waste water on *Bacillus sp.*, *Chemical Engineering Journal*, 85,351-355.
- Öner, M.,*Genel Mikrobiyoloji*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 1985.
- Özçelik, S., *Genel Mikrobiyoloji*, 1985, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No.1, Konya, 271s.
- Özer, D., Ekiz, H., İ., Özer, A., Aksu Z., Kutsal, T., Çağlar A., 1994, Kadmiyum (II) iyonlarının akışkan yataklı kolonda *Cladophora crispata*, *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris Leibleinii* Kült'e adsorpsiyonu, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6, 1, 165-174.
- Özer, A., Ekiz, H. İ., Özer, D., Kutsal, T., Çağlar, A., 1995, Demir (III) iyonlarının kesikli reaktörde *Schizomeris leibleinii* ve *Rhizopus arrhizus'* a adsorpsiyon, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 1, 162-170.

- Özer, A., Ekiz H. İ., Özer, D., Kutsal, T., Çağlar A., 1997a, Kurşun (II) iyonlarının kesikli reaktörde *Rhizopus arrhizus*' a adsorpsiyonuna ortam koşullarının etkisi, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9, 2, 85-93.
- Özer, A., Özer, D., Ekiz, H. İ., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., 1997b, Demir (III) iyonlarının *Schizomeris leibleinii*' ye adsorpsiyonu, Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences, 21, 183-188.
- Özer, A., Özer, D., Dursun, G., 2000, Kadmiyum (II) ve çinko (II) iyon karışımlarından *Cladophora crispata*' ya metal iyonlarının adsorpsiyonu, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12, 1, 225-234.
- Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F., 2001, Eguilibrium biosorption studies in single and multi-metal sistemler, Process Biochemistry, 37, 115-124.
- Sağ, Y., Kaya, A., Kutsal, T., 1998a, Bakır (II) ve çinko (II) iyonlarının *R. arrhizus*' a tek ve iki bileşenli biyosorpsiyonunun incelenmesi, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi Erzurum, 916-921.
- Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., 1998b, Yarışmalı ve modifiye edilmiş Langmuir modellerinin, krom (VI) ve demir (III) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*' e simultane biyosorpsiyonuna uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1353-1358
- Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., 1998c, İkili metal karışımlarından krom (VI), demir (III) ve bakır (II) iyonlarının *R. arrhizus* ve *C. vulgaris*' e yarışmalı biyosorpsiyonu, Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences, 22, 145-154.
- Sağ, Y., Hancı, İ., Kutsal, T., 1998d, Dolgulu kolon reaktörde *R. arrhizus* üzerine krom (VI) ve demir (III)' ün simultane biyosorpsiyonuna yarışmalı Freundlich modelinin uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı , Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1347-1352.
- Şengül, F., Küçükgül, Y. E., 1990, *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir 211s.
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W., Garg, S.K., 2002, Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, Chemosphere, 48, 427-435.
- Ting, Y.P., Lawson F., Prince and I.G., 1991, Uptake of cadmium and zinc by alga *Chlorella vulgaris*. Part II multi ion situation, Biotechnology and Bioengineering, 37, 445.
- TS 266, 22 Nisan 1985, Resmi Gazete, Sayı 18733.
- Türkiye Çevre Vakfı, *Türk Çevre Mevzuatı*, 1992, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Cilt 2.

- Uslu, G., Ekiz, H. İ., Özer, A., Özer, D., 1996a, *Rhizopus arrhizus*' un üreme hızı üzerine kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının birlikte etkisi, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İTÜ, İstanbul, 983-987.
- Uslu, G., Ekiz, H. İ., Özer, A., Özer, D., 1996b, Kadmiyum (II) iyonlarının *Rhizopus arrhizus*' un üreme hızına etkisi, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İTÜ, İstanbul, 979-982.
- Uslu, G., Ekiz, H. İ., Özer, A., Özer, D., 1998, Atıksularda bulunan bakır (II) iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ile giderilmesi, Kayseri 1.Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı, 268-272.
- Uslu, G., 1999, Kadmiyum (II), kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının *Rhizopus arrhizus*' un üreme kinetiği üzerine etkisi ve adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uslu, G., A., Özer, Ekiz, H.İ., 2002, The effect of Cd (II) ions on the growth of *Rhizopus arrhizus*, Fresenius Environmental Bulletin, Vol 11, No 5, 259-262.
- Uslu, G., Dursun, A.Y., Ekiz, H. İ., Aksu Z., 2003, The effect of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions of the growth and bioaccumulation properties of *Rhizopus arrhizus*, Process Biochemistry, 39, 105-110.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F. L. P., Leite, S. G. F., 2001, Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.*, Process Biochemistry, 36, 869-873.
- Wang, L., Chua, H., Zhou, Q., Wong, P.K., Sin, S.N., Lo, W.L., Yu, P.H., 2003, Role of cell surface components on Cu²⁺ adsorption by *Pseudomonas putida* 5-x isolated from electroplating effluent, Water Research, 37, 561-568.

ÖZGEÇMİŞ

11.04.1980 yılında Elazığ’ da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Elazığ’ da tamamladı. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2001 yılında mezun oldu. Halen Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrencisidir.

Mehtap TANYOL

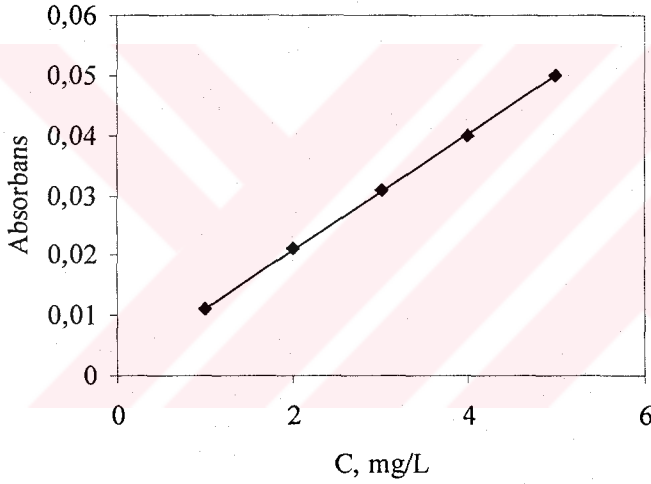


EKLER

EK-1

Kurşun (II) ve Bakır (II) İyon Derişimlerinin Tayini

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının analizi için, 1g/L' lik stok çözeltilerinden seyreltme yapılarak çeşitli derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbans değerleri okunarak her bir metal için lineer çalışma doğrusu elde edilmiştir. Bu çalışma doğrularından ortamda adsorplanmadan kalan metal iyon derişimleri mg/L olarak bulunur. Her yapılan analiz için bu çalışma doğruları yeniden hazırlanır. Şekil E1.1' de de kurşun (II) iyonları için kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresinin çalışma doğrusu verilmiştir.



Şekil E1.1. Kurşun (II) İyon Tayini İçin Kullanılan Çalışma Doğrusu

EK-2

Metal Adsorpsiyon Hızının Bulunması

Metal iyonlarının mikroorganizmalar tarafından adsorpsiyonunda ilk basamak oldukça hızlı olup, birkaç dakika sürmekte, ikinci basamak ise oldukça yavaş olup, sistem dengeye gelmektedir. Metal adsorpsiyon hızları ilk basamakta birim zamanda (dakikada) birim kuru mikroorganizma kütlesi (gram kuru kütle) başına adsorplanan metal iyonu miktarı (mg metal iyonu) olarak hesaplanır. Adsorplanan metal iyonu derişimi (mg/L) zamana (dakika) karşı grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta C_{ads}/\Delta t$ hesaplanarak, bulunan değer adsorplayıcı derişimine bölünmüştür. Böylece adsorpsiyon hız değeri elde edilmiştir.

Örneğin; kurşun (II) iyonunun *P. putida*' ya ilk adsorpsiyon hızı $X_0=1$ g/L, $C_0=132,15$ mg/L, $T=25$ °C ve $pH=5,5$ ' de $55,94$ mg/g-dak olarak bulunmuştur.

$$rad = \frac{1}{X} \frac{dC}{dt}$$

$$rad = \frac{132,15 - 20,27}{2} = 55,94 \text{ mg/ g-dak}$$

EK-3

Mikroorganizma Metal Alma Etkinlik Katsayısının Hesaplanması

Metal iyonlarının kuru mikroorganizma ile adsorpsiyonunda mikroorganizmanın metal alma etkinliği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$Y_{q_{\max}}/C_o = q_{\max}/C_o$$

Kurşun (II) iyonlarının kuru *P. putida*' ya adsorpsiyonunda;

$$C_o = 132,15 \text{ mg/L}$$

$$C_{\max} = 107,55 \text{ mg/L}$$

$$m_o = 1 \text{ g/L}$$

$$q_{\max} = 107,55 \text{ mg/L}$$

$$Y_{q_{\max}}/C_o = 107,55/132,15 = 0,813 \text{ l/g olarak bulunur.}$$

EK-4

Langmuir İzoterminin Hesabı

Langmuir izoterminin hesabında;

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b \cdot Q^o} \cdot \frac{1}{C_{den}}$$

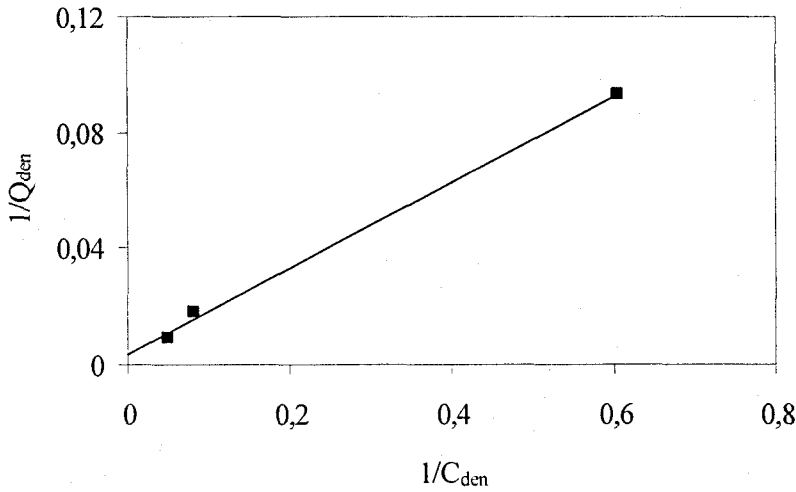
formülü kullanılmıştır. Bu denklemden $1/C_{den}$ ' e karşı $1/q_{den}$ grafiğe geçirilerek; $1/Q^o b$ ' den eğim, $1/Q^o$ dan kayma değerleri bulunmuştur. Örneğin kurşun (II) için $X_o=1$ g/L, $pH=5,5$, $T=25$ °C ve $KH=150$ rpm' de farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen , $1/C_{den}$ ve $1/q_{den}$ değerleri şöyledir.

C_o (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/L)	$1/C_{den}$ (L/mg)	$1/q_{den}$ (g/mg)
12,42	10,77	1,65	10,77	0,606	0,093
66,25	54,174	12,08	54,17	0,083	0,018
132,15	111,87	20,28	11,87	0,049	0,009

Burada, $1/C_{den}$ ' e karşı $1/q_{den}$ grafiğe geçirildiğinde (Şekil E4.1);

$$1/Q^o = 0,0037 \Rightarrow Q^o = 270,44$$

$$1/Q^o b = 0,1476 \Rightarrow b = 0,0251 \text{ olarak bulunur.}$$



Şekil E4.1. Kurşun (II) İçin Optimum Şartlarda Elde edilen Langmuir İzotermi

Freundlich İzoterminin Hesabı

Freundlich izoterminin hesabında;

$$\ln q_{den} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{den}$$

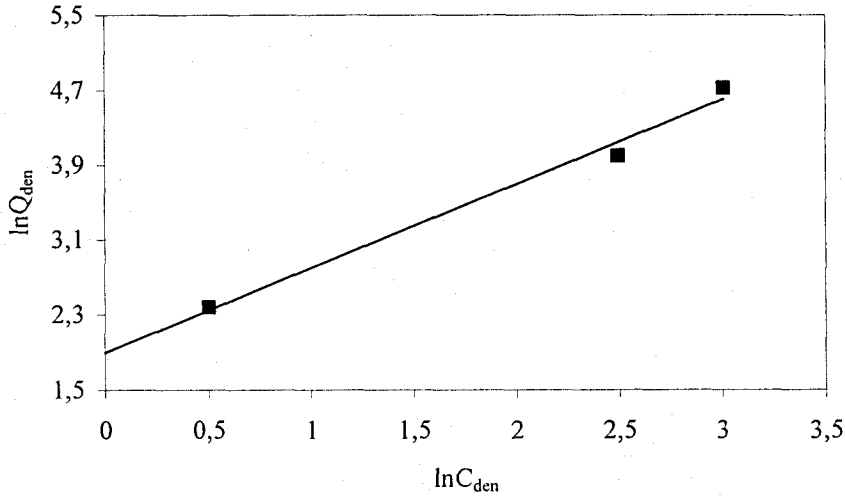
formülü kullanılmıştır. Bu denklemden $\ln C_{den}$ ' e karşı $\ln q_{den}$ grafiğe geçirilerek; $1/n$ ' den eğim, $\ln K_f$ ' den kayma değerleri bulunmuştur. Örneğin kurşun (II) için $X_o=1$ g/L, pH=5,5, T=25 °C ve KH=150 rpm' de farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen , $\ln C_{den}$ ve $\ln q_{den}$ değerleri şöyledir.

C_o (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/L)	$1/C_{den}$ (L/mg)	$1/q_{den}$ (g/mg)
12,42	10,77	1,65	10,77	0,501	2,377
66,25	54,174	12,08	54,17	2,493	3,992
132,15	111,87	20,28	11,87	3,009	4,717

Burada, $\ln C_{den}$ ' e karşı $\ln q_{den}$ grafiğe geçirildiğinde (Şekil E5.1);

$$1/n = 0,898 \Rightarrow n = 1,113$$

$$\ln K_f = 1,896 \Rightarrow K_f = 6,664 \text{ olarak bulunur.}$$



Şekil E5.1. Kurşun (II) İçin Optimum Şartlarda Elde Edilen Freundlich İzotermi