

**T.C
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERLER VE MİKROORGANİZMALARLA ADSORBAN
ÖZELLİKLİ BİYOMALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE
İLAÇ, BOYA VE AĞIR METALLERİN
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Feray KİP
(201092122013)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Ünsal AÇIKEL

**SİVAS
OCAK 2017**

FERAY KİP'in hazırladığı ve **POLİMERLER VE MİKROORGANİZMALARLA ADSORBAN ÖZELLİKLİ BİYOMALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE İLAÇ, BOYA VE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANILMASI** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç.Dr.Ünsal AÇIKEL**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.Yeşim SAĞ AÇIKEL**
Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ
Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr.Hasan Hüseyin DURMAZUÇAR.....
Cumhuriyet Üniversitesi

Doç.Dr.Macid NURBAŞ
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

.....

Prof.Dr. İdris ZORLUTUNA
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

Feray KİP, 2017

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13.01.2017

Feray KİP

ÖZET

POLİMERLER VE MİKROORGANİZMALARLA ADSORBAN ÖZELLİKLİ BİYOMALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE İLAÇ, BOYA VE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Feray KİP

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Ünsal AÇIKEL

2017, 185+xxvii sayfa

Bu tez çalışmasında yapay ve doğal (PAN-Kitosan) polimerlerle mikroorganizma olarak *Candida* türü mayalar (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*) ve *Rhizopus delemar* mantarının Kitosan ve PAN'a tutuklanması ile hazırlanan kompozitlerle endüstriyel atıksularda istenmeyen derişimlerde bulunan ağır metal(bakır(II), nikel(II)), boyar madde (asitorange74) ve ilaç (tetrasiklin) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bu amaçla, çalışmanın ilk aşamasında kesikli sistem deneylerinde adsorpsiyonu etkileyen faktörler (pH, temas süresi, derişim, sıcaklık, adsorbent dozajı) çalışılmıştır. Deneysel verilere göre bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin adsorpsiyonunun gözlemlendiği optimum pH ve sıcaklık değerleri sırasıyla 4,0 ve 25⁰C olarak bulunmuş ve deneyler bu değerlerde yapılmıştır. PAN, PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Kitosan, Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitlerin adsorpsiyon sonuçları, adsorpsiyon hızları ve adsorpsiyon miktarları karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda öncelikle adsorbent miktarı belirlemek için deneyler yapılmıştır ve adsorbent miktarı 1,0 g olarak belirlenmiştir. 1,0 g adsorbent içeren ortamlarda, başlangıç derişiminin 10 mg/L'den 100 mg/L 'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan madde miktarlarının arttığı görülmüştür. Deneysel

denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uygunluğu bakır(II), nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin için izoterm eğrileri çizilerek araştırılmıştır.

Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmasının ikinci aşamasında ise PAN, PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Kitosan, Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitlerin kinetik çalışmaları yapılmış yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu araştırılmış, kinetik hız sabitleri bulunmuştur.

Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmasının üçüncü aşamasında farklı sıcaklarda deneyler yapılmıştır. Ortam sıcaklığının 25°C-55°C 'ye kadar artırılmasıyla, bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin için Van't Hoff denklemi ile termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Bulunan Gibbs serbest enerji (ΔG) değerlerinden adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, entalpi (ΔH) değerlerinden ise ekzotermik tepkime olduğu sonucu çıkmıştır.

Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmasının dördüncü aşamasında en yüksek adsorpsiyona sahip PAN-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri ile PAN, kitosan polimerlerinin yapısal karakteristiklerini belirlemek amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları gösterilmiş, bakır(II) adsorpsiyonu için PAN, PAN-*Candida utilis*, kitosan ve Kitosan-*Candida utilis* kompozitlerin örnek SEM görüntüleri çekilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında ise tek bileşenli deneylerde bulunan optimum pH ve sıcaklık değerinde en yüksek adsorpsiyona sahip PAN-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri ile PAN, kitosan polimerleri için bakır(II) nikel(II) ikili karışımın farklı derişimlerde (10 mg/L-200 mg/L) birisinin başlangıç derişimi sabit tutulup, diğerinin derişimi deriştirilerek incelenmiştir. Sonuçlar ikili karışımlarda birinin diğerinin adsorpsiyonunu azaltıcı yönde etkilediğini göstermiştir. Bakır(II) ve nikel(II) ikili karışımının tekli duruma göre adsorpsiyon hızının ve miktarının azaldığı, ancak iki iyonun toplam adsorplanan miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca metal iyonu karışımlarının kompozit adsorpsiyondaki adsorpsiyon izotermi de elde edilerek, bu izotermilerin iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir, Freundlich modellerine uygunluğu da araştırılmış ve bilgisayar yardımıyla adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur.

Sonuç olarak bu çalışma ile hazırlanan yeni kompozitlerin bakır(II), nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin maddelerinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılabilir özellikte

oldukları, Kitosan-*Candida utilis* kompozitinin ise bakır(II) için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ($Q_{\max} = 10,06 \text{ mg/g}$) sahip olduğu görölmüştür.

Anahtar kelimeler: PAN, kitosan, *R.delemar*, *Candida* türü mikroorganizma, bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin, adsorpsiyon



ABSTRACT

POLYMERS AND MICROORGANISM USING ADSORBAN PROPERTIES BIOMATERIAL DEVELOPMENT AND REMOVAL OF DRUG, DYE AND HEAVY METALS

Feray KİP

Doctorate Thesis

Department of Chemical Engineering

Süpervisor: Doç.Dr.Ünsal AÇIKEL

2017, 185+xxvii pages

In this study, artificial and natural (PAN-Chitosan) yeast species *Candida* microorganisms with polymer (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*) and *Rhizopus delemar* fungus PAN and chitosan to arrest in spam concentrations in industrial wastewater from the preparation of composite heavy metal heavy metals (copper(II) ,nickel (II)), dye (asitorange74) and drug (tetracycline) are studied the adsorption of ions.

For this purpose, in the first part of the study, batch system adsorption experiments (pH, contact time, concentration, temperature, adsorbent dosage) studied. Maximum adsorption observed for both adsorbent copper(II), nickel(II), asitorange to tetracycline pH and temperature values was found to be 4.0 and 25⁰C, respectively and experiments were performed on these values. Containing PAN, PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Chitosan, Chitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* adsorption results of composites compared with adsorption rates and adsorption amount. In experimental studies, experiments were conducted primarily to determine the amount of adsorbent and the adsorbent is defined as composite 1,0 g in medium containing 1.0 g of adsorbent, when initial metal ion concentration increasing up 10 mg/L to 100 mg/L, the adsorption rate and increased adsorbed metal ions were found to increase the amount and dyestuffs. Langmuir

Freundlich isotherm curve of experimental results and compliance with the copper (II), nickel (II) and researched asitorange74 isotherm curves plotted for tetracycline were calculated.

In the second part of adsorption studies PAN, PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Chitosan, Chitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kinetic studies of the composites made for pseudo first order kinetic model and the pseudo second-order kinetic model and researched the suitability of kinetic rate constants were found.

In the third part of the adsorption study experiments done at different temperatures. When the medium temperature increase from 25 to 55 celcius, copper(II), nickel(II), asitorange74 and for tetracycline thermodynamic calculations were done with Van't Hoff equation. Gibbs free energy (ΔG) values shows that the adsorption occurs spontaneously and enthalpy (ΔH) values, indicated exothermic reaction.

In the four part of the adsorption studies before and after the FT-IR spectra to determine structural characteristics highest PAN-*Candida utilis*, Chitosan-*Candida utilis* of composite with PAN, chitosan polymers, for example SEM images for PAN ve PAN-*Candida utilis* and chitosan, Chitosan-*Candida utilis* compozite were taken.

In the final part of the thesis one component test in which optimum pH and temperature values are created for every two different polymer with the highest adsorption PAN, PAN-*Candida utilis*, chitosan, Chitosan-*Candida utilis* for utilize composite materials copper(II) nickel(II) different binary mixtures concentration in (10 g/L-100 g/L), one of the initial concentration kept constant exchange was investigated by changing the other. The results showed that the binary mixture in one or the other of the adsorption affected. Copper(II), nickel(II) campared with to the single case, binary mixtures and the quantity of adsorption rate decreasing, but total adsorbed amount higher then the single stage. In addition, the composite material of metal ions in the mixture was obtained adsorption isotherm, Langmuir isotherm of the derived for a two component system and researched and found in compliance with the Freundlich adsorption constants using computer models.

Consequently, new composite made by this study copper(II), nickel(II), asitorange74 and tetracycline substance to be used as adsorbent in the adsorption property is particularly

chitosan-*Candida* high adsorption capacity of utilis composite ($Q_{\max} = 10,06 \text{ mg/g}$) was observed to have.

Key words: PAN, chitosan, *R.delemar*, *Candida* species microorganisms, copper(II), nickel(II), asitorange74, tetracycline, adsorption



TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, doktora öğrenimimde beni yönlendiren ve çalışmalarına yön veren, yaptığım deneylerin, araştırmaların her aşamasında, tezimin hazırlanmasında benden desteğini ve emeğini esirgemeyen danışmanım Sayın Hocam Doç.Dr.Ünsal Açikel'e katkılarından dolayı derin duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca önerileriyle gelişmeme büyük katkı sağlayan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren yardımcı danışman Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr.Mehtap Erşan 'a verdiği destek ve yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, ilgi, destek ve sevgisini benden esirgemeyen, hayatımın her aşamasında emeğini hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxvi

1.GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	6
2.1 Atıksular.....	6
2.1.1 Atıksuların Genel Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri	6
2.1.2 Atıksu Parametreleri	9
2.2 Ağır Metaller.....	11
2.2.1 Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	11
2.2.1.1 Bakır(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	14
2.2.1.2 Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	15
2.3 Boyar Maddeler	16
2.3.1 Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	16
2.3.2 Boyarmadde (Asitorange74) Kirliliği İçeren Atıksular ve Yöntemleri	17
2.4 İlaç İçeren Maddeler	18
2.4.1 Tetrasiklin Maddesinin Genel Özellikleri	18
2.4.2 Tetrasiklin Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri.....	18
2.5 Çalışmada Kullanılan Adsorbentler.....	19
2.5.1 Mikroorganizmalar	19
2.5.1.1 Mikroorganizmalar ve Mikroorganizmaların Genel Özellikleri	19
2.5.1.2 Mikroorganizmaların Büyümesi	20
2.5.1.3 Mikroorganizmanın Büyümesine Etki Eden Parametreler.....	21
2.5.1.4 Mikroorganizmaların Büyüme Evreleri	22
2.5.1.5 Mantarlar	23
2.5.1.6 Mayalar.....	24
2.5.2 Polimerler	29
2.5.2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri.....	29
2.5.2.2 Polimerlerin Sentezlenmesi, Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması	30
2.5.2.3 Poliakrilonitril (PAN).....	31
2.5.2.4 Kitosan	33

2.6 İmmobilizasyon	35
2.6.1 İmmobilizasyon Yöntemleri	36
2.6.2 İmmobilizasyonda Kullanılan Metodlar	37
2.7 Adsorpsiyon	38
2.7.1 Adsorpsiyon Özellikleri ve Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	38
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	41
3.1 Adsorpsiyonda Mikroorganizmaların Kullanılması	41
3.2 Adsorpsiyonda PAN ve Kitosan Polimerlerinin Kullanılması	43
4. MATERYAL VE YÖNTEM	47
4.1 Stok Çözeltilerin Hazırlanması	47
4.2 Adsorpsiyon İçin Adsorbentlerin Hazırlanması	48
4.2.1 Mikroorganizmaların Üretilmesi ve Deney İçin Hazırlanması	48
4.2.2 Mikroorganizmaların KİTOSAN ve PAN'a Tutuklandırılması Çalışmaları..	49
4.3 Kesikli Sistemde Yürütülen Adsorpsiyon Çalışmaları	50
4.4 Kesikli Sistemde Deneylerin Yürütülmesindeki Cihazlar ve Analiz Yöntemleri	51
4.5 Deney Sistemlerinin Matematiksel Tanımlanması	52
4.5.1 Adsorpsiyon Hızı	52
4.5.2 Adsorpsiyon Verimi.....	53
4.5.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması	53
4.5.4 Bir Adsorpsiyon Denge Noktasının Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	53
4.5.5 Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	54
4.5.6 İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	55
4.5.7 Adsorpsiyon Kinetiği.....	57
4.5.8 Adsorpsiyon Termodinamiği	58
5. SONUÇLAR.....	59
5.1 PAN ve PAN- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i>) <i>Rhizopus delemar</i> Çalışmaları.....	59
5.1.1 Tek Bileşen Bakır(II) İçeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	59
5.1.1.1 Adsorbent Dozajı Belirlenmesi	59
5.1.1.2 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	60
5.1.1.3 Başlangıç Bakır(II) İyon Değişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi	61
5.1.1.4 Bakır(II) İyonu İçin Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	62
5.1.1.5 Bakır(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabit lerin Bulunması	63
5.1.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği	65
5.1.1.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	67

5.1.1.8	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	68
5.1.1.9	PAN ve PAN- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	69
5.1.2	Nikel(II) içeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	72
5.1.2.1	pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	72
5.1.2.2	Başlangıç Nikel(II)İyon Derişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi	73
5.1.2.3	Nikel(II) iyonu için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	74
5.1.2.4	Nikel(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması.....	75
5.1.2.5	Adsorpsiyon Kinetiği	77
5.1.2.6	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	78
5.1.2.7	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	79
5.1.2.8	PAN ve PAN- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	80
5.1.3	Asitorange74 (boyar madde) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	82
5.1.3.1	pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	82
5.1.3.2	Başlangıç Asitorange74 (boyar madde) Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi	83
5.1.3.3	Asitorange74 için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	84
5.1.3.4	Asitorange74 boyarmaddesi için Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri.....	85
5.1.3.5	Adsorpsiyon Kinetiği	86
5.1.3.6	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	88
5.1.3.7	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	88
5.1.3.8	PAN ve PAN- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu.....	90
5.1.4	Tetrasiklin (ilaç) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	92
5.1.4.1	pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	92
5.1.4.2	Başlangıç Tetrasiklinin reaksiyon hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi.....	92
5.1.4.3	Tetrasiklin için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	93
5.1.4.4	Tetrasiklin için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması	95
5.1.4.5	Adsorpsiyonun Kinetiği	96
5.1.4.6	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	98
5.1.4.7	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	98
5.1.4.8	PAN ve PAN- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	100
5.2	Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> Çalışmaları.....	101

5.2.1 Tek Bileşen bakır(II) İçeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	101
5.2.1.1 Adsorbent Dozajı Belirlenmesi	101
5.2.1.2 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	102
5.2.1.3 Başlangıç bakır(II)iyon Derişimin Reaksiyon Hızına, Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi.....	103
5.2.1.4 Bakır(II) iyonu İçin Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	104
5.2.1.5 Bakır(II)iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması.....	106
5.2.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği	107
5.2.1.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	109
5.2.1.8 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	109
5.2.1.9 Kitosan ve Kitosan- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	111
5.2.2 Nikel(II) İçeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları	114
5.2.2.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	114
5.2.2.2 Başlangıç nikel(II)iyon Derişimin Reaksiyon Hızına, Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi.....	115
5.2.2.3 Nikel(II) iyonu için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	116
5.2.2.4 Nikel(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması.....	117
5.2.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği	119
5.2.2.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	120
5.2.2.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	121
5.2.2.8 Kitosan ve Kitosan- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	122
5.2.3 Asitorange74 (boyar madde) İçeren Sistemde Adsorpsiyon çalışmaları.....	124
5.2.3.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	124
5.2.3.2 Başlangıç Asitorange74 (boyar madde) Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi	124
5.2.3.3 Asitorange74 için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	125
5.2.3.4 Asitorange74 maddesi için Adsorpsiyon İzotermi, Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması.....	126
5.2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği	128
5.2.3.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	129
5.2.3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	130
5.2.3.8 Kitosan ve Kitosan- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	132
5.2.4 Tetrasiklin (ilaç) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	133
5.2.4.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	133

5.2.3.2	Başlangıç tetrasiklin ilaç Maddesinin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi	134
5.2.3.3	Tetrasiklin için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	135
5.2.3.4	Tetrasiklin için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması	136
5.2.4.5	Adsorpsiyon Kinetiği	137
5.2.4.6	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	138
5.2.4.7	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	139
5.2.4.8	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida utilis</i> 'ın Yapısal Karakterizasyonu	141
5.3	İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon	142
5.3.1	Bakır (II)-Nikel(II) ikili Metal İyonu Karışımlarının PAN ve PAN- <i>Candida utilis</i> 'e Adsorpsiyonu	142
5.3.1.1	Sabit nikel(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç bakır(II) iyon Derişimlerinin Etkisi	142
5.3.1.2	Sabit bakır(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç nikel(II) iyon Derişimlerinin Etkisi	145
5.3.1.3	Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal İyonu Karışımlarına Langmuir Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması	147
5.3.1.4	Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Freundlich Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması	148
5.3.2	Bakır (II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarının Kitosan ve Kitosan- <i>Candida utilis</i> 'e Adsorpsiyonu.....	150
5.3.2.1	Sabit nikel(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç bakır(II) iyon Derişimlerinin Etkisi	150
5.3.2.2	Sabit bakır(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç nikel(II) iyon Derişimlerinin Etkisi	152
5.3.2.3	Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Langmuir Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması	154
5.3.2.4	Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Freundlich Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması	156
6.TARTIŞMA		158
KAYNAKLAR		168
EKLER		178
EK-1	Bakır(II),Nikel(II), Asitorange74, Tetrasiklin iyon derişimi tayini.....	178
EK-2	İkili karışımlarda Termodinamik çalışmalar.....	179
ÖZGEÇMİŞ		

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Endüstriyel Sistem ve Atıklar	6
Şekil 2.2	Mikroorganizma büyüme evreleri	23
Şekil 2.3	Kitosanın yapısı.....	34
Şekil 4.1	Asitorange 74 boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	47
Şekil 4.2	Tetrasiklin ilaç maddesinin kimyasal yapısı	48
Şekil 4.3	Mikroorganizmaların üretimi (a) Melaslı sıvı ortamın hazırlanması (b) Maya ve Mantarların melaslı sıvı besin ortamında üremesi.	49
Şekil 4.4	PAN+ Mikroorganizma kompozit oluşumu.....	49
Şekil 4.5	Kitosan+Mikroorganizma kompozit oluşumu	50
Şekil 4.6	Kesikli Sistem Düzeneği	51
Şekil 5.1	PAN ve Kompozitler ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.	59
Şekil 5.2	PAN ve PAN- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozitler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan bakır(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH'nın adsorpsiyona etkisi.....	60
Şekil 5.3	PAN ve kompozitler için pH 4'de başlangıç Cu(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi	61
Şekil 5.4	Temas süresi etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi	62
Şekil 5.5	PAN ve kompozitlerin bakır(II) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	63
Şekil 5.6	PAN ve kompozitlerin bakır(II) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	64
Şekil 5.7	PAN ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	65
Şekil 5.8	Bakır(II) iyonlarının % adsorpsiyon derişiminin sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 5.9	Bakır(II) iyonların PAN ve kompozitler için Van't Hoff grafiği	68
Şekil 5.10-	(a) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası PAN (b) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası <i>Candida utilis</i> -PAN kompoziti.....	70
Şekil 5.11-	(a) Adsorpsiyondan önce PAN (b) Adsorpsiyondan sonra PAN (c) Adsorpsiyondan önce <i>Candida utilis</i> -PAN kompoziti (d) Adsorpsiyondan sonra <i>Candida utilis</i> -PAN kompoziti.....	71

Şekil 5.12	PAN ve PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> adsorbentler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan nikel(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	72
Şekil 5.13	PAN ve kompozit malzemeler için başlangıç nikel(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan miktarı üzerine etkisi	73
Şekil 5.14	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi	74
Şekil 5.15	PAN ve kompozitler ile nikel(II) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	75
Şekil 5.16	PAN ve kompozit malzemelerin nikel(II) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi.	76
Şekil 5.17	PAN ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	77
Şekil 5.18	Nikel(II) iyonlarının % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi	78
Şekil 5.19	PAN ve kompozitler için nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	79
Şekil 5.20	Adsorpsiyon öncesi- adsorpsiyon sonrası PAN	80
Şekil 5.21	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Candida utilis-PAN kompoziti	81
Şekil 5.22	PAN ve PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida utilis</i> , <i>Candida tropicalis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozitler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan asitorange74 iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	82
Şekil 5.23	PAN ve kompozitler için başlangıç asitorange74 boyar maddesi derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan miktarı üzerine etkisi	83
Şekil 5.24	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi.	84
Şekil 5.25	PAN ve Kompozitler ile asitorange74 iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.	85
Şekil 5.26	PAN ve kompozitler ile asitorange74 iyonları için Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.	85
Şekil 5.27	PAN ve kompozit malzememin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	87

Şekil 5.28	PAN ve PAN- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için asitorange74 boyar maddesinin % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.	88
Şekil 5.29	PAN ve kompozitler için asitorange74 iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiğı.....	89
Şekil 5.30	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası PAN	91
Şekil 5.31	Adsorpsiyon öncesi -adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -PAN kompoziti ...	91
Şekil 5.32	PAN- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozit malzeme için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan tetrasiklin iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	92
Şekil 5.33	PAN ve kompozit malzeme için pH 4'de başlangıç tetrasiklin derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde üzerine etkisi	93
Şekil 5.34	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi	94
Şekil 5.35	PAN ve kompozitler ile tetrasiklin için pH 4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	95
Şekil 5.36	PAN ve kompozitler ile tetrasiklin için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izotermin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	95
Şekil 5.37	PAN ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiğı (b)yalancı ikinci dereceden kinetiğı	97
Şekil 5.38	PAN ve PAN- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için tetrasiklin maddesinin % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.	98
Şekil 5.39	PAN ve kompozit malzeme için tetrasiklin iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiğı.....	98
Şekil 5.40	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası PAN	100
Şekil 5.41	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -PAN kompoziti ...	101
Şekil 5.42	Kitosan ve kompozitler ile yapılan absorbent miktarı belirleme grafiğı.	102
Şekil 5.43	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozit malzeme	

	için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan bakır(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	103
Şekil 5.44	Kitosan ve kompozitler için pH 4'de başlangıç Cu(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi	104
Şekil 5.45	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi ..	105
Şekil 5.46	Kitosan ve kompozitler ile bakır(II) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	106
Şekil 5.47	Kitosan ve kompozitler ile bakır(II) iyonları için Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	107
Şekil 5.48	Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	108
Şekil 5.49	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için bakır(II) iyonlarının % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi	109
Şekil 5.50	Kitosan ve kompozitler için bakır(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	110
Şekil 5.51-	(a) Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Kitosan (b) Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -Kitosan kompoziti.....	111
Şekil 5.52-	(a) Adsorpsiyondan önce Kitosan (b) Adsorpsiyondan sonra Kitosan (c) Adsorpsiyondan önce Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompoziti (d) Adsorpsiyondan sonra Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompoziti.....	113
Şekil 5.53	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH 'ının çözeltide adsorplanan derişime etkisi	114
Şekil 5.54	Kitosan ve kompozitler için başlangıç nikel(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde üzerine etkisi.....	115
Şekil 5.55	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi ...	116
Şekil 5.56	Kitosan ve kompozitler ile nikel(II) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	117
Şekil 5.57	Kitosan ve kompozit malzeme ile nikel(II) iyonlarının Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	118

Şekil 5.58	Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	119
Şekil 5.59	Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için nikel(II) iyonlarının % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.	120
Şekil 5.60	Kitosan ve kompozitler için nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği.	121
Şekil 5.61	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Kitosan.....	123
Şekil 5.62	Adsorpsiyon önce-adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -Kitosan kompoziti .	123
Şekil 5.63	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozit malzeme için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan asitorange74 iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	124
Şekil 5.64	Kitosan ve kompozit için başlangıç asitorange74 iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde üzerine etkisi	125
Şekil 5.65	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi ...	126
Şekil 5.66	Kitosan ve kompozitler ile asitorange74 iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	127
Şekil 5.67	Kitosan ve kompozitler ile asitorange74 iyonları için Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini..	127
Şekil 5.68	Kitosan ve kompozitlerin (a)yalancı birinci dereceden kinetiği (b)yalancı ikinci dereceden kinetiği	129
Şekil 5.57	Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için asitorange74 boyar maddenin % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi	130
Şekil 5.70	Kitosan ve kompozitler için asitorange74 iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği.....	131
Şekil 5.71	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Kitosan.....	132
Şekil 5.72	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -Kitosan.....	132
Şekil 5.73	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida utilis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozitler için	

	çözelti ortamında adsorplanmadan kalan tetrasiklin iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	133
Şekil 5.74	Kitosan ve kompozitler için başlangıç tetrasiklin maddesi derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan miktarı üzerine etkisi	134
Şekil 5.75	Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi ...	136
Şekil 5.76	Kitosan ve kompozitler ile tetrasiklin iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini ..	136
Şekil 5.77	Kitosan ve kompozitler ile tetrasiklin için Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermini	137
Şekil 5.78	Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği	138
Şekil 5.79	Kitosan ve Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida utilis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> ,) <i>Rhizopus delemar</i> kompozitler; tetrasiklin ilaç maddenin % adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi.....	139
Şekil 5.80	Kitosan ve kompozitlerin tetrasiklin (25 ⁰ C-55 ⁰ C) için Van't Hoff grafiği..	140
Şekil 5.81-	(a) Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Kitosan.....	141
Şekil 5.82	Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası <i>Candida utilis</i> -Kitosan.....	141
Şekil 5.83	PAN- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi	143
Şekil 5.84	PAN- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi	143
Şekil 5.85	PAN polimeri ile sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi	144
Şekil 5.86	PAN- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi.....	145
Şekil 5.87	PAN- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan nikel(II) iyon derişimi üzerine etkisi	146
Şekil 5.88	sadece PAN adsorbenti ile sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan nikel(II) iyon derişimi üzerine etkisi	146
Şekil 5.89	PAN- <i>Candida utilis</i> kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q _{den} değerlerinin 45 ⁰ doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	147

Şekil 5.90	PAN polimeri için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	148
Şekil 5.91	PAN- <i>Candida utilis</i> kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması	149
Şekil 5.92	PAN polimeri için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.....	150
Şekil 5.93	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi	151
Şekil 5.94	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi.....	151
Şekil 5.95	Kitosan polimeri ile sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi	152
Şekil 5.96	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi.....	153
Şekil 5.97	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi.....	153
Şekil 5.98	Kitosan polimer malzeme ile sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi	154
Şekil 5.99	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompoziti (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik C_{den}	155
Şekil 5.100	Kitosan polimer ile sabit (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre karşılaştırılması	156
Şekil 5.101	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre karşılaştırılması	157
Şekil 5.102	Kitosan için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre karşılaştırılması	157
Şekil E.1	Bakır(II) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	178
Şekil E.2	Nikel(II) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	178
Şekil E.3	Asitorange 74 boyar madde derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	179
Şekil E.4	Tetrasiklin ilaç madde derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu	179

Şekil E.5	Adsorbentler için 10 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında (25 ⁰ C-55 ⁰ C) Van't Hoff grafiği.....	180
Şekil E.6	Adsorbentler için 25 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında (25 ⁰ C-55 ⁰ C) Van't Hoff grafiği.....	180
Şekil E.7	Adsorbentler için 50 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında (25 ⁰ C-55 ⁰ C) Van't Hoff grafiği.....	181
Şekil E.8	Adsorbentler için 75 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında (25 ⁰ C-55 ⁰ C) Van't Hoff grafiği.....	181
Şekil E.9	Adsorbentler için 100 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların çalışmasında 25 ⁰ C-55 ⁰ C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği.....	181



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları	10
Çizelge 2.2	Bazı endüstriyel atık suların içerdiği bakır(II) derişimleri	15
Çizelge 2.3	Bazı endüstriyel atık sulardaki nikel(II) derişimleri	15
Çizelge 4.1	Asitorange74 ve Tetrasiklin fiziksel özellikleri	48
Çizelge 5.1	Bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitler	64
Çizelge 5.2	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri.....	65
Çizelge 5.3	PAN ve PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için bakır(II) iyonları için termodinamik denge değerleri.	68
Çizelge 5.4	nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	76
Çizelge 5.5	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelisabitleri.....	77
Çizelge 5.6	PAN ve PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> adsorbentleri için nikel(II) iyonları için hesaplanan termadinamik denge değerleri.	79
Çizelge 5.7	Asitorange74 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .	86
Çizelge 5.8	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri.....	87
Çizelge 5.9	PAN ve PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için Asitorange74 boyar madde için termodinamik denge değerleri.....	89
Çizelge 5.10	Tetrasiklin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	96
Çizelge 5.11	Birinci ve İkinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları qe değerleri	97
Çizelge 5.12	PAN-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için Tetrasiklin maddesi için termadinamik denge değerleri.....	99
Çizelge 5.13	Bakır(II) için Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri	107
Çizelge 5.14	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik model sabitleri.....	108
Çizelge 5.15	Kitosan, Kitosan-Candida (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için bakır(II) iyonları için termodinamik denge değerleri	110
Çizelge 5.16	Nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	118

Çizelge 5.17	Birinci ve İkinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları ve değerleri	120
Çizelge 5.18	Kitosan, Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i> , <i>Candida membranaefaciens</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için nikel(II) iyonları için termodinamik denge değerleri.....	122
Çizelge 5.19	Asitorange74 için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden bulunan sabitleri(25 ⁰ C)	128
Çizelge 5.20	Birinci ve İkinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları ve değerleri	129
Çizelge 5.21	Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> kompozit malzeme ve Kitosan için Asitorange74 iyonu adsorpsiyon termodinamik denge değerleri	131
Çizelge 5.22	Tetrasiklin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ...	137
Çizelge 5.23	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri.....	138
Çizelge 5.24	Kitosan- <i>Candida</i> (<i>Candida lipolytica</i> , <i>Candida membranaefaciens</i> , <i>Candida tropicalis</i> , <i>Candida utilis</i>), <i>Rhizopus delemar</i> için Tetrasiklin ilaç maddesi için adsorpsiyon termodinamik denge değerleri	140
Çizelge 5.25	PAN- <i>Candida utilis</i> kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri	147
Çizelge 5.26	PAN polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri	148
Çizelge 5.27	PAN- <i>Candida utilis</i> kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri.....	149
Çizelge 5.28	PAN polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri	149
Çizelge 5.29	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri	155
Çizelge 5.30	Kitosan polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri	155

Çizelge 5.31	Kitosan- <i>Candida utilis</i> kompozit malzeme için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri.....	156
Çizelge 5.32	Kitosan polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri	157
Çizelge 6.1	Bakır(II), nikel(II), Asitorange74, tetrasiklin; Ce, qe, % Abs değerleri	158
Çizelge 6.2	Bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	159
Çizelge 6.3	Bakır(II) ve nikel(II) ikili karışımlarda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	163
Çizelge 6.4	Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeli sabitleri.....	165
Çizelge 6.5	Termodinamik denge değerleri	167
Çizelge E.1	PAN-C.utl kompozitinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler	182
Çizelge E.2	PAN-C.utl kompozitinin nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler	182
Çizelge E.3	Kitosan-C.utl kompozitinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı derişimler (10-100mg/L) termodinamik parametreler	183
Çizelge E.4	Kitosan-C.utl kompozitinin nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler	183
Çizelge E.5	PAN'ın bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler	184
Çizelge E.6	PAN'ın nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100 mg/L) termodinamik parametreler	184
Çizelge E.7	Kitosanın bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde(10-100 mg/L) termodinamik parametreler	185
Çizelge E.8	Kitosanın nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde(10-100 mg/L) termodinamik parametreler	185

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg madde / L çözelti)
C_{ad,d}	Dengede adsorbent tarafından adsorplanan maddenin derişimi (mg madde / L çözelti)
C_o	Başlangıç madde derişimi (mg madde / L çözelti)
C_{den}	Dengede, adsorplanmadan kalan adsorplanan bileşen derişimi(mg adsorplanan bileşen/ L çözelti)
C_{oCu}	Başlangıç bakır(II) iyon derişimi (mg metal iyonu / Lçözelti)
C_{oNi}	Başlangıç nikel(II) iyon derişimi (mg metal iyonu / Lçözelti)
C_{oAO74}	Başlangıç asit orange 74 boyar madde derişimi (mg metal iyonu / Lçözelti)
C_{oTrskln}	Başlangıç tetrasiklin ilaç derişimi (mg metal iyonu / Lçözelti)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg / L)
C_a	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg / g)
q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg madde/g adsorbent)
q_{den}	Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan bileşen/ g adsorbent)
Q_o	Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen / g adsorbent)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu (Adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit) .
K_F	Deneyssel olarak hesaplanır (Adsorpsiyon kapasitesi).
K_L	Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm ³ / g).
K_{ad}	Denge sabiti
k_{1,ad}	Birinci derece hız sabiti (1 / dk)
k_{2,ad}	İkinci derece hız sabiti (g / mg dk)
t	zaman (dk)
r_{ad}	Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan madde / g adsorbent-dakika)
C_{(ad,d)I}	Birinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)
C_{(ad,d)II}	İkinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu / L çözelti)
C_{denI}	Birinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg birinci bileşen / L çözelti)
C_{denII}	İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi

K_F	Birinci bileşen ait Freundlich adsorpsiyon sabiti
n_F	Birinci bileşen ait Freundlich adsorpsiyon derecesi
b₁, b₁₁	Birinci, ikinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
x, y, z	İki bileşenli sistemde Freundlich adsorpsiyon sabitleri
α, β	İki bileşenli sistemde Langmuir adsorpsiyon sabitleri
ΔG⁰	Serbest enerji değişimi (kJ / mol)
ΔH⁰	Entalpi değişimi (kJ / mol)
ΔS⁰	Entropi değişimi (kJ / mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R	Gaz sabiti (8,314 J / mol K)
C.lyp	<i>Candida lipolytica</i>
C.mbr	<i>Candida membranaefaciens</i>
C.trp	<i>Candida tropicalis</i>
C.utl	<i>Candida utilis</i>
R.dlm	<i>Rhizopus delemar</i>
ASO74	Asitorange74

1.GİRİŞ

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Konutlar, sanayi-endüstri kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular atık su olarak tanımlanır. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Maden, metal kaplama, metal işleme, boya, porselen kaplama endüstrileri atıksuları önemli miktarda bakır(II) kirliliği içerirken; maden, boya, kimya sanayi, plastik kaplama atıksularında ise nikel(II) ve boyar madde kirliliği istenmeyen derişimlerdir. Bu tür kirleticileri içeren atıksuların, su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve atık sudaki derişimlerinin mutlaka istenilen seviyelere düşürülmesi gereklidir (Patterson, 1997; Uslu ve Türkman, 1987; Aksu, 1988; Özbelge, 1992; Macaskie, 1997).

Toksik ağır metallerin çevreyi kirletmesi endüstrinin gelişmesiyle giderek artmaktadır. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir (Su Kirliliği Yönetmenliği, 1988).

Bakır(II) ve nikel(II), ağır metaller arasında en yaygın bilinenlerdir. Bu metaller çevrede bulunan ağır metallere sadece ikisidir (Patterson, 1977; Aksu, 1998). Bu tip ağır metallerin izleri enzimatik reaksiyonlar için kofaktör olarak gereklidir. Bazı prosesler; çapraz akışlı hücre membranı, hücre duvarına biyosorpsiyon ve hücre dışı kapsüllerde tutuklama, çökme, kompleksleştirme ve oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıdır (Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D.,1981). Ağır metallerin giderimi için kullanılan mikroorganizmalar son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu sadece bilimsel bir yenilik olarak değil

endüstride kullanılacak bir yöntem olarak görülmektedir. Metal birikim proseslerinin iki kategorisinden biri, ölü canlıların ve gelişmeyen biyokütlelerin gerçekleştirdiği (pasif) biyosorpsiyon birikimi, diğeri ise canlı hücreler tarafından gerçekleşen birikimdir (Macaskie, L.E. ve Dean, 1989). Çevremizdeki ağır metallerin varlığı hayvan ve insan sağlığını tehdit ettiğinden dolayı gün geçtikçe daha çok ilgi uyandıran bir konu olmuştur. Yaşayan dokularda ağır metallerin birikmesi ile besin zincirinde ciddi sağlık problemleri görülür. Bazı eser miktardaki ağır metal insanın metabolik sisteminde önemli rol oynasa da yüksek derişimlerdeki ağır metaller toksiktir ve fizyolojik nörolojik zararlara neden olur (Suhong, Qinyan, Baoyu, Qian, Xing., 2011).

Son zamanlarda canlı olmayan mikroorganizmaların endüstriyel atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılması gibi biyolojik materyaller, performansları, maliyeti verimliliği ve çevreye uyumlu sorbentler olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Hem yaşayan (Biyobirikim) hem de yaşamayan (Biyosorpsiyon) mikrobiyal biyokütleler, ağır metal gideriminde etkili rol oynarlar. Biyobirikim yaşayan biyokütlelerin içinde metallerin birikmesi şekilde gerçekleşirken, biyosorpsiyon metabolizmadan bağımsız bir prosestir ve metal iyonları hücre yüzeyine tutunarak kalır. Biyosorpsiyon, kompleks oluşumu, iyon değişimi, koordinasyon, adsorpsiyon ve çelatlama gibi mekanizmalarda görülür. Metallerin biyosorpsiyonu pH, sıcaklık, biyokütle derişimi ve tipi, çözeltide farklı metal iyonlarının varlığı, temas süresi vb. faktörlerden etkilenir. Bakteri, mantar, maya ve alg gibi çoğu mikroorganizma farklı derişimlerdeki çözeltilerdeki metalleri bağlayabilmektedir. Çözeltideki metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine kimyasal fonksiyonel gruplar örneğin, karboksilat, amin, amid, fosfat, hidroksil ve biyopolimer hücre duvarında bulunan diğeri fonksiyonel gruplarla etkileşmesi ile çözeltiden metal iyonları adsorplanır. Metal bağlanması için bu bölgeler mantar-mayalar ve metal türüne göre farklılık gösterir. Aynı zamanda biyosorpsiyon çalışmaları, kirlenmiş çevrelerde metale dayanıklı mikroorganizmaların seçilmesi üzerine odaklanmıştır. Metallerin neden olduğu çevre kirliliği ile metale dayanıklı mikroorganizmaların geliştiği görülmüştür. Böylece, metal biyosorpsiyonu için mikroorganizmalar kullanılmış sulu çözeltilerden tekli metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Rahim, Mostafa, Hossein, Yusef, Shahin, 2012).

Son zamanlarda, aktif karbon, kitosan, kül tozu, zeolit, perlit, kaolinit kalay, aktif alüminyum, üzüm sapı atığı, pirinç kabuğu, çay atığı ve mikroorganizmalar gibi

adsorbentler sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Fakat materyallerin çoğu olması gerektiği koşullarda hazırlanamaz (örn. yüksek sıcaklık, kontrollü basınç, operasyon maliyetini arttıran ek kimyasallar) bu nedenle düşük verimlilik zayıf mekanik dayanım ve reaksiyon sisteminde zor ayırma görülür. Bunun için sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında maliyeti düşük, kullanışlı efektif ve yeniden kullanılabilen adsorbentlere ihtiyaç duyulmuştur (Xiaoli, Yanfeng, Zhengfang, 2011).

Adsorbent seçimi sadece adsorpsiyon kapasitesinin ve kinetik parametrelerin belirlenmesi değil aynı zamanda fiyat ve yeniden kullanılabilirlik açısından da değerlendirilir. Mayalar fermentasyon, ekmek üretimi ve ksilitol üretiminde geniş kullanım alanına sahiptir. Yapılan çalışmalara göre, maya biyokütleleri bakır, kurşun, kadmiyum, civa ve metilen mavisi gibi maddeleri yüzeydeki amino ve hidroksil gruplarına bağlar. Biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması ısıtma davranışlar, dondurarak kurutma, asitler alkaliler ve organik kimyasallar ile artırılabilir (Ting, L., Yun, L., Qing, P., Xin, H., Hui, W., Ming, L., 2013).

Sulu çözeltilerden ağır metallerin biyosorpsiyonu için kullanılan bakteriler *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* (Shoreit vd., 2009; Quintelas vd., 2009), *Pseudomonas aeruginosa* (Gabr vd., 2008; Tuzen vd., 2008) mantar ve mayalar olan kolay üreyebilen *Aspergillus fumigatus* (Wang, B., Hu, Y., Xie, L., Peng, K., 2007) biyokütlelerdir ve aynı zamanda genetik olarak manipüle ve modifiye edilebilir.

Hücreler doğal ya da sentetik desteklere çeşitli yöntemlerle tutuklanabilirler. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı yaşayan hücrelerin immobilizasyonu ve adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon basitliği ve avantajlarıyla hücre ve jel etkileşiminden kaynaklanan kütle transfer problemlerini elimine ettiği ve azalttığı için sıkça kullanılır. Bunu yanı sıra, hücre immobilizasyonu için hâlihazırda pek çok yöntem bulunmaktadır fakat diğer yöntemlere göre adsorpsiyon daha verimlidir (Mattiason vd., 1983).

Maya hücrelerinin gözenekli ya da gözeneksiz bir destek üzerine immobilizasyonu geleneksel yöntemlerden biridir. Gözenekli destekler hücreleri sterik olarak immobilize ederler ve hücre-gözenekli destek arasındaki etkileşimi fizyokimyasal özellikleriyle sağlarlar. Genel olarak bir organizma sistemin serbest enerjisini minimize etmek için katı bir yüzeye tutunur. Biyolojik sistemlerdeki hidrofobik etkileşim sadece hidrofobik yüzeylerle değil aynı zamanda hidrofobik bir yapı ile su içersine batmış hidrofilik bir yapı arasında gerçekleşebilir (Van Oss vd., 1988).

İmmobilizasyon, iki hücrenin birbirine yaklaşması ve bağlanması ile başlar. Belirli bir süreden sonra van der Waals kuvvetleri elektrostatik itici kuvvetleri yenerek hücreler arasında tersinirliği zayıf olan birleşmeye yol açar. Daha sonra hücreler katı yüzeye hidrofobik etkileşim, polar etkileşim, hidrojen bağları ve çeşitli spesifik moleküllerin etkileşimi ile bağlanır (Jin vd., 1998).

Mikroorganizma immobilizasyon metodu son yıllarda büyük dikkat çekmekte, alkol üretimi (etanol, bütanol ve izopropanol), organik asit üretimi (malic asit, sitrik asit, laktik asit ve glokonik asit), enzim üretimi (selüloz, amilaz, lipaz), atık su arıtımında steroidlerin biyotransformasyonu ve gıda uygulamalarında başarıyla uygulanabilmektedir. İmmolize hücrelerin endüstride kullanımı büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen, immobilizasyon prosedürlerinin gelişime bağlı olarak çeşitli kısıtlamalarla karşılaşmaktadır (Rapoport vd., 2011).

Bakteriyel suşlar aynı zamanda endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi için kullanılabilir. Çoğu araştırmacı bakteriyel biyokütleler ile bakır, kadmiyum, krom, civa ve çinko biyosorpsiyonu üzerinde çalışmıştır. Fakat canlı sistemler serbest süspanse biyokütle olarak kullanıldıklarında ağır metal gideriminde tutarsızlıklar gösterebilir. Serbest süspanse biyokütleler giderim prosesi boyunca kirliliklerle daha uzun süreli temas ederler ve çoğun kez temizleme metodu olarak pratik değildir. Daha güvenilir ve tekrar kullanılabilen sistemler için bakteriler katı matrix üzerine tutuklanabilir (Vijayaraghavan vd., 2008).

Yüksek hızda metal giderimi sadece katı desteğin immobilizasyon yüzeyi olarak kullanılmasıyla değil aynı zamanda metalik iyonlarının adsorpsiyonu için de aktif rol oynar. Bu birleşik hareketle (adsorpsiyon ve immobilizasyon) örneğin *Escherichia coli*, *Streptococcus equisimilis* ve *Bacillus coagulans* gibi bakterilerin aktif karbona tutuklanmasıyla kurşun, kadmiyum ve krom'un uzaklaştırılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Gabr vd. 2009).

Yapılan bu çalışmalar ışığında, ağır metal iyonu (bakır(II) ve nikel(II)) karışımı, boyar madde (asitorange74) ve ilaç (tetrasiklin) gideriminde kullanılmak üzere elde edilen yeni kompozitlerin PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Kitosan-Candida(*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* adsorpsiyonu çalışmalarında absorbentin türü, derişimi ve karışımın pH'ı, adsorpsiyon hızı ve verimliliği etkileyen en önemli parametre olmuştur. Deneysel çalışmaların ilk

aşamasında bakır(II) ve nikel(II) metal iyonu karışımı, boyar madde (asitorange74) ve ilaç (tetrasiklin) karışımlarının adsorbentlerin absorpsiyonunda başlangıç derişim etkisi incelenmiş ve saptanan optimum pH ve sıcaklık değerlerinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmıştır.

Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmasının ikinci aşamasında ise PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar*; Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitlerin kinetik çalışmaları yapılmış, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli hız sabitleri bulunmuş ve karşılaştırılması yapılmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ise oluşturulan kompozit malzemenin tekli metal iyonu, boyar madde, ilaç içeren ortamda gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik veya ekzotermik olduğunu anlamak için Van't Hoff eşitliğinden ΔG , ΔS , ΔH değerleri hesaplanmış ve termodinamik hız sabitleri bulunmuştur.

Tez çalışmasının son aşamasında adsorpsiyon prosesinin en çok etkilediği düşünülen optimum pH koşullarında (pH 4,0) oluşturulan en fazla adsorpsiyona sahip olan PAN-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri ile PAN, kitosan polimerleri için, ağır metal iyonlarının ikili karışımlarının bakır(II), nikel(II) (metal iyonu-metal iyonu) adsorpsiyonu incelenmiştir. İkili karışım çalışmalarında adsorpsiyon hız ve verimliliği araştırılmıştır ve sonuçlar tekli metal iyonu çalışmalarında bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca metal iyonu karışımlarının kompozit malzemenin adsorpsiyondaki adsorpsiyon izotermeleri de elde edilerek, bu izotermelerin iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu da araştırılmış ve bilgisayar yardımıyla adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. PAN-*Candida türü*, Kitosan-*Candida türü* kompozitlerin ve PAN, kitosan polimeri için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları gösterilmiş, PAN ve PAN-*Candida utilis* için örnek SEM görüntüleri çekilmiştir.

Yapılan bu doktora tez çalışması ile yeni oluşturulan PAN-*Candida türü* ve Kitosan-*Candida türü* kompozitlerin literatürde var olan eksikliği gidereceği ve ağır metal, boyar madde, ilaç gibi atıksularda insan sağlığına tehdit olan maddelerin giderimi için alternatif olacağı düşünülmektedir.

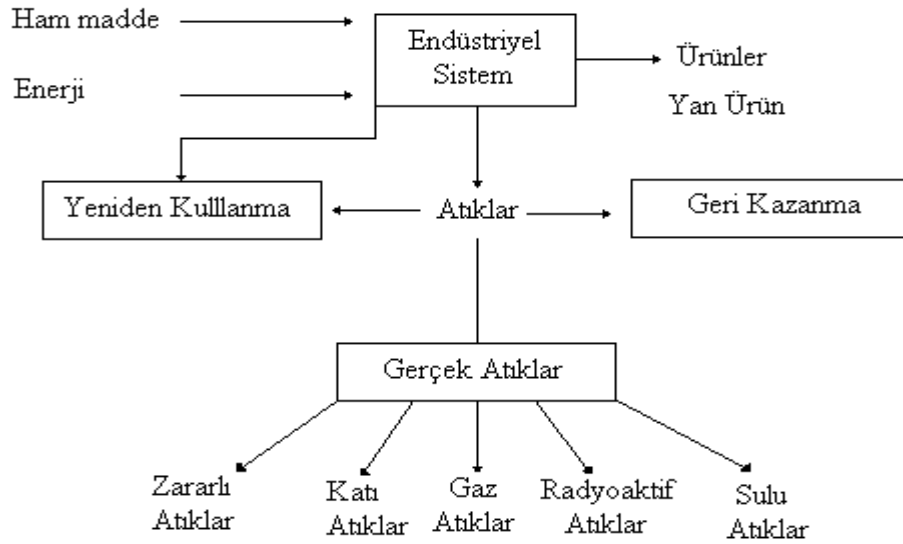
2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Atıksular

2.1.1 Atıksuların Genel Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur.

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 2.1 de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).



Şekil 2.1 Endüstriyel Sistem ve Atıklar

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel

kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki oksijen miktarı, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, cıva gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtılmadan sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir.

Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Atık su arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır.

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler atık suyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

i) Izgara ve Elekler: Atık suyun arıtım tesisine girişinde yer alan ilk işlemdir. Amaç, atık suda yüzen katı maddeleri uzaklaştırarak makinelerin etkilenmesini engellemektir. Eleklerde tutulan büyük parçalar daha sonra gömülür, yakılır veya küçük parçalara öğütülerek atık suya karıştırılır.

ii) Dengeleme Havuzları: Atık sularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin dengelenmesini ve arıtma tesislerine giden atık su debisinin düzenli

olmasını sağlar. Dengeleme havuzlarında bileşimin homojenleştirilmesi ve askıdaki katı maddelerin çökmesinin engellenmesi için karıştırma uygulanır. Diğer yandan, dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve biyolojik oksijen ihtiyacının azaltılması sağlanır.

iii) Çöktürme Havuzları: Katı-sıvı karışımından katı parçacıkların yerçekimi etkisiyle, karışımın bulunduğu kabın ya da havuzun alt kısmında toplanarak ayrılması işlemidir. Bu işlem, tesise giren kum, çakıl ve diğer organik ve inorganik katıların birincil çökeltme tanklarında ayrılmasında, suyun sertliğini gidermede kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu yumakların ve çökeleklerin ayrılmasında, biyolojik proses sonucunda oluşan biyokütlenin ikincil tanklarda ayrılmasında uygulanır.

iv) Yüzdürme (Floatasyon): Atık sularda bulunan sıvı ve katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde toplanmasını ve sıyrılmasını sağlayan işlemdir. Yüzdürme işlemi sıvı ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek tanelere tutunarak bunları yukarıya doğru birlikte hareket ettirmeleri şeklinde olur. Sudan daha hafif olan ve çökelmeyen yağ damlacıkları da bu yöntemle yüzeye taşınabilir. Böylece su yüzeyinde köpükler halinde toplanan katılar ve küçük yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılırlar.

v) Yağ Ayırma: Demir-çelik, metal kaplama, rafineri, maden arama endüstrileri atık sularının yağ içeriği gibi, çevreye değişik nedenlerle sızan yağlar da kanalizasyon suyuna sızabilir. Sonuçta yağ ayırma önemli bir işlem olarak ortaya çıkacaktır. Yağların ayrılmasında suyun özelliklerine göre farklı kimyasal (yumaklaştırma, çöktürme) ve fiziksel (yüzdürme, pıhtılaştırma) yöntemler kullanılmaktadır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

2. Biyolojik yöntemler: Bu yöntemlerde kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı ya da kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin veya ağır metallerin mikroorganizmalar ve polimerler tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3. Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler: Kimyasal arıtma prosesleri atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. Kimyasal arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

i) pH ve nötralizasyon: Endüstriyel atık sular, kullanılan prosese göre asidik veya bazik karakter gösterir. Bu atıklara boşaltım işlemi yapılmadan ya da diğer arıtım yöntemleri kullanılmadan önce nötralizasyon işlemi yapılması gerekir. Bir biyolojik arıtım ünitesindeki optimum pH 6.5-8.5 arasındadır.

ii) Pıhtılaştırma ve topaklaştırma: Pıhtılaştırma ve topaklaştırma su ya da atık suda bulunan, askıda ya da kolloidal maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu maddeler alıılmış çöktürme teknikleri ile çökelmeyen 10^{-7} - 10^{-9} cm parçacık büyüklüğünde ve bulanıklığa neden olan taneciklerdir. Pıhtılaştırmada en yaygın olarak kullanılan kimyasallar, alüminyum sülfat (şap) ve demir tuzlarıdır.

iii) Yumaklaştırma: Hızlı karıştırma sonrası yüzey yükleri en aza indirgenen ve aralarında itici güç bulunmayan parçacıkların bir araya getirilerek, daha büyük tanecikler oluşturmaları yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir ve sonuçta çöktürme tankında çökmeleri sağlanır.

iv) Kimyasal çöktürme: Kimyasal çöktürmenin endüstriyel atıksu arıtımında en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemde amaç, atık suda çözünmüş bileşikler halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmesi, ya da atık suda bulunan kimyasal dengenin çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir. Sönmüş kireç (Ca(OH)_2), kostik soda (NaOH) ve soda (Na_2CO_3) kimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan kimyasallardır.

v) Dezenfeksiyon: Su ya da atık suda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaların öldürülmesi işlemidir. Bu amaçla; oksitleyici maddeler, ağır metal katyonları (Ag, Au, Hg), organik bileşikler, ısı, UV, pH gibi fiziksel faktörler uygulanabilmektedir (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması için kullanılan diğer yöntemlerdir (Gurnham, 1965; Eckenfelder, 1966; Clark vd., 1971; Weber, 1972; Patterson, 1977).

2.1.2 Atıksu Parametreleri

Atıksu özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

Fiziksel Parametreler: Atıksuda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur.

Atıksuda bulunan toplam katı madde, çökebilen katıları, askıda katıları ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilen katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir. Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözünmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar. Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığına göstergesidir. Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmamakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda koloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir ve bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir. Çizelge 2.1 de organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesisine deşarjında öngörülen atık su standartları görölmektedir.

Çizelge 2.1 Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları (Uslu ve Türkman, 1987; Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)

Parametre	Birim	İzin verilen limit değeri
Sıcaklık	⁰ C	40
PH	(mg/L)	6.5-10.0
Askıda katı madde	(mg/L)	500
Yağ ve gres	(mg/L)	250
Kimyasal oksijen ihtiyacı	(mg/L)	4.000
Sülfat	(mg/L)	1.000
Sülfür	(mg/L)	2
Fenol	(mg/L)	10
Pestisid	(mg/L)	0.5
Kloroform	(mg/L)	200
Bromoform	(mg/L)	100

Kimyasal parametreler: Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar:

Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)

Karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz)

Lipidler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, %40-60 protein, %25-30 karbonhidrat ve %10 lipid içerir. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdiği inorganik bileşikler ise toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar (Akpınar, D., 1998)

Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzeysel havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir (Koçhisar, N., 1989).

Biyolojik parametreler: İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır (Akpınar, D., 1998).

2.2 Ağır Metaller

2.2.1 Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Yoğunluğu 5 g/cm³ civarında olan metaller ağır metal olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlama altında, bu gruba ait 69 elementten 16'sı sentetiktir ve bu metal iyonları kimyasal özellikleri bakımından çok farklıdır. Bu metaller (Antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, cıva, nikel, gümüş, talyum, kalay, vanadyum ve çinko gibi) ciddi organik kirliliklere neden olur. Bu metaller son yıllarda yapılan sınıflandırmayla

elektronegatiflikleri, yükleri, metal iyonlarının iyonik yarıçapı ve ligant/iyon kompleksinin yapısını tanımlayan denge sabitleri bakımından üç grupta sınıflandırılabilir (Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S., 1999).

- (1) A grubu metaller ligantların oksijen içermeye tercihlerini gösterir.
- (2) B grubu metaller ligantların nitrojen ve sülfür içermeye tercihlerini gösterir.
- (3) A ve B grubu arasındaki özelliklere sahip olan metaller onların Lewis asit özelliklerini yansıtır.

Bazı metal iyonları, örneğin; bakır, demir, çinko ve krom gibi, yaşamımızın temelini oluşturmalarına rağmen, bu metal iyonlarının aşırı alımı yaşayan organizmalarda zehirleyici etki gösterir. Metal iyonları besin zinciri boyunca transfer edilir ve sonunda insan vücuduna girer. Diğer yaşayan organizmalar için metal iyonlarının toksik hareketleri biyolojik döngüdeki ekolojik süreçlerde sorunlara neden olur. Bu metal iyonları doğal dönüşüm süreçlerinin olmadığı bir çevreye yayıldıkları zaman çevredeki metal iyonu derişimi, ekosistem ve insan sağlığını tehdit eden riskleri bir derece daha arttıracaktır (Baş, L., Demet, Ö., 1992).

Metal iyonları çeşitli yollar ile çeşitli kaynaklardan hava, su ve toprağa geçerler. Bunlar doğal kaynakların madencilik, tarımsal aktiviteler, endüstriyel süreçler ve kent yaşamındaki aktiviteler gibi insani aktivitelerden doğal salınımı içerirler. Bu metal iyonları atık sular, tarım ilaçları, gübreler, koruyucular, kanalizasyon suları ve madencilik ile çevreye yayılırlar (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Fizikokimyasal metotlar: Klasik fizikokimyasal metotlar kimyasal çökelme, kimyasal oksidasyon ve redüksiyon, iyon değişimi, elektrokimyasal redüksiyon, ters ozmoz, donma kristalizasyonu, elektrodializ, sedimentasyon ve nişasta ksantik adsorpsiyondur. Bu metotlar, yüksek işletim maliyeti ve katı atıkların sürekli üretilmesinden dolayı genellikle pahalıdır ve metal iyonlarının (1-100 mg/L) düşük derişimlerdeki büyük hacimli çözeltilerinde metal iyonları çözündüğü zaman etkili değildir. Ters ozmoz (RO) ozmatik basıncın üstesinden gelmek için yüksek basınç uygulamaları üzerinde temellenir. Metal-iyon yükü atık suyun kap içindeki membran boyunca geçişini sağlar. Metal iyonu içeren atık sular, saflaştırma, buhar geçişi ve metal çözeltisinin konsantre buharından seçici geçirgen olarak ayrılabilir. Çöktürme atık su arıtımında en yaygın ve geniş kullanım alanına sahip bir metottur. Atıklardaki istenmeyen metal iyonlarına kalsiyum hidroksit ya da sodyum hidroksit eklenerek, metal iyonları metal hidroksidazları olarak çöktürülebilir.

Bu metaller aynı zamanda sodyum sülfid, sodyum hidrosülfid ya da demir sülfid eklenmesi ile çözünmeyen metal sülfidler olarak çöktürülebilir. Bu çözünmeyen çökelekler daha sonra koagülasyon ajanları eklenerek sedimentasyon tankına gönderilir. Son olarak sulu çamur uzaklaştırılır ve saflaştırılan akıntı kanalizasyon sistemine boşaltılır.

İyon değişimi stokiyometrik ve tersinir bir kimyasal reaksiyondur. Tutuklanan matriksde inorganik zeolitler, sentetik reçine materyalleri ya da aktif karbon doğal olarak bulunabilir. Bunlar iyon değiştirici sistemindeki kolonun içinde gerçekleşir (Koçhisar, N., 1989).

Biyolojik metotlar: 200 yıl önceden başlayıp endüstrileşmeden beri, antropojenik aktiviteler dolayısı ile dünyanın yüzeyindeki metal iyonlarının dağılımında büyük değişiklikler olmuştur. Bakteriler bu değişimlere adapte olmuştur. Öncelikle bu adaptasyon ekstrem çevrede yaşayan organizmalar için doğal bir yetenektir. Aynı zamanda direnç kolaylıkla plazmidlerden meydana gelebilir. Metal iyonlarına karşı direnç stratejileri birçok mekanizmayla meydana gelebilir (McCarty, P., 1964).

- (a) Hücre içindeki toksik maddelerin seviyesini korumak için aktif geçiş sistemlerinin geliştirilmesiyle gerçekleşir.
- (b) Enzimatik ortamdaki oksidasyon ve redüksiyon toksikantları düşük toksik yapılara dönüştürür.
- (c) Hücre içi ya da hücre dışı biyolojik bileşiklerin biyosentezi ile çözeltiden metal iyonlarının uzaklaştırılması sağlanır. Sideroforez çeşitli organizmalarda bulunan düşük molekül ağırlıklı demir bağlı bileşikler referans olarak gösterir. Bazı hücre dışı biyolojik bileşikler demiri ayırma yeteneğine sahiptir.
- (d) Metal iyonları bakterilerin hücre yüzeyine bağlanır.
- (e) Bakteriyel hücre yüzeyinde çözünmeyen metal tuzlarının çökmesi sülfat redüktaz ve oksijen, hidrojen gibi oksidasyon ajanlarının biyosentezi ile olur.
- (f) Difüzyon kontrol prosesi ile biyometilasyon ve hücre membranı boyunca geçiş görülür.

Genellikle, mikroorganizmalar hem metallere olan direnci hem de ucuz olmasından dolayı metal iyonlarının uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılır. Canlılar içinde bakteriler, aşırı yüksek tuz koşullarına karşı en büyük toleransa sahiptir. Bakteriler doygun tuz çözeltilerinde yaşayabilirler ve iyi bir adsorplama özelliği gösterirler. Adsorpsiyon büyük oranda difüzyona ve hücre yüzey alanının hacimsel oranına bağlı olduğu için çözeltideki metal iyonlarının çökmesine neden olur. Bu yapısal ve fonksiyonel basitlik, bakterinin çoğalma zamanının kısa olması, metal iyonlarını uzaklaştırma mekanizmasında ve

bakterinin metal iyonu biriktirme yeteneğinde önemli rol oynayan genetik yapının geliştirilmesi için kolaylık sağlar (McCarty, P., 1964).

Metal toksikolojisi: Sıvı ortamlarda normalde hareketli katyonlar olarak hafif metaller (sodyum, potasyum, kalsiyum vb.) düşük konsantrasyonlarda gerekli fakat yüksek konsantrasyonlarda toksik olan geçiş elementleri (demir, bakır, nikel, çinko, kobalt ve mangan). Metabolik aktivite için genelde gerekli olmayan fakat oldukça düşük konsantrasyonlarda hücrede toksik etki yapan (civa, kurşun, kalay, selenyum, arsenik) metaloidlerdir. Bunlardan geçiş elementleri ve metaloidler genelde “ağır metal” olarak adlandırılır. Bu elementler, çeşitli evrensel ve endüstriyel aktiviteler sonucunda doğaya salınmakta ve canlı sistemleri için toksik etki yapabilmektedirler. Vücut için gerekli olan eser miktarlardaki metaller metabolize edilebildiği halde, gerekli olmayanlar metabolize edilemezler. Vücut için gerekli olmayan ağır metaller parçalanarak toksisiteleri azaltılamaz ve vücuttan atılamazlar. Dolayısıyla, bu metaller metabolik fonksiyon göstermediği, hücreler için toksiktirler. Bu metallerin hücre içine alınmaması için selektif bir mekanizma söz konusu değildir (Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S.)

Endüstriyel, tıbbi ve tarımsal amaçlı kullanılan metaller insan vücuduna başta besinler olmak üzere birçok yoldan alınmaktadır. Böylece vücut metal yükü oluşmakta, bazıları vücutta birikerek konsantrasyonlarını arttırmaktadır. Metallerin toksik etkileri, her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ayrıca, ağır metallerin toksisitesi metalin taşıdığı yüke ve suda veya yağda çözünür olmasına göre de değişir. Ancak genel olarak bütün metaller birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir (So, C.M.,1993).

2.2.1.1 Bakır(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme, boya, amonyum-rayon ve petrokimya endüstrileri atık sularında istenmeyen derişimlerde bakır(II) kirliliğine rastlanmaktadır (Drzymala ve ark., 2003). Bakır(II) iyonunu içeren atık sulardaki bakır; bakır(I), bakır(II), bakır(III) iyonları (çok düşük derişimlerde) ve CuCO_3 (aq) şeklinde veya bakırın organik kompleksleri şeklinde bulunur. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) bakır(II) olarak bulunurken, daha yüksek pH'larda (pH 8.0-11.0) CuCO_3 şeklindedir. İndirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma ve elektroliz gibi yöntemler ile bu iyonların atık sudan arıtımı sağlanır. Çizelge 2.2'de ise bazı endüstriyel atık sularda yer alan bakır(II) derişimleri görülmektedir (Gurnham, 1965; Diamadopoulos

ve ark., 1972; Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978; Aksu, 1988; Gönenç, 1991; Kim ve ark., 2003).

Çizelge 2.2 Bazı endüstriyel atık suların içerdiği bakır(II) derişimleri

Proses	Bakır(II) (mg/L)
Kaplama banyosu	20-120
Bakır kaplama banyo suları	183
Otomobil ısıtma sistemleri	24-33
Altın cevheri ekstraksiyonu	20
Asidik maden drenajı	51.6-128
Boya ve mürekkep formülasyonu	0-100
Porselen kaplama	0-12
Bakır kaynak tel kaplama banyosu	3640

2.2.1.2 Nikel(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Kaplama banyoları, plastik kaplama, çelik, pil ve boya endüstrileri atık suları yüksek derişimlerde nikel(II) iyonlarını içerir. Nikel(II) atık sularda çoğunlukla pH 2.0-4.5 aralığında nikel(II) olarak bulunur.

Çizelge 2.3 Bazı endüstriyel atık sulardaki nikel(II) derişimleri

Proses	Nikel(II) (mg/L)
Kaplama banyoları	2.0-900.0
Boya ve mürekkep	0-40.0
Bakır sülfat üretimi	22.0
Metal bitirme işlemi atıkları	17.0-51.0
Porselen kaplama	14.0
Plastik kaplama	30.0-40.0
Nikel(II) kaplama banyoları	134.0

Nikel(II) iyonlarının arıtımında kullanılan klasik yöntemler çöktürme, iyon-değiştirme, buharlaşma, adsorpsiyon ve ters ozmozdur. Çizelge2.3'te bazı endüstrilerin içerdiği nikel(II) derişimleri görölmektedir (Gurnham, 1965; Patterson, 1977; Gönenç, 1991).

2.3 Boyar Maddeler

2.3.1 Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Boyar madde; bir metaryale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir. Boyar maddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Çift bağlardaki π elektronların kolaylıkla aktifleştirilmesi nedeniyle, görülen spektrum bölgesinde (400-750) bir absorpsiyon için, bileşikte çift bağların bulunması şartır. Bugün kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleşmesi nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunları renkli olarak fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümünü sağlayan atom, atm grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitoza ve karbonil grubu çift bağ içerirler. Boyarmadde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir (Yakartepe,1997).

Boyarmaddeler renk verecekleri yüzey üzerine bir veya birkaç fiziksel bağla bağlanır. Bu bağlar; hidrojen bağları, Van der Waals, elektrostatik veya koordinasyon bağlardır. Belirli durumlarda ise kovalent bağlarla kimyasal olarak bağlanır.

1- Asit boyarmaddeler: Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarıdır. Hayvansal liflere, bilhassa yün ve ipeğe uygulanmakla birlikte bitkisel liflere uygulanamaz. Naftol sarısı örnek olarak verilebilir (Erdik, 2000).

2- Bazik boyarmaddeler: Renkli bazların HCl veya $ZnCl_2$ tuzları olarak bilinirler. Hayvansal liflerin doğrudan, bitkisel lifleri taninle mordanlanmış olarak boyarlar. Pamuk ve ipeğe uygulanırlar. Metilen mavisi örnek olarak verilebilir (Erdik, 2000).

3- Direct (substantif) boyarmaddeler: Nötraldirler. Hayvansal ve bitkisel lifleri doğrudan boyarlar. Benzopurpurin bu gruba girmektedir (Erdik, 2000)

4- Mordan boyarmaddeler: Nötraldirler. Özellikle yün boyamacılığında kullanılırlar, fakat ne hayvansal ve ne de bitkisel lifleri mordansız boyayamazlar. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, Basic boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır. Mordanın (veya lak) rengi kullanılan metale bağlıdır, özellikle Cr(III), Al(III) ve Fe(III) kullanılır. Lakların metal veya boya arasında oluşan kelat bileşikler olduğu düşünülür. Mordan boyar maddelerin özelliği çoğunlukla hidroksil gruplarından ileri gelir. Alizarin bu gruba girmektedir (Erdik, 2000).

5- Vat (Küpe) boyarmaddeleri: Suda çözünmezler, fakat alkali sodyum diyonitte çözünerek, sonra yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenirler. İndirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış bu bileşikler çoğunlukla beyaz ve renksiz olduklarından “leuko” bileşikler olarak adlandırılırlar ve bu durumda gerek hayvansal ve gerek bitkisel lifleri kolayca boyarlar. Vat boyaları özellikle pamuk boyamacılığında kullanılırlar. İndigo ve indantren mavisi gibi (Erdik, 2000).

6- Develope boyarmaddeler: Boyama sırasında liflerde oluştururlar, azo boyarmaddeleri ile boyama bu yolla yapılır. Boyarmaddeyi elyaf üzerinde oluşturmak için, elyaf kenetleme bileşiğinin (örneğin β -naftol) alkali çözeltisine batırılır, çözeltiyi iyice emen elyaf buradan çıkarılıp kurutulduktan sonra diazo bileşeninin çözeltisine batırılır. Kenetleme bileşeni ile diazo bileşeni seçilirken oluşan azo boyarmaddesinin suda çözünmez oluşuna dikkat etmek gerekir. Kenetleme bileşeni olarak en çok naftol türevleri kullanılır ve bunlar Bayer asidi, Naftol AS, Asit F, Asit G, Asit H v.b. gibi adlar alırlar (Erdik 2000).

7- Sülfür Boyarmaddeleri: Bir çok organik bileşik kükürt ile ısıtılırsa boyama özelliği olan bazı ürünler ele geçer. Bunlar sulu sodyum sülfürde çözünürler. Bitkisel lifler için kullanılırlar ve havada veya potasyum bikromat çözeltisi ile oksitlenerek rejenere edilirler (Erdik, 2000).

8-Organik pigmentler: Pigment bir boyanın katı kısmıdır ve boyaya istenilen rengi vermek için kullanılır. Bu inorganik bir tuz veya organik bir bileşik olabilir. Çoğunlukla kolloidal bir bileşik organik bir boya beraberinde çöktürülerek sağlanır: Anilin siyahı, suda çözünmeyen bir pigment boyasıdır (Erdik, 2000).

2.3.2 Boyarmadde (Asitorange74) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Asitorange74 boyar maddesi tekstil, deri, kağıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi endüstrilerde oldukça fazla kullanım alanına sahip katyonik bir boyadır. Son yıllarda doğal maddeye oranla sentetik boyalar daha çok kullanılmaktadır. Bunun nedeni kullanımının çok daha

kolay, ucuz ve doğal boyar maddelere karşılaştırıldığında renklerinin dayanıklı ve çeşitli olmasıdır. Tekstil endüstrisinde baskı, ağartma, boyama gibi işlemlerin gerçekleştirilmesi için tekstil boyar maddeleri kullanılmakta olup, bu amaçla yılda ortalama 7x10⁵ ton üzerinde tekstil boyası üretilmekte ve boyama işlemi için yaklaşık 8.000 farklı kimyasal gerekmektedir. Bu işlemler sonucunda oluşacak atık suyun doğanın dengesini bozması ve insan sağlığını tehdit etmesi sebebiyle çevreye doğrudan verilmesi istenmez (Erdik, 2000).

Suda çözünen reaktif ve asidik boyalar en çok problem yaratan gruplardandır. Çünkü kullanılan klasik arıtım teknikleri bu boyalar üzerinde çok fazla etkili değildir. Reaktif boyalar alkali ortamda ve yüksek sıcaklıklarda koton fiberlere tutunurlar. Bu boyaların zayıf bağlanma özelliğinden dolayı yaklaşık %40'ı koton fiberlere tutunamaz ve boya atığı olarak kalır (Sumathi ve Manju, 2000).

Boyarmadde içeren atık sulardan renk giderimi için uygulanankesin bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir (Balcı, 2007).

2.4 İlaç İçeren Maddeler

2.4.1 Tetrasiklin Maddesinin Genel Özellikleri

Tetrasiklinler yapıca birbirine çok yakından benzeyen ve tetrasiklik bir bileşik olan naftasenkarboksamid'den türeyen geniş spektrumlu antibotiklerdir. İlk tetrasiklin antibiyotik 1948 yılında *Streptomyces aureofacies*'ten izole edilen klor tetrasiklindir. İzole edilışinden buyana tetrasiklin yapısı kimyasal işlemler ile modifiye edilerek yaklaşık 1000 türev elde edilmiştir. Günümüzde tedaviye ilk giren tetrasiklin olan klortetrasiklin kullanılmaktadır. Daha sonra oksitetrasiklin (1950), tetrasiklin (1953) adlı diğer doğal tetrasiklinler tedavi amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Tetrasiklinler amforik maddeler olup asitler ve bazlar ile tuz oluşturma yeteneğine sahiptir. Sudaki solüsyonları asidiktir ve klortetrasiklin dışındakiler oldukça dayanıklıdır (Kayaalp S.O Hacettepe yayınları, 1998).

2.4.2 Tetrasiklin Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Antibiyotik olan tetrasiklinler günümüzde ilaç sektöründe önemli bir grup olarak yer almaktadır. İnsanların tedavi edilmesinin yanısıra hayvan sağlığını korunması ve üretimverimliliğinin artırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır. Organizmaya uygulanan antibiyotikler %90'a varan oranlarda metabolizma edilmeden vücuttan atılır

(Kemper, 2008). Bu nedenle insan ve hayvan dışkısı yüksek miktarda antibiyotik içerebilir. İnsan ve hayvan antibiyotikleri üretim proseslerinden kaynaklanan atıkların, evsel atık suyun ve hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıkların arıtımında uygulanan konvansiyonel yöntemlerin antibiyotik gideriminde yetersiz olması çevrede antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır (Balcıoğlu Akmeahmet, 2007). Bu maddeler fiziksel ve kimyasal özelliklere bağılı olarak su kaynaklarına ve sedimentlerine ulaşabilmektedir. Çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğı bulunmuştur (Dantas, vd., 2008).

2.5 Çalışmada Kullanılan Adsorbentler

2.5.1 Mikroorganizmalar

2.5.1.1 Mikroorganizmalar ve Mikroorganizmaların Genel Özellikleri

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir.

1. Protista: Bu gruptaki canlılar da iki sınıfa ayrılırlar.

Prokaryotlar: En ilkel tek hücreli canlılar olan bu grubun başlıcaları, bakteriler, virüsler ve mavi-yeşil alglerdir.

Ökaryotlar: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında farklılıklar vardır. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba girerler (Pekin, 1983).

2. Bitkiler

3. Hayvanlar

Bu üç grupta yer alan canlıların çoğı biyokimya mühendisliğinde oldukça önem taşırlar ve çeşitli ürünlerin eldesi, enzim ve protein ayırma ve saflaştırma, genetik ve medikal uygulamalar, atık suların arıtılması gibi birçok amaç için geniş ölçüde kullanılırlar. İkinci ve üçüncü grupta yer alan canlılar gelişmiş canlılardır. Birinci grupta yer alan ve ancak mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan canlılar mikroorganizma olarak adlandırılır. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde hemen her yerde bulunurlar (Pekin, 1983; Aksu, 1988; Walker, 2000).

Mikroorganizmaları çeşitli şekillerde gruplandırabilmek mümkündür. Kullandıkları besin yönünden inorganik hammadde kullanarak çoğalan mikroorganizmalara litotrof, organik besin kullanarak çoğalanlara organotrof denir. İhtiyacı olduğu karbonu organik bileşiklerden sağlıyorsa hetotrof, CO₂'den sağlıyorsa ototrof mikroorganizma denir. Enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullananlara fototrof, enerjiyi kimyasal maddelerden sağlayan mikroorganizmalara kemotrof denir. Ayrıca oksijen ihtiyacına göre de aerobik, anaerobik, fakültatif ve mikroarofilik olmak üzere dört gruba ayrılırlar (Rybicki, E.P., 1990).

Mikroorganizmalar yapılarında (virüsler hariç) yaklaşık %75-80 oranında su içerirler. Bakteri, maya ve tek hücreli alglerin kuru ağırlıklarının %50'si proteinden oluşur. Mantarlar gibi daha karmaşık mikroorganizmaların hücre duvarını oluşturan inert polisakkarid bileşikler ise, kuru ağırlıklarının büyük oranını oluşturur. Virüsler hariç bütün mikroorganizmaların diğer bir önemli bileşeni de lipidlerdir. Mikroorganizmalar uygun koşullarda büyür, gelişir ve çoğalırlar, uygun olmayan ortamlarda üreyemezler, ya ölürler ya da bu ortamlara dayanacak şekiller oluştururlar. Mikroorganizmaların gelişmesi ve üreyebilmesi için gerekli şartları sağlayan (ortam pH'ı, nemlilik, oksijen ve çeşitli derişimlerde kimyasallar) ve gerekli maddeleri içeren ortama besi ortamı denir (Walker, 2000).

2.5.1.2 Mikroorganizmaların Büyümesi

Her mikroorganizma grubu farklı şekilde büyür ve aynı besin maddesini farklı metabolik yollarla kullanabilir. Çoğalmaları için farklı büyüme ortamlarını tercih eden mikroorganizmalar, hücre içerisinde de farklı kimyasallar içerebilirler. Üstte de denildiği gibi virüsler haricindeki mikroorganizmaların yaklaşık %75- 80'ni su oluşturur. Bakteriler, maya ve tek hücreli algler kuru ağırlıklarının yarısı kadar protein içerebilirler ve bu proteinlerin çoğu enzim yapısındadır. Mikroorganizmaların üremesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de ortamdaki besin maddeleridir. Özellikle şeker (glukoz, sakkaroz, laktoz, maltoz, fruktoz) türü maddeler mikroorganizmaların büyümesini etkileyen büyümeyi sınırlayan ana besin maddesidir. Ayrıca mikroorganizmalar azot, potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi maddelere de ihtiyaç duyarlar.

Enerji kaynağı: Mikroorganizma, büyüme ve sentez için gerekli enerjiyi, karbon kaynağı olarak karbondioksiti veya çözeltideki bikarbonatları kullanarak içerdiği klorofil a ve b pigmentleri katalizörlüğünde güneş enerjisinden sağlar. Karanlıkta ise gerekli enerjiyi

glukoz ve sakkaroz gibi organik kökenli karbon kaynaklarından temin eder. Bunlar nişasta, şeker, organik asitler, yağlar ve hidrokarbonlardır. Fakat aynı karbon kaynaklarını parçalama şekilleri mikroorganizmadan mikroorganizmaya çok değişiklik gösterir. Ekseri mayalar nişastayı ya hiç ya da yeter derecede hızlı parçalayamadıkları halde, şekerleri kolaylıkla parçalayabilirler. Birçok hallerde, hidrokarbonlarda olduğu gibi, parçalanma ilk defa parçalayıcı enzimlerin substrata adaptasyonlarından sonra meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda yaşayamayan mikroorganizma 20-25°C ve pH 7.0 değerinde en verimli üremeyi gösterir (Ralph, 1967; Aksu, 1988).

Azot kaynağı: Azot kaynağı olarak birçok hallerde NH_4^+ ve NO_3^- gibi anorganik azotlu maddeler asimile edilebilir. Başka hallerde ise organik azot kaynakları daha iyi değerlendirilir. Örneğin ürin, pürin, çeşitli aminoasitler, pepton, maya ekstraktı ve protein bu gibi maddelerdir.

Mineral kaynağı: Mikroorganizmalar azot ve karbon kaynaklarından farklı olarak element halinde O, H, P, S, K, Ca, Mg, Fe ve kısmen iz element olarak Mn, Cu, Zn, Mo, Co, Ni, V, B ve Na isterler. Bu iz elementlerin pek çoğu diğer tuzlar ve kompleks maddeler içinde bulaşmış bir halde bulunurlar (Pekin, 1983).

2.5.1.3 Mikroorganizmanın Büyümesine Etki Eden Parametreler

a) pH: Hidrojen iyonu derişimi (pH) mikrobiyal üreme hızını, dolayısı ile enzimlerin aktivitesini etkiler. Üreme için optimum pH, ürün oluşumu için olan optimum pH'dan farklı olabilir. Genellikle kabul edilebilir pH aralığı optimumdan ± 1 ile 2 pH birimi kadar değişebilir. Farklı mikroorganizmalar farklı pH optimumlarına sahip olabilir; bir çok bakteri için optimum pH 3.0–8.0 arasında değişir, mayalar için 3.0–6.0, küfler için 3.0–7.0, bitki hücreleri için 5.0–6.0, hayvan hücreleri için 6.5–7.5 arasında değişir. Birçok organizma, çevresel pH'da düzensizlikler oluştuğunda, hücre içindeki pH'ı göreceli olarak sabit bir değerde tutmak için mekanizmalara sahiptir. pH optimum değerinden farklılık gösterdiğinde, organizmanın varlığını sürdürme enerji gereksinimleri artar. Farklı mikroorganizmaların, farklı pH optimumlarına sahip olmaları nedeniyle, ortam pH'ı üremesi istenen mikroorganizma türüne seçimlilik sağlamak için kullanılabilir.

Çoğu fermantasyonlarda pH önemli ölçüde değişebilir. Azot kaynağı önemli olabilir. Eğer amonyum tek azot kaynağı ise, hidrojen iyonları amonyağın mikrobiyal kullanımının bir sonucu olarak, pH'da gözlenen bir azalma ile birlikte, ortama serbest bırakılabilir. Eğer

nitrat tek azot kaynağı ise, hidrojen iyonları, pH'da gözlenen bir artış ile birlikte nitrati amonyağa indirgemek için, ortamdan uzaklaştırılır. Aynı zamanda pH, organik asitlerin üretimi, asitlerin özellikle de aminoasitlerin kullanımı veya bazların üretimi nedeni ile de değişebilir. CO₂'in ortama eklenmesi veya ortamdan uzaklaştırılması, deniz suyu veya hayvan hücre kültürü gibi bazı sistemlerde pH'ı önemli ölçüde değiştirebilir. Bir tampon veya aktif pH kontrol sistemi aracılığı ile pH kontrolü önemli olabilir (Shuler ve Kargı, 2002).

b) Sıcaklık: Mikroorganizmalar için diğer önemli bir koşul sıcaklıktır. Her mikroorganizma için belli sıcaklık sınırları içinde bir gelişme optimumu vardır. Sıcaklık, mikroorganizma ortamının içerisindeki çözünmüş oksijen derişimini, buna bağlı olarak biyolojik aktiviteyi oldukça fazla etkilemektedir. Her mikroorganizma için belli sıcaklık içinde bir gelişme optimumu vardır. Bu her zaman belli bir metabolizma ürününün optimum oluşumu ile uyum halinde bulunmaz. Sıcaklık mikroorganizmanın gelişmesinde yalnız bir koşul değil aynı zamanda bir sterilizasyon aracıdır.

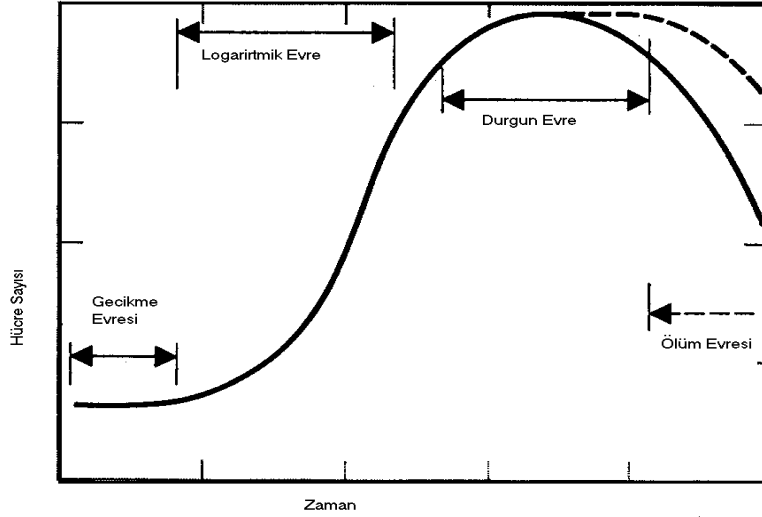
c) Oksijen ihtiyacı: Mikroorganizmanın gelişmesinde çok önemli bir faktör de oksijendir. Ayrıca mikroorganizmaların verimli gelişimi için, karıştırma ile substratla devamlı teması da sağlanmalıdır (Pekin, 1983; Walker, 2000; Kargı, 2002). Birçok fermantasyon olaylarında başlangıçta substratta mevcut olan oksijen CO₂ veya H₂ oluşmasıyla substrattan veya substrat üstündeki hava tabakasından sürölüp atılır. Bazı durumlarda daha iyi bir oksijensiz koşul yaratmak için fermantasyon sıvısı içine CO₂ - N₂ sevk edilir (Shuler ve Kargı, 2002).

2.5.1.4 Mikroorganizmaların Büyüme Evreleri

Bakterilerin maya ve küf mantarlarının gelişmesinde yukarıdaki evreler gözlemlenebilir (Şekil 2.2).

Gecikme evresi: Belirli bir besin ortamına ekilen mikroorganizmalar yeni ortama uyum gösterip çoğalmaya başlayıncaya kadar belirli bir süre geçer. Bu sırada hücre sayısında hemen hemen hiçbir artış gözlenmez. Bu süreye gecikme evresi adı verilir. Bu sürenin uzunluğu aşıl原因 bakterinin yaşı ve besiyerinin iyi seçilmesine bağlıdır. Gecikme evresinden sonra mikroorganizma sayısı yavaş yavaş artmaya başlar. Mikroorganizma sayısı belirli bir düzeye ulaşınca kadar da geçiş evresi diye adlandırabileceğimiz ara evre devam eder.

Logaritmik evre: Bu evrede mikroorganizmaların canlı, genç ve dinç olduğu kabul edilir. Logaritmik evrede mikroorganizmalar üstel olarak arttığı için kesikli kültürlemede ortamdaki besinler giderek azalır. Ortamda inhibe edici ürünlerde oluşabileceği için maksimum derişime ulaşılmayabilir.



Şekil 2.2 Mikroorganizma büyüme evreleri

Duraklama evresi: Logaritmik evreden sonra mikroorganizmaların yaşlanması ve ölüm olayının belirginleşmesi nedeni ile çoğalmada yavaşlama yani logaritmik evreye kıyasla çoğalma hızında azalma gözlenir. Buna duraklama evresi denir.

Sabit evre: Bu evrede kimi mikroorganizmalar ürer, kimileri ölür ve bazıları da çoğalmadan yaşamlarını sürdürür. Bu üç etken birbirini dengelediği için mikroorganizma sayısında zamana göre net bir artış gözlenmez.

Ölüm evresi: Mikroorganizmaların dışa salgıladığı enzimlerden dolayı hücre zarlarında parçalanma ve hidroliz olayları belirgin bir hal alır. Hidrolitik ve lipolitik enzimlerin meydana getirdiği bu olaya genel olarak 'Lisis' denir (Pekin, 1983; Shuler ve Kargı, 2002).

2.5.1.5 Mantarlar

Mantarlar (funguslar) çok şekilli ve hakiki çekirdeğe sahip oldukları için bakterilerden fotosentetik pigmentleri olmadığı için alg ve yosunlardan ayrılır. Mantarlar şapkallı mantarlar, küf mantarları ve mayalar olmak üzere üçe ayrılır.

Şapkallı mantarlar: Klorofil içermediklerinden çoğunlukla ölü veya ölmek üzere olan bitki ve bitkisel artıklar üzerinde saprofit olarak yaşarlar.

Küf mantarları: Saprofit, parazit ya da simbiyotikolarak yaşarlar. Heterotrof olup sentez yapamadıkları için daha önce oluşmuş organik maddelere gereksinme duyarlar. Tek hücreli veya çok hücreli sporlar aracılığı ile çoğalırlar. Karbon kaynağı olarak glukoz, sakaroz ve maltozu tercih ederler. Laktoz tüketenlere ender olarak rastlanır. Optimum çoğalma pH ve sıcaklıkları türlerine göre değişir. Küf mantarlarının aeob olduklarında yüzeyde gelişirler. Bununla birlikte bazı türlerin miselleri substrat içlerinde de gelişebilmektedir (Pekin, 1983).

Rhizomus delemar: Sporoluşturan bir küf mantar türüdür ve etkili ağır metal biyoserbenti olarak bilinir. Optimum çoğalması sıcaklığı 30-35°C olup, minimum 5-7°C ve maksimum 44-49 °C olmak üzere geniş bir sıcaklık aralığında ürer. Koloniler çoğalma periyodunun değişik evrelerinde beyazdan kahverengiye dönüşerek ve genellikle sıvı besin ortamının yüzeyinde yaklaşık olarak 10 mm yüksekliğine ulaşabilen küf oluşturarak ürerler. Filemantel yapının oluşması yaklaşık olarak 10-15 gün, rengin kahverengiye dönmesi 15-20 günlük bir süre alır (Tsekova and Petrov, 2002).

2.5.1.6 Mayalar

Mayalar mantar ailesinin geniş bir bölümünü oluştururlar. Doğada çok yaygın olarak bulunan mayaların hücre yapıları büyük oranda proteinler, polisakkaritler, lipidler ve nükleik asitlerden oluşur. Hücre büyüklüğüne göre bakterilerle yüksek mantarlar arasında yer alırlar (Shuler ve Kargı, 2002). Maya hücre zarı ise genellikle protein, lipid ve fosfat yapıdadır. Genel olarak maya hücrelerinin %75'i su geri kalanı ise diğer maddelerdir. Diğer maddelerin yaklaşık yarısını proteinler, geri kalan kısmını da karbonhidratlar, yağlar, aminoasitler, peptidler, vitaminler ve enzimler oluşturur. Mayalarda bulunan enzimler hidrolazlar ve desmolazlar olarak iki ana gruba ayrılabilir. Hidrolaz enzimleri karbohidrolaz, proteaz ve esterazlardır. Karbohidrolazlardan olan glikonaz yedek besin maddesi glikojeni glikoza, sakkarozu glikoz ve fruktoza, maltaz maltozu glikoza dönüştürür. Proteazlar yüksek moleküllü proteinleri hidrolize ederek parçalayan enzimlerdir. Esterazlardan olan lipaz, yağları hidroliz eder, fosfataz ise fosforik asitin organik bileşimlerini parçalayarak fosforik asit açığa çıkarır. Desmolaz enzimleri yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini katalizler. Ayrıca hücre zarında permaazlarda denilen ve dış ortamdan hücre içerisine madde transferini sağlayan enzimler de bulunmaktadır.

Mayaların üremeleri bölünerek ya da tomurcuklanarak olmaktadır. Bölünerek çoğalan maya hücreleri, hücre ortasından bölünerek bir ara bölme oluşturur ve buradan hücre ikiye ayrılarak aynı büyüklükte iki yavru hücre oluşur. Tomurcuklanarak çoğalan mayalar uygun çevre koşulları bulurlarsa tomurcuklanma ile bir hücreden bir veya daha çok çıkıntı meydana gelir ve bunlar yeni hücreler halinde gelişir. Gelişen bu hücreler daha sonra ana hücreden ayrılır. Tomurcuklanarak çoğalan bir maya hücresi yaklaşık 50-55 defa tomurcuklanabilmektedir (Barnett, J.A., Payne, R.W., Yarrow, D., 1990).

Maya hücreleri, hücre boyutları, şekilleri ve renkleri bakımından geniş bir dağılım gösterirler. Hücre biçimleri genellikle küresel, elipsoidal, uç kısımları küresel silindirik (limon yapısına benzer) veya oval olabilmektedir. Mayaların hücre çapları bazı türlerde farklılık göstermesine karşın, genellikle 1-10 µm aralığında değişmektedir.

Mayaların gelişebilmeleri ve aktivitelerini devam ettirebilmeleri için bazı ortam şartlarına ve bazı besin maddelerine ihtiyaçları vardır. Mayaların üremelerini etkileyen en önemli ortam şartları pH, sıcaklık ve havalandırmadır. Mayalar asidik ortamda gelişebilen mikroorganizmalardır. Mayalar için en uygun üreme pH'ı 4.0-4.5'tir. Ayrıca mayalar 0-50°C arasında değişen geniş bir sıcaklık aralığında üreyebilir. Mayadan mayaya fark etmesine rağmen genellikle hepsi en iyi üremeyi 25-27°C'de gösterir. Ancak daha düşük ve yüksek sıcaklık maya aktivitesini ve üremesini oldukça yavaşlatır. Mayaların üremesini etkileyen bir diğer etken ise havalandırmadır. Mayalar havalandırılmalı ve havasız ortamda üreyebilirler. Ancak havalandırılmalı ortamda daha hızlı ürerler. Havasız ortamda ise besin maddesini ürüne (etil alkol) dönüştürürler. Maya büyümesine ortam şartları dışında bazı besin maddeleri de doğrudan etki eder. Heterotrof bir mikroorganizma olan mayaların en önemli ve üremesini kısıtlayan ve kontrol eden besin maddesi karbonhidratlardır. Bu karbonhidrat kaynağı glukoz, sakkaroz, fruktoz, mannoz veya laktoz olabilir. Mayaların üremesine etki eden bir diğer önemli madde ise azottur. Bunun yanında potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi maddelere de ihtiyaç duyarlar (Şahinkaya H., 1964).

Tipik bir maya hücresini oluşturan kısımlar ve içerdikleri organellerin işlevleri aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır (Pekin, 1983; Walker, 2000).

Hücre duvarı: Maya hücresinin en dış tabakasında bulunan hücre duvarı hücreye şekil verir ve hücreyi korur. Hücre içi ve dış ortam arasındaki ozmotik basınç dengesini sağlar. Başta su olmak üzere hücre içine giren maddelerin kontrolünü hücre duvarı yapar. Ayrıca dış ortamdaki bütün maddelerin tanınması işlevini de yapar (Walker, 2000).

Hücre zarı: Hücre duvarının altında hücre zarı bulunur ve yarı geçirgendir. Besin maddelerini içeri alırken, maya metabolizmasının ürettiği ürünleri hücre dışına aktarır.

Stoplazma: Maya stoplazması su içeriği fazla ve asidik (genellikle pH 4.0-5.5 aralığında) akışkan bir sıvıdır. Yapısında düşük ve büyük molekül ağırlıklı bileşikler, çözünmüş proteinler, glikojen ve diğer çözünebilir bileşikler bulunur. Maya stoplazması içerisinde bulunan taneciklerin çeşitli işlevleri vardır. Bunlar;

Ribozom: Protein ve ribonükleik asitlerden oluşan ribozomların görevi protein sentezidir.

Mitokondri: Çubuk şeklindeki bu organel hücrenin solunum organıdır. Lipoprotein veribonükleik asitten oluşur. Hücrenin aktivitesi için gerekli enerjiyi depo ederler. Enzim sentezleri ve yedek besin maddelerinin yapımında görev alır.

Golgi aygıtı: Çift zarlı olan bu aygıt lipid, protein ve ribonükleik asit yapıdan oluşmaktadır. Hücrenin diğer organellerinden gelen atıklar bu aygıtta toplanarak atılmak üzere buradan vakollere verilir.

Endoplazmik retikulum: Hücre zarından başlayarak stoplazma içerisinde çekirdeğe kadar uzanan çift katlı zardan oluşmuş bir ağ örgüsüdür. Plazma iletim yoludur.

Lizozom: Mitokondride sentez edilen bazı enzimler lizozomlarda depo edilir.

Sentrozom: Çekirdeğe yakın bulunan sentrozom çekirdek bölünmesinde rol oynar.

Vakol (boşluk): İnce bir zarla çevrili olan bu boşlukların içerisinde düşük molekül ağırlıklı maddeleri içeren sıvı bulunur (Walker, 2000).

Çekirdek: Stoplazma içerisinde bir zarla çevrili çekirdek bulunur. DNA'dan oluşan kromozomları ve çeşitli proteinleri içeren çekirdek, kalıtım özelliklerini barındırır. Çekirdek içerisinde ayrıca RNA'ca zengin küresel çekirdekçik bulunur.

İnsanlık tarihinde ilk kullanılan mikroorganizmalar mayalardır. Günümüze kadar yaklaşık 700 çeşit maya kültürü belirlenmiş olmakla beraber yeni maya kültürlerinin tanımlanmasına da halen devam edilmektedir. Mayalar binlerce yıldır insanlar tarafından değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Mayaların ilk kullanımının Babil'liler, Sümer'ler ve Mısır'lılar tarafından bira ve şarap üretiminde ve hamurun mayalanmasında olduğu sanılmaktadır. Modern çağda ise mayalar geleneksel gıda endüstrisinde (ekmek mayası üretimi, çeşitli enzimler, pigmentler, gıda asitlendiricilerinin elde edilmesi) kullanımlarının yanı sıra, birçok fermantasyon prosesinde (bira, etanol) de kullanılmaktadır. Mayaların gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarında, çevresel biyoteknolojide ve insan sağlığını ilgilendiren pek çok biyolojik gelişmede daha geniş uygulama alanı bulacağı

beklenmektedir. Enerji üretimi açısından bakıldığında mayaların metabolik olarak etanol ürettikleri bilinmektedir. Bu üretimi yenilenebilir karbonhidratlar üzerinden gerçekleştirdiği göz önüne alındığında bunun büyük bir avantaj sağlayacağı görülmektedir. Mayaların çevresel biyoteknolojide de gittikçe artan önemde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Atık sulardan biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemleriyle ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin giderimi ve geri kazanımı çalışmalarında çeşitli türdeki mayalar başarıyla kullanılmaktadır. Mayaların zorlu ortam koşullarında, örneğin, asidik ve toksik etkiye sahip ağır metal iyonu içeren ortamlarda üreyebilme dayanıklılığı göstermesi ve bu tür maddeleri hücre içerisine alabilme özelliğinin bulunması (biyobirikim), mayaların diğer mikroorganizmalara göre üstünlüğünü göstermektedir. İlaç endüstrisinde aşı üretimi ve özellikle insan tedavi amaçlı proteinlerin, hormonların ve kan faktörlerinin üretiminde de mayalar kullanılmaktadır. Tek hücre proteinlerinin üretilmesi ve bunların farklı fonksiyonel gruplar içermesi önemli uygulamalardan sayılabilir.

Bazı maya türlerinin özel kullanım alanları ise aşağıda verilmiştir;

Arxula adenivorans: Nitrat ve aminlerin dönüştürülmesinde önemli rol oynar. Optimum üreme sıcaklığı 45°C'nin üzerindedir.

Hansenula polymorpha: Metil tüketen bir mayadır. Gen aktarımı için önemlidir.

Kluyveromyces marxianus: Laktoz ve polifruktozan fermantasyonunda kullanılır.

Pachysolen tannophilus: Bazı hidroliz ürünlerinde bulunan pentoz şekerlerinin fermantasyonunda kullanılır.

Phaffia rhodozyma: Gıda boyalarının eldesinde kullanılır.

Saccharomyces türleri: Bira, ekmek mayası, vitaminler, şarap, şampanya, sirke, alkol, gliserol, invertaz, hayvan yemi, ilaç ham maddesi, biyofarmasetiklerin üretiminde ve nişasta fermantasyonunda kullanılır.

Schizosaccharomyces pombe: Şaraptan asit gideriminde, etanol üretiminde ve geleneksel Afrika alkollü içeceklerinin fermantasyonunda kullanılır (Walker, 2000).

2.5.1.6.1 Candida Türleri

Çok geniş kullanım alanına sahip olan bu mayalar, 6-aminopenisillanik asit, B6 vitamini, NAD, FAD, metil ketonlar, sitrik asit, riboflavin, triptofan ve biyokütle üretiminde kullanılır. Heterojen bir cins olan *Candida*, askomiçetler içindeki *Candidaceae* ailesinde yer alır. Bu cins yaklaşık 200 türden oluşur. Bu sayı sabit değildir. Yeni teknolojik gelişmeler taksonomiye de etkileyip elimizdeki türlerin yeniden adlandırılmasına ve yeni

türlerin bulunmasına yol açacaktır. Çok sayıda tür varlığının nedeni, *Candida* 'nın tanımlanma şeklidir. *Candida* cinsi adı aşağıdaki özelliklerden birini sergilemeyen herhangi bir eşeysiz maya için kullanılmaktadır (Ustaçelebi, Ş., 1999).

*Asetik asit oluşturma

*Gözle görülebilen kırmızı, pembe veya turuncu pigment,

*Artrokonidyumlar

*Geniş bir tabanla tek kutuplu veya çift kutuplu tomurcuklanma

*Simpodula üzerinde oluşan blastokonidyumlar

*Saplar üzerinde oluşan tomurcuklar

*İğne şekilli terminal konidyumlar

*Üçgen hücreler

*Çoğunlukla mükoid koloniler

***Candida lipolytica*:** *Candida lipolitica* deterjan endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve lipaz enzimi üretebilen bir maya türüdür. *Candida lipolytica* rutin olarak farklı besin ortamlarından ve lipid içeren çevresel atıklardan izole edilen yağlı bir mayadır. Bu maya yarı kromozomlu ve hücre durumunda gelişir ve bu gelişim, gelişim koşullarına bağlıdır. C16 ve C18:0'dan daha fazla (Delta 9) C18:1, (Delta 9, 12) C18:2, (Delta 9, 12, 15) C18:3 başlangıç substratının yağ asidi bileşiminden bağımsız olarak bulunmuştur (Ustaçelebi, Ş., 1999).

***Candida utilis*:** Geniş kullanım alanına sahip olan bu maya, 6-aminopenisillanik asit, B6 vitamini, NAD, FAD, metil ketonlar, sitrik asit, riboflavin, triptofan ve biyokütle üretiminde kullanılır. Optimum çoğalma sıcaklığı 0-50 °C olmak üzere geniş bir sıcaklık aralığında ürer. En iyi üreme 25-30 °C'de olmaktadır. Hücre çapı 1-10 µm aralığında değişmektedir. Üremesi tomurcuklanarak olmaktadır. Tomurcuklanma ile bir hücreden bir veya daha çok çıkıntı meydana gelir ve bunlar yeni hücreler halinde gelişir. Gelişen bu hücreler daha sonra ana hücreden ayrılır. Tomurcuklanarak çoğalan bu maya hücresi yaklaşık 50-55 defa tomurcuklanabilmektedir. Maya özütü, glukoz, sülfat ve potasyum gibi besinleri içeren ortamlarda özellikle pH 4.0-4.5 aralığında hızlı büyürler. Besin ortamı çok asidik olmamak kaydıyla diğer pH'larda da ürerler (Ustaçelebi, Ş., 1999).

***Candida membranaefaciens*:** Bu mayalar, 6-aminopenisillanik asit, B6 vitamini, NAD, FAD, metil ketonlar, sitrik asit, riboflavin, triptofan ve biyokütle üretiminde kullanılır. 3-6 µm büyüklüğünde oval veya yuvarlağımsı, tomurcuklanan hücreler olarak görülürler.

Ayrıca yalancı hif de oluştururlar. Yalancı hif, arka arkaya tomurcuklanan blastonidiyumların birbirinden ayrılmayıp uzayarak ve aralarında boğumlar oluşturarak yaptıkları bir hücreler zinciridir (Ustaçelebi, Ş., 1999).

***Candida tropicalis*:** *Candida* cinsinde bir maya türüdür. Krem renkli, pürüzsüz ve tüysüz beyaz görünümlü olup 3,0-5,5 x 4,0 – 9,0 um küresel boyuta sahiptir. Fermantasyon sırasında gaz üretimi pH değişikliklerinden etkilenmez. 72 saate 25 °C'de tween-80 agar ile pseudohyphae boyunca bulunan oval blastospores üretir. Blastosporesler tek tek ya da kümeler halinde bulunur. Endüstriyel mayalardan olan *C.tropicalis* birçok uzun zincirli alkanlar ve yağ asitlerini tek karbon kaynağı olarak kullanarak gelişebilir (Ustaçelebi, Ş., 1999).

2.5.2 Polimerler

2.5.2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri

Polimer, küçük tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. **Monomer** küçük mol kütleli kimyasal maddelere verilen isimdir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar. Orta büyüklükte oluşan moleküllere **oligomer** adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük *makro-moleküllere* ise **polimer** adı verilir. Birbirlerine kovalent bağlarla belirli bir düzende bağlanan küçük mol kütleli kimyasal moleküllere monomer denir. Yunanca da mono tek, poli çok anlamındadır. Monomer, polimer içinde tekrarlanan en küçük moleküllerdir. Polimer ise çok sayıda monomerin bir araya gelerek bağlanması ile oluşan büyük moleküllerdir. Monomer birimleri polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları ile birbirine bağlanarak polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce hatta binlerce monomer birimi bulunabilir. Polimerler büyük moleküllerdir. Aralarındaki Van Der Walls çekim kuvvetleri de büyüktür (Saçak 2004). Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

Organik Polimerler: Yapılarında karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz v.b.gibi polimerleri organik polimerlere örnek verebiliriz.

Doğal Polimerler: Doğada canlı varlıkların yapılarında oluşan polimerlerdir, dolayısı ile organik yapı gösterirler. Bu gruba bitkiler ve hayvanlar aleminde mevcut olan polimerler dahildir. Proteinler, polisakkaritler (selüloz, kitin, kitosan vs.), DNA, RNA.

Sentetik Polimerler: Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere yenileri ilave edilmektedir. Bazı uygulamalarla doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilerek yeni özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Küçük moleküllü bileşiklerden sentez yoluyla elde edilen polimerlerdir (polietilen, polistren, poliakrilonitril, bütadien-stiren kauçuğu vs.).

Yarı Sentetik Polimerler: Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı- sentetik polimerler denir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüloid elde edilmiştir. Polimerler; doğal, yarı sentetik veya sentetik olmasına bakılmaksızın son ürün haline gelirken içlerine çoğu kez boya, dolgu maddeleri, antioksidan v.b. gibi katkı maddeleri karıştırılır.

İnorganik Polimerler: Polimerlerin birçoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Ancak bazı polimerlerde ana zincirde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan (yan grup olabilir) polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerler yapılarında organik kısımda içerebilir. Barofan ve silikon bu polimer tipine örnektir.

2.5.2.2 Polimerlerin Sentezlenmesi ve Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması

Katılma Polimerizasyonu (Free Radical Polymerization): Monomer bir çift bağ içerir. Katılma polimerizasyonu bir başlatıcı varlığında reaksiyonla polimer oluşur.

Kondenzasyon Polimerizasyonu: Polimerler bir küçük molekülün (H_2O , HCl , CO_2) uzaklaştırılmasıyla oluşur. Örn; Biyolojik Polimerler, Proteinler, DNA, Karbonhidratlar.

Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer molekülü bir zincire benzediği için, **polimer zinciri** olarak da adlandırılır. Polimer molekülü yerine polimer zinciri terimini kullanmak çok yaygındır. Polimer molekülü boyunca peşpeşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma **ana zincir** denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da oksijen gibi başka atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur. Polimer zincirleri üç farklı formda doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı bulunabilir. Polimer zincirleri doğrusal, dallanmış yapıda polimer ana zincirine diğer

zincirlerin yan dal olarak bağlanmasıyla oluşur. Bu yan dallar başka bir ana zincirle bağlandığındaysa “ çapraz- bağlı” polimerler oluşur (Altıntaş, 2013).

Polimerizasyon yöntemleri başlıca 4 grup altında toplanır:

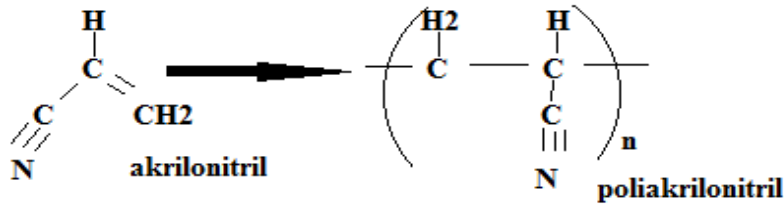
1. Kütle Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu
4. Emülsiyon Polimerizasyonu

- Kütle polimerizasyonu yönteminde, monomer veya monomerler içerisine uygun bir katalizör veya başlatıcı ilavesi yapılarak, belirli bir sıcaklık ve basınçta polimerizasyon gerçekleşir. Ortamda herhangi bir katkı maddesi bulunmadığı için elde edilen polimer yüksek saflıktadır. Ortaya çıkan ısının ortamdan uzaklaştırılması en önemli problemdir. Bu nedenle şiddetli ekzotermik reaksiyonlar olan serbest radikal katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında, bu yöntemin uygulanması esnasında çok dikkatli davranılmalıdır.
- Çözelti polimerizasyonu yöntemi, kütle polimerizasyonu yönteminde karşılaşılan karıştırma ve ısı kontrolü sorununu ortadan kaldırmaktadır. Bu yöntemde monomer, reaksiyon sıcaklığını kontrol eden inert bir çözücü tarafından seyreltilmektedir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşmekte, karıştırma kolaylaşmakta ve etkin bir ısı transferi sağlanmaktadır. Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri de diğer iki yöntemde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir.
- Süspansiyon polimerizasyonunda, monomer, uygun bir ortamda genellikle de su içerisinde süspansiyon hale getirilir. Başlatıcı monomer damlacıkları içerisinde çözünmüştür. Aslında uygun ortamda yürütülen kütle polimerizasyonu da denebilir. Bu yöntemde, karıştırma ve ısı kontrolü daha kolay sağlanmaktadır.
- Emülsiyon polimerizasyonunda ise taşıyıcı olarak yine su rol oynamaktadır. Ortama ilave edilen emülgatörün oluşturduğu misel olarak adlandırılan küçük kollodial tanecikler içerisinde polimerizasyon yürümektedir. Reaksiyon ısısının uzaklaştırılması ve üründe atık çözücü kalması gibi sorunlar bu yöntemde söz konusu değildir (Saçak, 2004).

2.5.2.3 Poliakrilonitril (PAN)

PAN polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Poliakrilonitril, akrilonitril monomerinin süspansiyon, emülsiyon veya

çözelti polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile elde edilir (Saçak, 2007). Akrilonitril, yüksek mol kütleli polimer verebilen bir monomerdir. Poliakrilonitril zincirleri doğrusaldır, zincirler arası çapraz bağ bulunmaz. Buna karşın zincirler arası yoğun polar etkileşimler ve yüksek kristalite çözünmeyi zorlaştırır. Poliakrilonitril polar etkileşimleri kırabilecek Polaritedeki dimetilformamit, dimetilaseta mit, fenilen diamin ve etilen tiyosiyanat gibi çözücülerde çözünür (Saçak, 2007). Kimyasallara, mantara ve lekelere karşı da oldukça dayanıklıdır. Ayrıca UV ışınlarına ve ısıya karşı da dayanıklıdır. Ticari PAN çözelti ise ve süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilir. Metil akrilat ve vinil asetat ile sentezlenen kopolimerler ise çözünabilirliği artırır ve fiber üretiminde kullanılır. Asit grubu olan monomerler asitli boyaları kullanmak için zincire eklenirken, baz grubu monomerler de bazlı boyaları kullanmak için polimer zincirine eklenir. Akrilik polimerler, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen bir polimerler grubudur. Ticari akrilik polimerler genellikle akrilik asit, metakrilik asit, akrilik asit esterleri, metakrilik asit esterleri, akrilonitril ve akrilamid monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilmektedir. Aşağıda örnek olarak poliakrilonitril eldesi verilmiştir. Poliakrilonitril (PAN), akrilonitrilden elde edilen ve özellikle karbon fiberlerin üretiminde kullanılan önemli bir ticari polimerdir. Propilenin gümüş veya bizmut metal katalizörlerle amoksidasyonu ile akrilonitril, akrilonitrilin de sulu çözeltide veya bir süspansiyon ortamında polimerizasyonu ile poliakrilonitril elde edilir. Reaksiyon bir serbest radikal veya anyonik başlatıcıyla başlatılır.



Şekil 2.3 Akrilonitril ‘den Poliakrilonitril eldesi.

Şekil 2.3’de Poliakrilonitril polimerinin elde edilmesi görülmektedir. İlk kademede %5-6’lık sulu akrilonitril çözeltisi az miktarda başlatıcıyla karıştırılır ve sülfürik asitle ortam pH’ı 4 civarında ayarlanır. Reaksiyon ekzotermiktir, soğutulurak sıcaklık 38⁰C–49⁰C dolayında tutulur (Paul, D. R., Polymer Blends, Acedemic, 1978).

2.5.2.3.1 PAN'ın Kullanım Alanları ve Ağır Metallerden Uzaklaştırılması

Akrilonitril petroldestilasyon ürünlerinden kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmektedir. Sıvı haldeki akrilonitril çeşitli katalizörler kullanılarak poliaddisyon reaksiyonu ile polimerleştirilir.



Bu polimer ilk defa 1930 yılında sentez edilmiş; 1930-1945 yılları arasında yapay kauçuk olarak kullanılmıştır. 1945 yılında ilk defa Fiber adı ile filament haline getirilerek piyasaya sürülmüştür. Polimer zincirde negatif polarlığı bulunan nitril grupları, bir başka polimer zincirin metilen grubu hidrojeni ile H-köprüleri oluşturur. Bu bağlar, polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirine bağlar. Ayrıca van der Waals kuvvetleri de zincirleri bir arada tutar, polimerin kristallenme oranını artırır ve çözünürlüğünü azaltır. Bu nedenle uzun yıllar PAN polimerini çözebilecek uygun bir çözücü araştırılmakla geçmiştir. Böyle bir maddeyi çözmek için çözücü seçimi oldukça zordur; ancak birkaç uygun çözücü bulunabilir. En uygun çözücüler, N,N-dimetil formamid $\text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, dimetilsülfon $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ve N,N-dimetilasetamiddir. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Poliakrilonitril filamentleri polimerin bu çözücülerdeki çözeltilerinden elde edilir (Saçak, 2007).

2.5.2.4 Kitosan

Kitosan kitinin başlıca türevidir. Kitosan kitinden deasetile edilir ve kitinin tersine asidik solüsyonda çözünebilir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Kitin; selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci yenilenebilir polimerdir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kitosanın en büyük avantajı yenilenebilir bir kaynak olması ve çevre dostu olan doğal bir biyopolimer olmasıdır. Bu özellikleri ile son yıllarda birçok farklı sektörde kullanım alanı bulmuştur. Kitosan, özellikle son 50 yıldır araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini korumaktadır. Kitine göre birçok avantaja da sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kağıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. Kitin ve kitosanın kaynakları doğada genellikle, deniz yosunları, tek hücreliler (kamçılılar, amip kirpikliler vs.), selentereler, yumuşakçalar, eklembacaklılar, bakteriler, mantarlar, böcekler ve bazı

bitkilerde bulunur. En zengin kitin kaynakları ise; yengeç, karides, ıstakoz ve kerevit (tatlısu ıstakozu) kabuklarıdır (Kumar R., 2000).

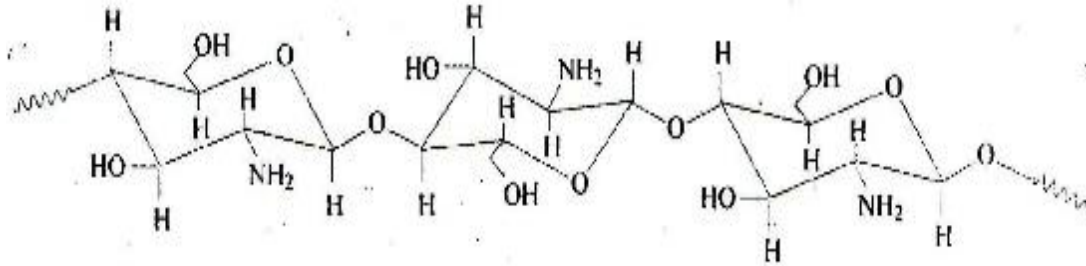
2.5.2.4.1 Kitosan Üretimi

Kimyasal metod Kitin izolasyonu kabukta bulunan diğer maddelerin uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir.

Bunun için yapılan işlemler dört ana basamak altında toplanabilir:

1. Kabukların hazırlanması
2. Demineralizasyon (Minerallerin uzaklaştırılması)
3. Deproteinizasyon (Proteinlerin uzaklaştırılması)
4. Dekolorasyon (Pigmentlerin uzaklaştırılması)

Biyolojik Metot Kitosanın mikrobiyal sentezi, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana* gibi çeşitli organizmalarda gerçekleştirilmiştir. Bu organizmaların hücre kültürleri kitosan üretimi için kullanılmakta ve elde edilen ürün *Aspergillus niger*'in kültür ortamına ilave edilmesiyle geliştirilmektedir. Şekil 2.4 'da kitosanın kimyasal yapısı verilmektedir (Polat, 2008).



Şekil 2.4 Kitosanın yapısı

2.5.2.4.2 Kitosanın Kullanım Alanları ve Ağır Metallerden Uzaklaştırılması

Kitosan türevleri ile hala birçok çalışma söz konusu olup, farklı kullanım alanları ile farklı türevler elde edilmesi temel hedefler arasında yer almaktadır.

- Antimikrobiyal madde olarak: -Bakteri, küf gelişimini önleyici, -Tarımsal hammaddelerde küf kontaminasyonu engeller.
- Gıda endüstrisinde:-Gıda ve çevre arasında nem transferinin kontrolü, -Antimikrobiyal bileşiklerin açığa çıkım kontrolü, -Antioksidatif katkı maddesi olarak gıdalarda, -Besleyici

maddelerin, tatlandırıcıların ve ilaçların ortaya çıkışının kontrolü, -Meyvelerde enzimatik kararmayı kontrol etme, -Şarap gibi ürünlerin arıtımında,

- Katkı maddesi olarak: -İçeceklerin ve meyvelerin asitlendirilmesi, -Meyve sularının durultulmasında ve asiditesinin kontrolünde, gıda proseslerinde atık durumuna gelen suyun içerisindeki materyalin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. -Doğal tatlandırıcıları artırma,

- Gıda İşleme Artıklarından Katı Materyallerin Yeniden Kazanımı: -Agarın küçük bir maddesi olarak da kullanılır.

- Suyun saflaştırılması: -Metal iyonlarının, pestisitlerin, fenollerin, tutulmasında, -Renklendiricilerin uzaklaştırılmasında kullanılır, -Alkol ve suyun ayrıştırılması gibi işlemlerde kullanılabilecek sahte bağlar meydana getirmektedir.

- Biyopolimerlerin birçok alanda kullanımlarının yanı sıra atıksulardan katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yüksek olması başlıca sebebidir (Monterio and Airolti, 1999). Kitosan Biyopolimer zincirindeki her bir glukoaminde yer alan amino grubu, II.grup geçiş metallerinin iyonları için seçici ve bağlayıcı görevi görür. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özelliklerini şüfaktörler ile de desteklenmektedir;

*Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilik özelliği vardır.

*Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

*Kitosanın polimer zincirinin esnek yapısı metaliyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir (Inoue et al., 1999).

Bazı çalışmalarda kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metaliyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği bildirilmiştir (Guibal et al., 1995).

2.6 İmmobilizasyon

Kelime olarak immobilizasyon, hareketi sınırlandırma demektir. İmmobilize edilen enzim, mikroorganizma, polimerler için immobilizasyon, kimyasal bir reaksiyon veya sıcaklık

değişikliği ile polimerizasyonu, bir membranın arkasına hapsedilmesi ile önceden oluşturulan bir polimerin jellesmesi ile gerçekleştirilebilir. Polimer ayrı ayrı partiküller halinde olusturulabilecegi gibi sonradan parçalar ayrılmak üzere blok halinde de olabilir. Polimer içerisinde hapsedme-tutuklama ile immobilizasyon diğer yöntemlere göre daha yumuşak koşulların kullanıldığı ve hücrelere en az zarar veren yöntem olduğu için hücrelerin immobilizasyonunda en çok kullanılan yöntemdir. Immobilizasyon için en çok kullanılan polimerler olan kalsiyum aljinat, kapa, karagenan, poliakrilamit, agar dışında agaroz, jelatin, selüloz türevleri, kollagen gibi maddeler ile de çalışmalar yapılmıştır (Hürrem, 2010).

2.6.1 İmmobilizasyon Yöntemleri

İmmobilizasyon yöntemleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmakla beraber en çok kullanılan yöntemler bağlama ve tutuklama olarak ikiye ayrılmaktadır (Köse, 2010).

A) Bağlama

1) Taşıyıcı Bağlama

a) Kovalent Bağlama

b) İyonik Bağlama

2) Çapraz Bağlama

a) Homo-Çapraz Bağlama

b) Ko-çapraz Bağlama

B) Tutuklama

1) Matriksle Tutuklama

a) Çapraz Bağlı Polimerde

b) Sertleşebilen Jelde

2) Membranda Tutuklama

a) Mikrokapsülleme

b) Membran Reaktörleri

Taşıyıcı (Destek Materyali) : İmmobilizasyonda doğal ve sentetik birçok organik ve inorganik materyal kullanılmaktadır. Taşıyıcı membran, suda çözünmeyen katı veya polimer olabilir. İmmobilizasyonda kullanılan taşıyıcılarda (destek materyali) çeşitli özellikler aranır. Bunlar; Hidrofilik karakter; suda çözünmeme; Gözenekli (poröz) yapı; Mekanik stabilite ve uygun parçacık formu; Kimyasal veya termal verebilen gruplar taşınmalı; Mikroorganizmalara karşı dirençlik (Demirel, G., 2003).

2.6.2 İmmobilizasyonda Kullanılan Metodlar

Hücre immobilizasyonu için bir hayli metot vardır. Enzim immobilizasyonunun iki genel tipi mikroorganizmalar içinde kullanılır. Bunlar, desteğe tutturma ve hapsetmedir.

A) Tutturma

1) Desteksiz; Biriktirme (Agregasyon) veya çapraz bağlayıcılar ile çökelme

2) Destekli:

a) Kovalent Bağlanma

b) İyon değiştiricilere veya inorganik biyofilmlere adsorpsiyon

B) Hapsetme

1) Organik polimerlere

2) İnorganik polimerler

3) Yarı geçirgen zarlara

Tutturma

1. Desteksiz İmmobilizasyon:

Bazı organizmalardan mayalar biriktirme eğilimi gösterirler. Çevresel koşullar organizmayı biriktirmeye iterler. Fungus ve bakteri sporlarında bu olay görülür. Organizmaların hücre duvarları serbest amino veya karboksil grupları içerir.

2. Destekli İmmobilizasyon:

a) Kovalent bağlanma: Çeşitli taşıyıcılara hücrelerin kovalent bağ ile bağlanmasında glutaraldehit ve başka çapraz bağlayıcılar kullanılır. Çapraz bağlayıcı ile hücre ve destek bir arada tutularak immobilizasyon sağlanır.

b) Adsorpsiyon: Mikroorganizmalar katı yüzeye yapışma yeteneğine sahiptirler. Bu özelliği kullanılarak çeşitli destek materyallere mikroorganizmalar immobilize edilebilir. Bazı memeli hücreleri bu şekilde; polisitirene, kollojene, agaroza ve selülozla bağlanırlar (Woodward, 1985).

Hapsetme: Bu yöntemle polimer jeller içinde hapsetme diyebiliriz. Mikroorganizmaların üçboyutlu polimerik ağ içinde hapsedilmesi çok popüler bir metoddur. Hücre etrafında polimer ile bir örgü oluşturulur. Oluşan örgünün gözenekleri, hücre molekülünden küçük, substrat ve ürün moleküllerinden büyüktür. Bu yüzden hücreler bağ ile bağlı olmadıkları halde dışarı çıkamazlar hapsolurlar ve hücrenin hareketi kısıtlanır; ancak substratın içeri girişi ve ürünün dışarı çıkışı mümkündür. Çeşitli enzim ve mikroorganizmalarda bu şekilde tutuklanabilmektedir. Çeşitli hücrelerin hapsedilmesinde kullanılan polimerler; poliakrilamit, poliüretan, jelatin, alginat vb. organik veya inorganik maddelerdir (Woodward,1985).

2.7 Adsorpsiyon

2.7.1 Adsorpsiyon Özellikleri ve Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görünen yüze tutunma olayıdır. İmmobilizasyonda kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzeyde tutunarak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üçtüradsorpsiyon olayı vardır.

1.Fiziksel Adsorpsiyon; Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

2.Kimyasal Adsorpsiyon; Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

3.İyonik Adsorpsiyon; Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlaşan yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Bu arada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eşyüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür (Mameri and et al., 1999).

Adsorpsiyon yüzeyine etki eden faktörler şunlardır;

a.pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler (Matis and et al., 2003).

b.Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısı genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c.Yüzey Alanı: Adsorpsiyon yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

d.Adsorbantın yapısı: Çözeltiden adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontroleden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak belirtilen etkiler adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarıda o kadar düşüktür. Su ve atıksuyun bileşiklerinin çoğu iyonik türde bulunur. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbantın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel kural, polar bir madde daha polar bir fazı tercih eder.

e.Temas yüzeyi: Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderim evriminde artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek alanından kaynaklanmaktadır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal adsorplama oranıda düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbantta doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile

gerçeleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür.

f.Adsorbent dozajı: Adsorbent dozajı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyen önemli bir parametredir. Örneğin: düşük adsorbent dozajında, adsorbent başına tutulan iyon miktarı yüksek olup, çözeltiden giderim verimi düşük olur. Adsorbent dozajı arttıkça birim adsorbent başına tutulan iyon miktarı azalırken, çözeltideki iyon giderilme verimide artar. Bunun nedeni de, çözeltideki iyonların bağlanma alanlarının artmış olmasıdır.

g.Başlangıç derişimi: Adsorpsiyon prosesinde başlangıç çözelti derişimi de önemli bir parametredir. Çözeltideki derişim arttıkça birim adsorbent tarafından tutulan iyon miktarıda artar. Çözelti derişimi düşük ise adsorbent yüzey alanına gelen iyon miktarı oranıda düşük olur. Çözeltideki iyon miktarı artıkça birim adsorbent tarafından tutulan iyon derişiminde de artış görülür. (Harward and Trapnel, 1964; Ross and Oliver, 1964; Humphrey and Millis, 1973; Hassler, 1974; Oğuz, 1986; Aksu, 1988).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1 Adsorpsiyonda Mikroorganizmaların Kullanılması

Shumate ve arkadaşları (1980), *Saccharomyces cerevisiae*'nin uranyum adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık ve ortamda bulunan diğer anyon ve katyonların derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda *Saccharomyces cerevisiae*'nin adsorpsiyonunun uygun pH 3-5, 25°C -50°C arasında derişime etkisinin yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Çoklu metal iyonu karışımlarıyla ilgili çalışmalar Ting ve ark., (1989) tarafından başlatılmış ve bu araştırmacılar ışık varlığında ve yokluğunda *C.vulgaris* ile kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonlarının, metobalizmaya bağlı ve yarışmalı giderimini araştırmışlardır. Sürekli sabit ışık altında hücresel metobalizma için temel bir element olan, çinko(II) gideriminin kadmiyum(II) iyonları tarafından açıkça inhibe edildiği gözlenmiştir, aynı deneysel koşullarda hücresel metobalizma için temel bir element olmayan kadmiyum(II) gideriminin ise, çinko(II) varlığından etkilenmediği belirtmişlerdir.

Bu konu ülkemizde ilk defa Aksu ve Kutsal (1990) tarafından yapılan çalışmalarda, yeşil alglerden *Chlorella vulgaris* ile Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+2} ve Fe^{+2} 'nin tek bileşenli adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta ve akışkan yatak reaktörde incelenmiş, sonuçların adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu gösterilerek, alglerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip biyosorbentler olduğu kanıtlanmıştır.

Kapoor and Viraraghavan (1997) yaptıkları çalışmada kurşun, kadmiyum ve bakırın *Aspergillus niger*'in yüzeyine adsorplanabildiğini göstermişlerdir.

Aksu ve Dönmez (2001), metal iyonlarına olan adaptasyonu araştırılmış, canlı *Candida sp.* mayasıyla bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının biyobirikimini başlangıç pH'ı ve başlangıç metal iyon derişiminin fonksiyonu olarak incelemişler ve 783.6 mg/L başlangıç bakır(II) derişiminde 36.9 mg/g; 321.5 mg/L başlangıç nikel(II) derişiminde ise 46.8 mg/g özgül giderim kapasitesi değerleri elde etmişlerdir.

Tsekova ve Galabova (2003) yaptıkları çalışmada, *Rhizopus delemar*'ın atık sulardan Cu(II) iyonunun giderimi için biriktirebilme yeteneğinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

İlhan ve arkadaşları (2004), yeni bir biyosorbent olarak *Penicillium lanosa-coeruleum* biyokütlesinin ağır metal adsorplama kapasitesi üzerine ön işlemlerin etkisini incelemişler

ve *P. lanosa-coeruleum* biyokütlesinin, atık sulardan kurşun, bakır ve nikel giderimi için düşük maliyetli, etkili bir biyoserbent olarak kullanılabildiğini belirtmişlerdir.

Pasavart ve arkadaşları (2005), kuru yeşil alg *Caulerpa lentillifera* ile Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının absorpsiyonunu araştırmışlar ve pH ile giderim etkisinin arttığını bulmuşlardır. Ahluwalia ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus nigricans*, *Oscillatoria angustissima*, *Bacillus firmus* ve *Streptomyces sp.* türleri kullanılmış ve Pd, Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri 5 ile 641 mg g⁻¹ arasında değiştiğini göstermiştir.

Preetha ve Viruthagiri (2006) yaptıkları çalışmada kesikli sistemde ağır metaller krom(VI), bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının giderimi için *Rhizopus arrhizus*'un kapasitesini çalışmışlardır. Bu çalışmada sonucunda krom(VI), bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının başlangıç metal iyon derişimi arttıkça *Rhizopus arrhizus*'un üreme hızının azaldığını bulmuşlardır.

Aslan ve arkadaşları (2007), toksik ağırmetallerin biyosorpsiyon yöntemiyle giderilmesinde alg, mantar, maya ve bakteri v.b. çeşitli mikrobiyal biyokütlelerin giderim kapasiteleri araştırılmış; Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(II) iyonları için uygun pH ve sıcaklık parametleri araştırılmış, biyosorpsiyon prosesin matematiksel izoterm eğrileri bulunmuştur.

Vijayaraghavan ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada (adsorpsiyon ve immobilizasyon) *Escherichia coli*, *Streptococcus equisimilis* ve *Bacillus coagulans* gibi bakterilerin aktif karbona tutuklanmasıyla kurşun, kadmiyum ve krom'un uzaklaştırılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak yüksek hızda metal iyon giderimi için katı desteğin immobilizasyon üzerinde önemli aktif rolü olduğu görülmüştür.

Cojocar ve arkadaşlarının 2009 yılındaki çalışmasında kuru *Saccharomyces* mayasının sulu çözeltiden Cu(II) iyonu uzaklaştırılması incelenmiş maksimum adsorpsiyon kapasitesi ölü biyokütle için 2.59 mg/L olarak bulunmuştur. Yüzey metodolojisiyle biyokütlenin sorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Açikel ve Erşan, 2010 yılında yaptıkları çalışmada *Rhizopus delemar*'ın ürettiği asit fosfotaz enziminin *Rhizopus delemar*'ın Ni(II) biyobirikimine etkisi incelenmişlerdir. Ölü ve yaşayan *Rhizopus delemar* mayasının Ni(II) gideriminde kullanılmasıyla, yaşayan

Rhizopus delemear hücrelerinin, ölü *Rhizopus delemear* hücrelerinden Ni(II) giderim kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca asit fosfataz enzim üretimi düşük Ni(II) derişimlerinde metal inhibisyonuna direnç gösterse de başlangıç derişimin artırılmasıyla (25 mg/L'ye kadar artmasıyla) fosfataz enzimi aktivitesini etkilediği görülmüştür.

Chatterjee ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada ölü *G. thermodenitrificans* biyokütlesi ile tekli Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(II), Pb(II) iyonlarının endüstriyel atık sulardan giderimi incelenmiş ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi Fe(III) iyonu için görülmüştür.

Güler, A. ve Sarıoğlu, M., 2013 yılındaki çalışmaları tekli ve ikili bileşenlerin işlem görmüş ve işlem görmemiş *S. Cerevisiae* mayasına adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda işlem görmüş *S. Cerevisiae*'nin biyosorpsiyon kapasitesi işlem görmemiş *S. Cerevisiae*'a göre daha yüksek bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve metilen mavisinin, *S. Cerevisiae* mayasına adsorpsiyonu incelendiğinde ikili karışımlarda biyosorbentte baskın olan metal ya da boya biyosorpsiyon kapasitesinin azalmasıyla yarışmalı boya ve metal derişimleri artış göstermiştir.

3.2 Adsorpsiyonda PAN ve Kitosan Polimerlerinin Kullanılması

Jha I.N., vd, 1988-1989 yaptıkları çalışmada kitosan kullanarak kadminyum giderimini incelemişlerdir. Kadminyum gideriminde pH=4.0-8,3 aralığında adsorpsiyon kapasitesi 5,93 mg/g kitosan olarak bulunmuştur. Çözeltide bulunan etilen diamin tetra asetik asitin (EDTA) çok kuvvetli kelat yapıcı özelliği nedeniyle Cd⁺² iyonlarını bağlayarak kitosanın giderim veriminin azalttığı görülmüştür. Benzer diğer bir çalışmada, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. Hg⁺², Cu⁺², Ni⁺², Cr⁺⁶, Cd⁺² ve Zn⁺²'nin kitosan ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 815, 222, 164, 273, 250 ve 75 mg/g olarak bulunmuştur.

Musale, Kunar ve Pleizier (1998) yaptıkları çalışmada PAN/Kitosan oluşumu ve karakterizasyonu incelenmiş ve uygun pH değerleri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda PAN'ın uygun pH (5,0-9,0) arasında zeta potansiyeli maksimum iken, PAN/Kitosan oluşumunda ise asidik ortamda pH 3.0 ve bazik ortamda pH 11,0 olarak bulunmuştur.

Becker ve arkadaşları (2000) tarafından sulu asidik çözeltide çözünmeyen adsorbanlar oluşturmak için kitosan küreciklerinden faydalanmışlar ve dialdehit, tetrakarboksilik asit

ile çapraz bağlayarak oluşturulan kürecikleri kimyasal olarak modifiye edilmiş ve Ni, Zn, Cd metal iyonlarının adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. pH 6'da sulu nitrat, klorür ve sülfat tuzları içeren çözeltilerde adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Hazırlanan kitosan türevlerinden bazıları sülfat çözeltisinde bazılarıda klorür çözeltilerinde daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.

Godjevargova ve arkadaşları 2001 yılında yaptıkları çalışmada gözenekli poliakrilonitril kürelerinin sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. PAN'ın hidrosilamin ve sodyum hidroksitle modifiye edilmesiyle elde edilen kürelerin sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi pH 4'de en yüksek 1.07 mg/g olarak bulunmuştur.

Schmuhl ve arkadaşları (2001), sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cr(VI) adsorbent olarak kitosan kullanarak deneylerde batch metodu kullanıldı. Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği Cr(VI) adsorpsiyonunda maksimum kapasite 78 mg/g ve çapraz bağlı adsorpsiyon kapasitesi ise 50 mg/g'dır. Cu (II) metal iyonu ise Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Genç ve arkadaşları (2002), PHEMA ile kitosanı immobilize etmişlerdir (procion Brown MX5BR-immobilize edilmiş hali). PHEMA-kitosan kompozit membran ile sulu çözeltilerden Cd(II), Pb(II), Hg(II), metal iyonlarını uzaklaştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda Hg(II) iyonu için yüksek duyarlılığa sahip olduğunu görmüşlerdir.

Akkaya (2005), adsorban olarak kullanılan ve bir hidrojel olan poliakrilamit (PAA) ile kitosandan (Ch) oluşturulan kompozit malzeme (PAA-Ch) hazırlamışlar ve bu kompozit malzemenin adsorban özellikleri araştırılmıştır.

Boysan ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmada şelatlaşma fonksiyonu olan poliamin-poliüre reçinesi sentezlenmiş ve kesikli sistemle sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonla gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyona pH değişimi, adsorbanın dozu, karıştırma süresi ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmişler ve deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğu araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH 6,0, uygun reçine dozu 0,3 g/100 mL çözelti, karıştırma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Deney verilerinin Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygulanması sonucunda, adsorpsiyonun kemisorpsiyonu açıklayan Langmuir denge eşitliğine 0,998 regresyon katsayısıyla uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon

kapasitesi 52,356 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar sentezlenen reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Monvisade ve arkadaşları (2009), kitosana-kil (montmorillonite) ilave ederek hazırladıkları Na^+ -MMT içine kitosan ilave ederek (60°C) oluşturulan kompozitin (kitosan-MMT) katyonik boyalardaki adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesini Na^+ -MMT den yüksek olduğu bulunmuştur.

Tien-Chieh Hung ve arkadaşlarının 2011 yılındaki yaptıkları çalışmada, selülozun elektrospun poliakrilonitril (PAN)'e immobilizasyonu ile immobilize selülozun daha yüksek hidrolik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Bu çalışma esnasında aktivasyon süresini etkileyen immobilizasyon koşulları, enzim derişimi, immobilizasyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler optimize edilmiştir. Selüloz ve PAN arasındaki immobilizasyon mekanizması kovalent bağ ile gerçekleşmiş, selülozun enzimatik stabilizasyonu ve termal gerilimi immobilizasyon ile artmıştır.

Natali F.Cardoso ve arkadaşları (2011) adsorpsiyon yoluyla remazol siyah B tekstil boyasının uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma sulu çözeltelerde remazol black B(RB) tekstil boyasının uzaklaştırılmasında Brezilya çam meyva kabuğu (*Araucaria angustifolia*) test edilmiştir. Deneysel sonuçlar fractionary-order kinetik modeli ve sips izoterm modeli kullanılmış, termodinamik denge değerleride bulunmuştur.

Zhu ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ /kitosan kompozitinin karakteristik ve adsorban özelliklerini ve boyar maddelerin uzaklaştırılması deneylerinde yalancı pseüdo-second-order kinetik modelinine uygunluğunu araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda termodinamik parametreler $\Delta H = -17,41$ kJ/mol , $\Delta S = -48,89$ /molK ve $\Delta G = (-2, 25$ ile $-1,73)$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

Kartikumar ve arkadaşları (2013), üçlü olarak, Kitosan (CH), Polilaktik asit (PLA), Polivinil alkol (PVA), hazırladıkları polimer film ile *Candida cylindracealipase* (CCL) immobilizasyonunu ve bu immobilizasyon ile N-akrilasyon reaksiyonlarının polimer filmin, aktivitesi ve stabilizasyonunu incelemişlerdir. İmmobilize lipazın katalitik aktivitesi, ham lipaz ekstratına göre beş kat daha artmıştır. İmmobilize lipaz, daha iyi termal ve organik çözücü stabilizasyonu göstermiştir.

Madaktaş, S., ve arkadaşları (2013), polipirol ve poliakrilonitril/kil kompozitlerini farklı metodlarla hazırlayıp termal özelliklerini incelemek amacıyla termal gravimetrik analiz

(TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozit formülasyonlarında kil içeriğinin artması ile kompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir artış olduğunu göstermişlerdir.

Wu ve grubu (2014) atıksulardan bakır iyonlarının giderilmesini istiridye kabukları ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, farklı kabuk yapısının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla prizmatik ve sedefli kabuk yapısı seçilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon için pH incelendiğinde ham kabuklularda pH 5,5 ve 24 saat adsorpsiyon süresinde, 10 mg/L başlangıç bakır derişimde % 99,9 oranında bakırın uzaklaştığı görülmüştür. Prizmatik, sedefli ve kam kabukların adsorpsiyon analizlerinde Langmuir ve Freundlich izotermine uyum sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca SEM, IR, X-ray ve termal analiz gibi karakterizasyon yöntemleri ile adsorbentlerin daha detaylı incelenmesi sağlanmıştır.

Pimalpun Kampalononwat ve Pitt Supolhol (2014) yaptıkları bu çalışmada, PAN polimerine amin grubunun bağlanmasıyla oluşan APAN bileşimi için Ag(I), Cu(II), Pb (II) ve Fe(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve izoterm eğrileri incelenmiş, deney sonunda Ag(I) ve Cu(II) metal iyonlarının Langmuir modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Değerler 53,48-30,40 mg/g olarak bulunmuştur.

Maral ve arkadaşları (2015) yaptıkları bu çalışmada, yeni bir doğal biyopolimer oluşturmak üzere selüloz kullanarak hazırlanmıştır. Ayrıca çevre sorunlu olan su sümbülü *Eichornia crossipes* (Ec) ile kitosan (Cs) doğal polimer ile Ec/Cs bileşimi ile adsorbentlerin daha detaylı incelemek için SEM ve FT-IR spektrum analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorplama özelliği incelenmiş ve Langmuir izoterm eğrisinden 0,606 mg/g olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Kinetik adsorpsiyon modeli pseüdo second denklemine uygunluğu tespit edilmiş.

Başak ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada kitosan ve kitosan-kil kompozitleri üzerine kovalent bağlama yöntemi ile bağlanan protein miktarını Brandford yöntemi ile tayin etmişler ve sırasıyla % 46,42, % 60,71 olarak bulmuşlardır. Kitosan ile kitosan-kil üzerine immobilize edilen katalaz enzimin immibilizasyonunu gerçekleştirmişler ve elde edilen kompozitin karakterizasyonunu araştırmışlardır.

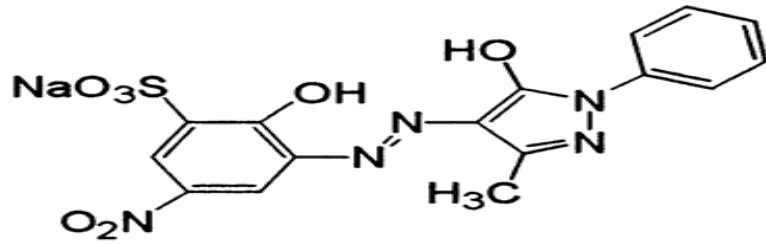
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Bakır(II) stok çözeltinin hazırlanması: Bakır(II) çözeltisi, susuz bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarda alınarak (3,93 g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde balon jojede hazırlanmıştır. Farklı bakır(II) iyon derişimleri için stok metal çözeltisinden alınarak seyreltmeler yapılmıştır. Hazırlanan çözeltiler seyreltilerek 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L derişimlerinde çalışılmıştır.

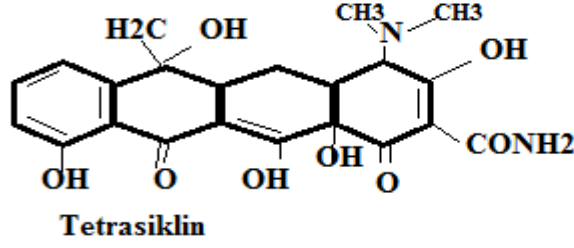
Nikel(II) stok çözeltinin hazırlanması: Nikel(II) çözeltisi; susuz nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarda alınarak (4.05 g), 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde balon jojede hazırlanmıştır. Farklı nikel(II) iyon derişimleri için stok metal çözeltisinden alınarak seyreltmeler yapılmıştır. Hazırlanan çözeltiler seyreltilerek 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L derişimlerinde çalışılmıştır.

Asitorange74 stok çözeltisinin hazırlanması: (ASO74) Asitorange74 boyar maddesinin stok çözeltisi hazırlarken, şekil 4.1 'de kimyasal yapısı ve çizelge 4.1 fiziksel özellikleri verilen $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{NaO}_7\text{S}$ boyasından 1g alınarak, 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde balon jojede hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler seyreltilerek 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L derişimlerinde çalışılmıştır (www.biyngdye.com).



Şekil 4.1 Asitorange 74 boyar maddesinin kimyasal yapısı

Tetrasiklin stok çözeltisinin hazırlanması: Tetrasiklin ilaç maddesinin stok çözeltisi hazırlarken, Şekil 4.4 'de tetrasiklinin kimyasal yapısı ve çizelge 4.1'de fiziksel özellikleri verilen $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ maddesinden 1g alınarak, 1000 mg/L derişiminde 1L hacminde balon jojede hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler seyreltilerek 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L derişimlerinde çalışılmıştır (www.biyngdye.com).



Şekil 4.2 Tetrasiklin ilaç madesinin kimyasal yapısı

Çizelge 4.1 Asitorange74 ve Tetrasiklin fiziksel özellikleri

C.I.Acid Orange 74	C.I.Tetrasiklin
Molekül formülü: $C_{16}H_{12}N_5NaO_7S$	Molekül formülü : $C_{22}H_{24}N_2O_8$
Molecular Weight: 441.35 g/mol	Molecular Weight: 444.435 g/mol
CAS Registry Number: 10127-27-2	CAS Registry Number: 60-54-8
λ nm=459	λ nm=460

4.2 Adsorpsiyon İçin Adsorbentlerin Hazırlanması

4.2.1 Mikroorganizmaların Üretilmesi ve Deney İçin Hazırlanması

Yapılan tez çalışmasında *Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*) mayası, *Rhizopus delemar* mantarı kullanılmıştır. Mikroorganizmalar öncelikle, laboratuvar koşullarında en uygun üremesıcaklığı olan 25⁰C’ de sıvı besin ortamında üretilerek aktiveleştirilmiştir. Maya ve mantarların üretimi için hazırlanan sıvı besin ortamları 10 g/L melas sakarozu, 0,5 g/L K₂HPO₄; 0,5g/L, 0,2g/L KH₂PO₄; MgSO₄.7H₂O; 2,0 g/L maya özütü içermektedir. Mayanın üretimi için hazırlanan sıvı besin ortamları 10 g/L melas sakkarozu, 1 g/L amonyum sülfat ve 1 g/L potasyumdi-hidrojen fosfat içermektedir. Üreme çalışmaları için hazırlanan besin ortamları otoklav’da 15 dk süresince 121⁰C ve 2 atmosfer basınçta sterillenmiştir. Mikroorganizmalar melaslı sıvı besin ortamında (Şekil 4.3-a) sürekli üretilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bol miktarda üretilen maya ve mantar adsorpsiyon deneyleri için santrifüjlenerek biriktirilmiştir. Mantar ve maya siteril sıvı besin ortamlarında üretildikten sonra, yüksek devir hızında santrifüjlenerek besin ortamından ayrılmıştır.



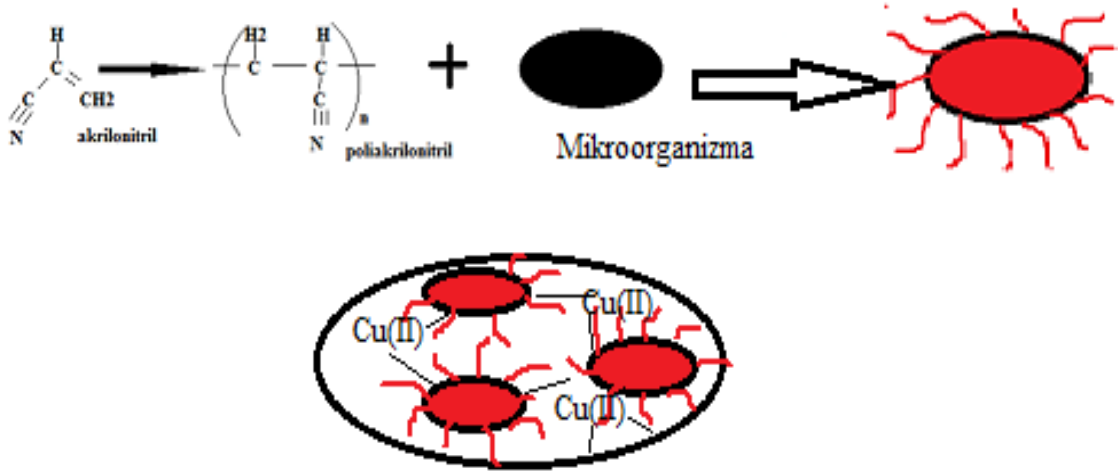
(a)



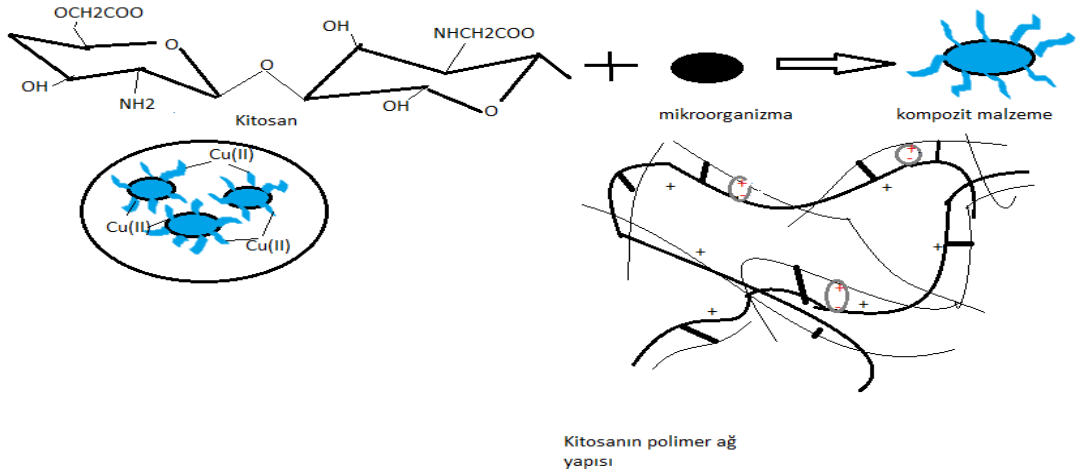
(b)

Şekil 4.3 Mikroorganizmaların üretimi (a) Melaslı sıvı ortamın hazırlanması (b) Maya ve Mantarların melaslı sıvı besin ortamında üremesi.

4.2.2 Mikroorganizmaların KİTOSAN ve PAN'a Tutuklandırılması Çalışmaları



Şekil 4.4 PAN+ Mikroorganizma kompozit oluşumu



Şekil 4.5 Kitosan+Mikroorganizma kompozit oluşumu

Deneysel çalışmalar 100,0 mL çalışma hacmine sahip 250,0 ml’lik siteril erlenlerde sıcaklık 25⁰C, pH 4,0 ve 150 rpm karıştırma hızında çalışan çalkalayıcıda kesikli sistemde yapılmıştır. Mikroorganizma olarak *Candida membranafiens*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*, *Candida lypolitica* ve *Rhizopus delemar* kullanıldı. Mikroorganizmaların üreme koşulları 25⁰C ve pH=4,0 olarak belirlendi. Mikroorganizmalar 4 gün süre ile 95 rpm karıştırma hızında üremeye bırakıldı. Daha sonra her bir mikroorganizma santrifüjlenerek buzdolabında depolandı.

Candida membranafiens, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*, *Candida lypolitica* ve *Rhizopus delemar*’ın PAN ve Kitosan’a tutuklanmasıyla elde edilen kompozit, 25⁰C de oda sıcaklığında 3 g mikroorganizma ile 1 g polimer (PAN veya Kitosan) karışımı ile hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan adsorbentler olarak Poliakrilonitril, *Candida türü*, *R.delemar*-Poliakrilonitril ve kitosan, *Candida türü*, *R.delemar*-Kitosan ile oluşturulan yeni kompozitlerdir.

4.3 Kesikli Sistemde Yürütülen Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında yürütülmüştür. Tepkime kabı olarak, 100,0 mL’lik çalışma hacmine sahip 250,0 mL’lik erlenler kullanılmıştır. Erlenlerde hazırlanan 100,0 mL’lik çözeltilerin, buharlaşmayı önlemek amacıyla ağızları kapatılmış, sabit karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışan karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Karıştırma anında hemen sonra alınan ilk örnek 10 dk içerisinde

santrifüjlenmiş ve sıvı kısım çözeltide adsorplanmadan kalan absorbantların derişimi bulunması için kullanılmıştır. 10 dk-240 dk arasında işlemler tekrar edilmiştir.



Şekil 4.6 Kesikli Sistem Düzenegi

Deneyisel çalışmalar 100 mL'ik erlenlere ayrı ayrı 1g PAN ve PAN+mikroorganizma absorbentleri ile kitosan ve Kitosan+mikroorganizma absorbentleri eklendi. pH değeri 0.5 M NaOH ve ve HCl kullanılarak 4'e ayarlandı. Örnekler, 25°C'de 4 saat boyunca 95 rpm hızında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra örneklerden belirli bir miktar alınarak santrifüjlendi ve absorpsiyon değerleri uygun 460-459 nm'de UV spektrometresi kullanılarak ölçüldü. 10-100 mg/L derişiminde hazırlanan bakır çözeltilerinin adsorpsiyonu 10-240 dakika süre ile incelenmiştir. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi için 100 mg/L derişimindeki bakır(II) çözeltilerinin 25-55 °C arasındaki maksimum adsorpsiyon etkisi ölçülmüştür. Aynı şekilde deneyler nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin çözeltileri için tekrarlandı.

4.4 Kesikli Sistemde Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri

Kesikli sistem çalışmaları IKA-WERKE/RT10 Rower marka karıştırıcıda sürdürülmüştür. Deneylerde, HANNA HI 221 marka pH metre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneyisel çalışma boyunca satrifüjleme işlemlerinde Rotofix 32A Hettich-Zentrifugen marka santrifüj kullanılmıştır. Bakır(II), nikel(II), Asitorange74 ve Tetrasiklin derişimlerinin tayinleri UV-1201V (shimadzu) spektrofotometresini kullanılarak derişim tayini yapılmıştır.

Kompozit malzeme derişimi tayini: Alınan örnekteki yaş maya ve yaş mantar ağırlık, yaş ağırlık-kuru ağırlık mikroorganizmanın çalışma doğrusundan tespit edilerek hazırlanan kompozit malzeme derişimi 1g/L olarak deneyde kullanılmıştır.

Bakır(II)/Nikel(II) iyon derişimi tayini: Adsorpsiyon deneylerinde tekli bakır(II) ve nikel(II) iyonlarını birlikte içeren deney ortamından alınan örnekteki serbest bakır(II) ve nikel(II) iyon derişimi, bakır(II) veya nikel(II) iyonlarının sodyum dietil ditiyokarbonatla yaptığı sarı-kahverengi renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 460 nm’de absorbans okunarak tayin edilmiştir (Snell, 1959; Sandel, 1961; Aksu, 1988). İkili bakır (II) ve nikel(II) iyonlarını birlikte içeren deney ortamından alınan örnekteki serbest bakır(II) ve nikel(II) iyon derişimleri 3-20 mg/L aralığında atomik adsorpsiyon spektrofometresi (GBC A4382) kullanılarak bakır (II) $\lambda=327,4\text{nm}$ ‘de ve nikel (II) $\lambda=352,4\text{ nm}$ ’de absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.

Asitorange74 derişimi tayini: Adsorpsiyon deneylerinde AO74 derişim tayini spektrofotometrik olarak 459 nm ‘de absorbans okunarak tayin edilmiştir. AO74 ile yapılan tüm deneyler 459 nm ‘de gerçekleşmiştir.

Tetrasiklin derişimi tayini: Adsorpsiyon deneylerinde AO74 derişim tayini spektrofotometrik olarak 460 nm ‘de absorbans okunarak tayin edilmiştir

4.5 Deney Sistemlerinin Matematiksel Tanımlanması

4.5.1 Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim mikroorganizma kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarına karşı zaman grafiğinden, $t=0$ anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Burada,

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metaliyonu/g biyomalzeme-dakika)

q : birim biyomalzeme kütlesi tarafından adsorplanan metaliyonu miktarı (mg metal iyonu/g biyomalzeme)

t : zaman (dakika)’dır. q ise Eşitlik 4.2 ile tanımlanır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.2)$$

C_0 : Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

C_e : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu/L çözelti)

m/v: Biyomalzemenin (adsorbent) çözeltideki derişimi (g biyomalzeme/Lçözelti)

4.5.2 Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, tek metal iyonu durumunda, dengede litrede 1g kompozit malzemenin adsorpladığı metal iyonu derişiminin başlangıç metal iyonu derişimine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\%Ad = \frac{C_{ad,d}/X}{C_0} \quad (4.3)$$

Burada ,

$C_{ad,d}$: Dengede kompozit malzeme tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu/L çözelti)'dir.

C_0 : Metal iyonunun başlangıç derişimi (mg metal iyonu /Lçözelti)

4.5.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözeltide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanan katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişime karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Aksu1988).

4.5.4 Bir Adsorpsiyon Denge Noktasının Deneysel Olarak Belirlenmesi

Bir adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbant miktarı ile çözelti içerisindeki bir adsorbantın konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi belirlemek için aşağıdaki gibi yapılabilir.

*Bir şişe adsorbant çözeltisi ile doldurulur daha sonra ortama adsorbent eklenir.

*Adsorpsiyon dengeye ulaşabilmesi için yeteri kadar zaman tanınır.

*Çözelti basitleştirilir ve adsorbat için analiz edilir.

Şişe içerisindeki adsorbant için kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılır.

$$V(C_0 - C) = X(q - q_0) \quad (4.4)$$

C_0 = Çözelti içerisindeki başlangıç adsorbant konsantrasyonu (mg/L)

q_0 = Adsorbentin birim kütlesi başına adsorbentin başlangıç miktarı

X = Adsorbent kütlesi

Denge durumunda q_0 değeri sıfır olduğu için;

$$q_0=0 \longrightarrow q = \frac{V(C_0-C_e)}{X} \quad (4.5)$$

Atık suyun arıtılmasında $q=f(C)$ fonksiyonu aşağıdaki izotermelerden birisinin formunda bulunur.

*Langmuir izotermi

*Brauner-Emmet-Teller(BET) izotermi

*Freundlich izotermi

4.5.5 Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak tanımlanmasında başlıca Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılır. Bunlardan Langmuir modeli, maksimum adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde tutulan moleküllerin doymuş bir tek tabakasına karşın olduğu ve adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu kabulü yapılarak türetilmiştir ve Eşitlik 4.7 ile ifade edilir.

$$q_{den} = \frac{Q^0 b_{C_{den}}}{1 + b_{C_{den}}} \quad (4.6)$$

Burada,

q_{den} : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)

C_{den} : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen derişimi (mg adsorplanan bileşen/L çözelti)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili

Q^0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)'dir.

Eşitlik 4.7 'de verilen q_{den} , Eşitlik 4.8 ile tanımlanır.

$$q_e = \frac{(C_0-C_e)V}{m} \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7 'nin doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 4.8 elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_{den}} \quad (4.8)$$

$1/q_{den}$ 'e karşı $1/C_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$, eğimi $1/bQ^0$ olarak bulunur. Q^0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder (Weber, 1972).

Freundlich modeli ise, Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği (adsorpsiyon ısısındaki değişimlere bağlı olarak heterojen yüzey enerjileri için) özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 4.9 ile tanımlanır.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (4.9)$$

Burada,

K_F : Sıcaklığa, absorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 4.10 doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 4.10 elde edilmiştir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (4.10)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından $\ln K_F$ bulunur. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Harward and Trapnel, 1964; Ross and Oliver, 1964; Weber, 1972; Humphrey and Millis, 1973; Oğuz; 1986; Aksu and et.al., 1990).

4.5.6 İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak tanımlanmasında ise, çok bileşenli sistemler için basitleştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Bunlardan Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik 4.11 ile verilir.

$$q_{den1} = \frac{Q^0 b_1 \frac{C_{den1}}{\alpha}}{1 + b_1 \frac{C_{den1}}{\beta}} \quad (4.11)$$

Burada,

q_{den1} : Birinci bileşenin dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan miktarı (mg adsorplanan birinci bileşen/g adsorbent)

C_{denI} : Birinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg birinci bileşen /L çözelti)

C_{denII} : İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg ikinci bileşen/L çözelti)

b_I : Birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti,

b_{II} : ikinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti,

α, β : Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabitleridir.

Eşitlik 4.12 deki İki bilşenli sistemler için türetilmiş Freundlich izoterm eşitliği sunulmuştur.

$$q_{denI} = \frac{K_{FI}(C_{denI})^{\left(\frac{1}{n_I}+x\right)}}{C_{denI}^x + y(C_{denI})^2} \quad (4.12)$$

Burada,

K_{FI} : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabiti

n_I : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon derecesi,

x, y, z : iki bilşenli sistemde birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabitleridir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltiilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (4.13)$$

$$q_e = \frac{Q_{max}a_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (4.14)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (4.15)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

4.5.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler aşağıda (Aksu, 2001;2002; Başbüyük ve ark. 2003).

a)Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir. Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_1 \cdot a_d \cdot t}{2.303} \quad (4.16)$$

Burada k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak) q_t herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)'dır. $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_1 değerleri hesaplanmıştır.

b)Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S.Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mackey, 1999). Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.17)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada; k_2 yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız sabiti (g/mg.dak), q_t herhangi bir zamanda adsorbe edilmiş olan madded miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g) 'dır. t/q_t değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_2 ve q_e değerleri sırasıyla kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmıştır. Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı h (mg/g.dak) ise aşağıdaki Eşitlik 4.18 ile ifade edilmektedir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.18)$$

4.5.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon proses'i için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.19)$$

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (4.20)$$

K_c : Denge sabiti

C_{ads} : Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Padmavathy, 2008).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (4.21)$$

Aşağıdaki eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Vand't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesim noktası da ΔS^0 'i verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.22)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Padmavathy, 2008).

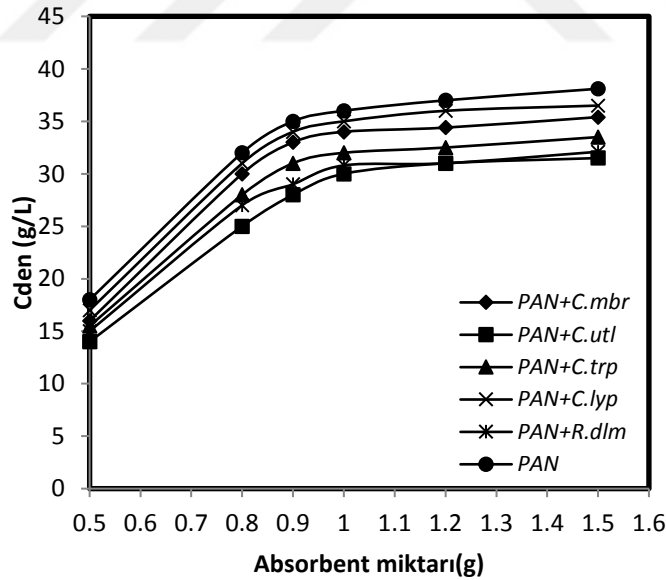
5. SONUÇLAR

5.1 PAN ve PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Candida membranaefaciens*) *Rhizopus delemar* Çalışmaları

5.1.1 Tek Bileşen Bakır(II) İçeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.1.1 Adsorbent Dozajı Belirlenmesi

Adsorbent dozajının adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir parametre olduğundan, yapılan adsorpsiyon deneyleri için optimum adsorbent miktarını belirlemek için 100 mg/L bakır(II) çözeltisine 0.5 g, 0.8 g, 0.9 g, 1.0 g, 1.2 g, 1.5 g adsorbentleri eklenmiştir. Sistemde belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem dengeye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon değerindeki adsorbent miktarı 1.0 g olarak belirlenmiştir ve deneysel çalışmalara 1.0 g adsorbent kullanarak devam edilmiştir. Aşağıdaki şekil 5.1’de PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve PAN için adsorbent miktarı - adsorplanmadan kalan madde miktarı grafiği verilmiştir.



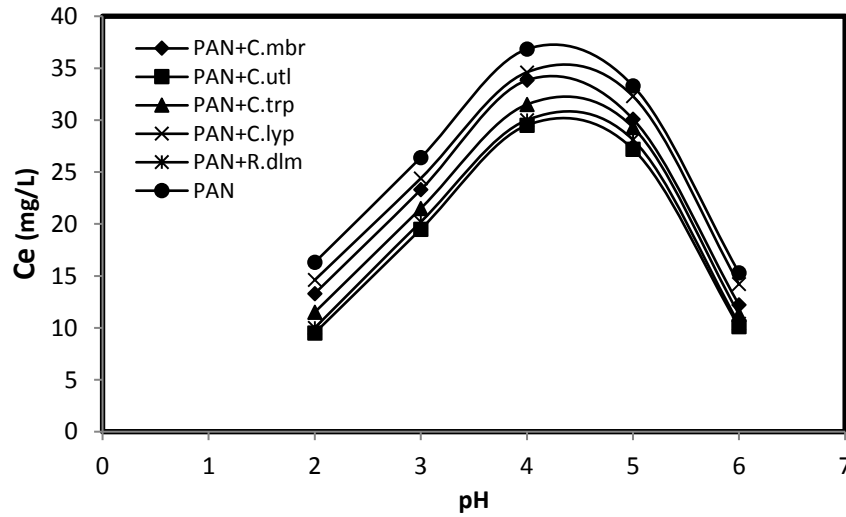
Şekil 5.1 PAN ve Kompozitler ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği
(C_0 :100mg/L, T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi oluşturulan yeni kompozitlerin bakır(II) iyonları için adsorbent miktarı 1.0 g olarak gözlenmiştir (Maral vd., 2015). Adsorbent dozajının artırılması adsorpsiyonu çok fazla etkilemediğinden ve literatür araştırmasında Maral vd., 2015 ve Madaktaş vd., 2013 yılında yaptıkları çalışmada hazırladıkları biyopolimer

için adsorbent miktarını 1.0 g olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Bu nedenle adsorbent dozajı artıkça adsorplanan iyon miktarında artış beklenmektedir. Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanı değeridir ve artan yüzeyde alan değeri ile sulu çözeltilerdeki iyon giderim miktarı artış gösterir fakat bu artış orantılı değildir. Dolayısıyla bu durum gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim sağlanmaktadır (Gürbüz, 2006).

5.1.1.2 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Ortam pH'ı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Şekil 5.2'de bakır(II) iyonlarının PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar*'a adsorpsiyonunda 100 mg/L 'lik başlangıç bakır(II) metal iyonu konsantrasyonu, 240dk. temas süresi, 25⁰ C'de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. Başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

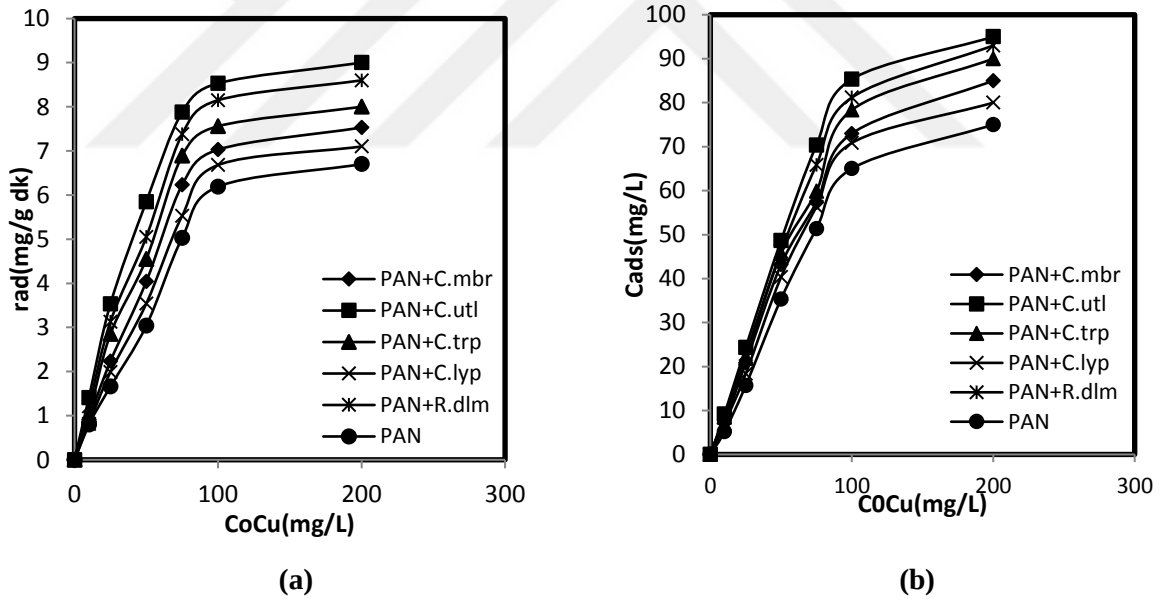


Şekil 5.2 PAN ve PAN-*Candida*(*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan bakır(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi (C_0 :100mg/L, T:25⁰C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Mayalar ve mantarlar asidik pH'a sahip ağır metal kirliliği içeren ortamlarda üreyebilirler. Bu nedenle ortam pH'nın ayarlanması deneysel çalışmaların yürütülmesinde önemli rol oynar. Çünkü bakır(II) çözeltisinin pH'ı kompozit yüzeyindeki fonksiyonel grupların durumuyla ilgilidir. Bu nedenle her bir kompozit için farklı sonuçlar vermektedir. Düşük pH'larda, H^+ iyonunun hareketliliği bakır(II) iyonuna oranla fazladır. Bu durumda bakır(II)'nin adsorpsiyonunu azaltır. Eğer çözelti pH'ı artarsa ortamda H^+ iyonunun daha az olacağından bakır(II) iyonu katı yüzeye daha çok adsorplanacaktır. Bu nedenle pH farklı kompozitler için adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Tewari vd., 2005).

5.1.1.3 Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.3-(a)'da, pH 4,0değerinde başlangıç bakır(II) iyon derişimin adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi incelendiğinde, başlangıç bakır(II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden (100 mg/L) sonra sabit artış görülmüştür



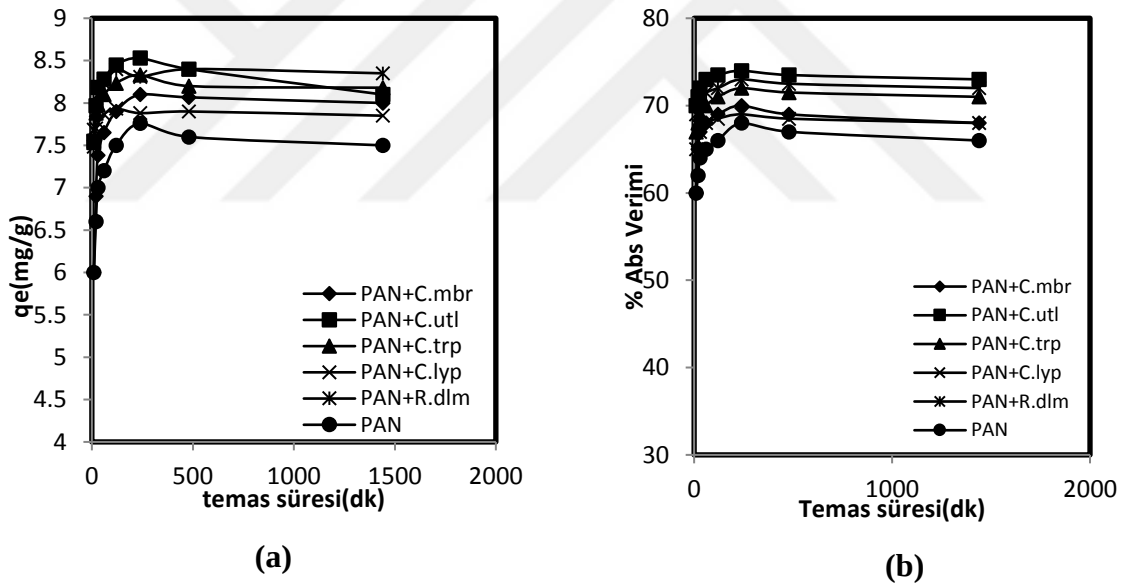
Şekil 5.3 PAN ve kompozitler için pH 4'de başlangıç Cu(II) iyon derişiminin a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g)

PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler PAN ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozitlerin adsorplama miktarı ve hızının PAN polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsorplama hız ve miktarı PAN-*Candida utilis* malzeme için olduğu görülmüştür. Şekil 5.3-b'den pH 4,0 değerinde başlangıç bakır(II) iyon derişim

adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır(II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarıda arttığı gözlenmiştir. Başlangıç derişimi 100 mg/L'den sonra adsorplanan madde miktarında sabit miktarda artma görülmüş ve yürütücü güç olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimysal yapısından kaynaklanmaktadır. (Aksu 2001). Genç ve arkadaşları (2002), PHEMA ile kitosanı immobilize çalışmalarında ağır metallerin sulu çözeltilerden Cd(II), Pb(II), Hg(II), uzaklaştırılması 10 mg/L-100 mg/L aralığında derişim miktarını artırarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

5.1.1.4 Bakır(II) İyonu İçin Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür.



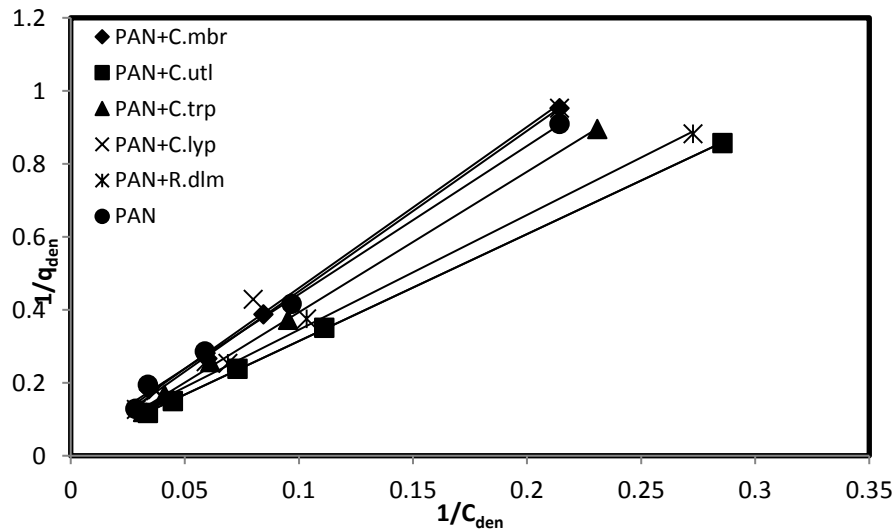
Şekil 5.4 Temas süresi etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g)

Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini şekil 5.4-a ve adsorpsiyon verimi ise şekil 5.4-b'de gösterilmektedir. Şekil 5.4-a'da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.4-b'ye bakıldığında bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar, adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda ilk 10 dk'lık

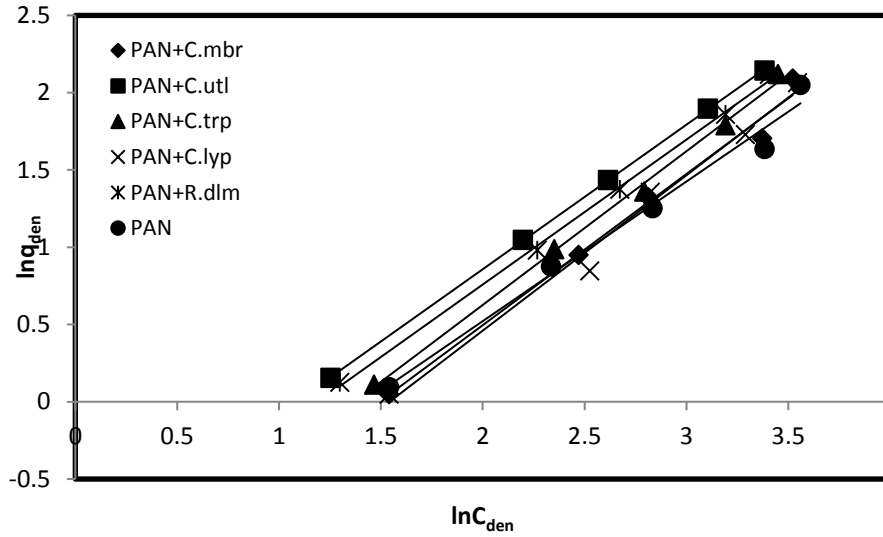
sürede kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu vd., 2002). Bakır(II) iyonları temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar*, PAN adsorbentler için adsorpsiyon ilk 10 dk tamamlanarak birinci denge kurulmuş ve 10 dk-240 dk'da ikinci denge basamağı kurularak adsorpsiyon verimi sırasıyla % 70, %74, %72, % 69, % 73 % 68 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır (Chu ve Chen, 2002).

5.1.1.5 Bakır(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerin Bulunması

Şekil 5.5 ve şekil 5.6' da PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozitler ile yapılan bakır (II) adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izoterm denklemlerinden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.5 PAN ve kompozitlerin bakır(II) iyonları için pH 4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH 4.0, T:25°C, t; 240dk, X:1g)



Şekil 5.6 PAN ve kompozitlerin bakır(II) iyonları için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH 4.0, T:25°C, t:240dk, X:1g)

Q^0 (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentün birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup diğer bir değişle maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. Kf (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentün adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz,2006).

Çizelge 5.1 Bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

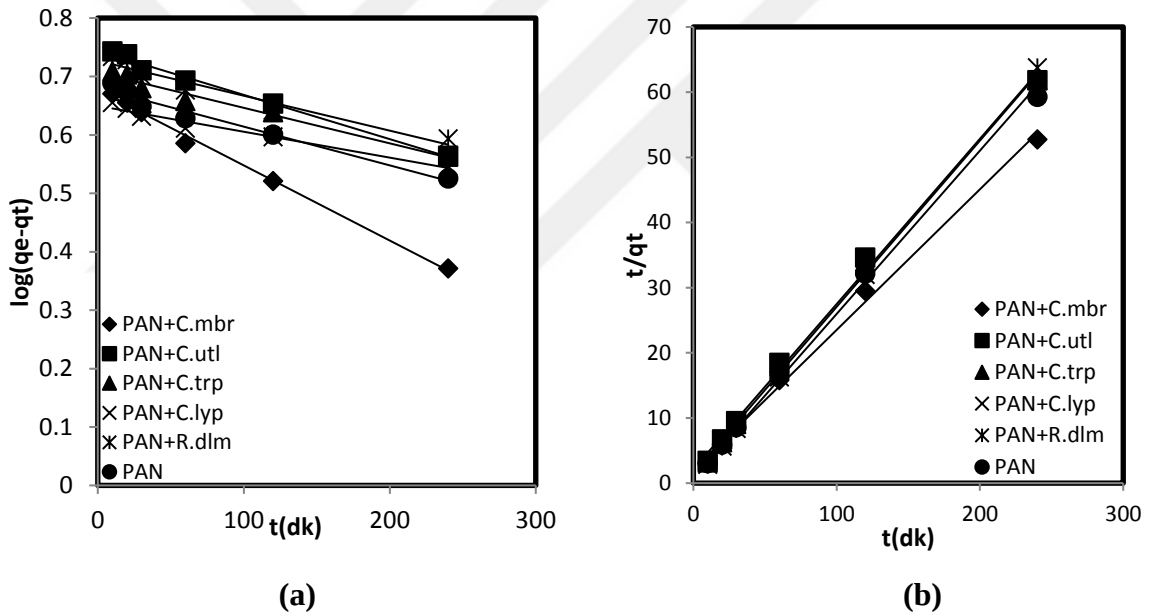
Cu(II) (T:25°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q^0 (mg/g)	b(L/mg)	R^2	Kf(L/g)	n	R^2
PAN+C.mbr	28	0,01	0,998	0,232	1,022	0,987
PAN+C.utl	50	0,02	0,999	0,363	1,069	0,999
PAN+C.trp	32,85	0,007	0,999	0,255	1,006	0,997
PAN+C.lyp	18,82	0,017	0,990	0,212	0,994	0,987
PAN+R.dlm	33,33	0,03	0,998	0,327	1,067	0,998
PAN	12,57	0,035	0,996	0,276	1,107	0,983

Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin çizelge 5.1'de korelasyon katsayılarına bakıldığında; R^2 değerlerinin her iki izoterm için de yüksek olduğu fakat Langmuir izotermine daha fazla uyum gösterdiği görülmüştür. PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* kompoziti ise her iki izoterme uyum sağladığı görülmüştür. Langmuir ve Freundlich izoterminin her ikisinin de uygulanabilirliğinin, adsorpsiyonun tek tabakalı ve hetereojen yüzeyler

altında gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir (Aksu, 2001). Q^0 (mg/g) değerleri, yüzeyde adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı maksimum adsorpsiyon kapasitesi en yüksek PAN-*Candida utilis* kompoziti için görülmüştür. Deneysel verilerin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.

5.1.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler bakır(II) metal iyonu için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği (şekil 5.7-a) ve t'ye karşı t/q_t grafiği (şekil 5.7-b) çizilerek elde edilen veriler çizelge 5.2 'de sunulmuştur.



Şekil 5.7 PAN ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g)

Çizelge 5.2 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri

CoCu 100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Deneysel
	q_e (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2	
PAN+C.mbr	4,74	0,0024	0,995	8.15	0,00238	0,996	8,1
PAN+C.utl	5,54	0,0023	0,987	8.52	0,003	0,998	8,64
PAN+C.trp	5,11	0,0022	0,973	8.32	0,0041	0,997	8,33
PAN+C.lyp	4,45	0,0021	0,963	7.85	0,0068	0,999	7,88
PAN+R.dlm	5,32	0,0023	0,939	8.33	0,1001	0,999	8,31
PAN	4,78	0,0020	0,967	7.78	0,043	0,988	7,76

Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri bakır(II) metal iyonun adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde PAN ve PAN+*Candida membranaefaciens*, PAN+*Candida utilis*, PAN+*Candida tropicalis*, PAN+*Candida lipolytica*, PAN+*Rhizopus delemar* kompozitlerin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağılı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

Mikroorganizmalarla metal adsorbsiyon kinetiğı iki basamaktan oluşur. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorbsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağı genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorbsiyonu sonucudur (Ting and et. al 1989). Mikroorganizmanın, sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorblamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir. Bunlardan ilki;

i. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorblanabilir. Bu olaya iyonik adsorbsiyon adı da verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil gruplarını içerir. Algal polisakkaridlerin çoğı, örneğın kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir (Tsezos and Volesky, 1981).

ii. Önerilen ikinci hipotez ise, bazı mikroorganizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözültiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğıne sahip olduklarıdır (Tsezos and Volesky 1981).

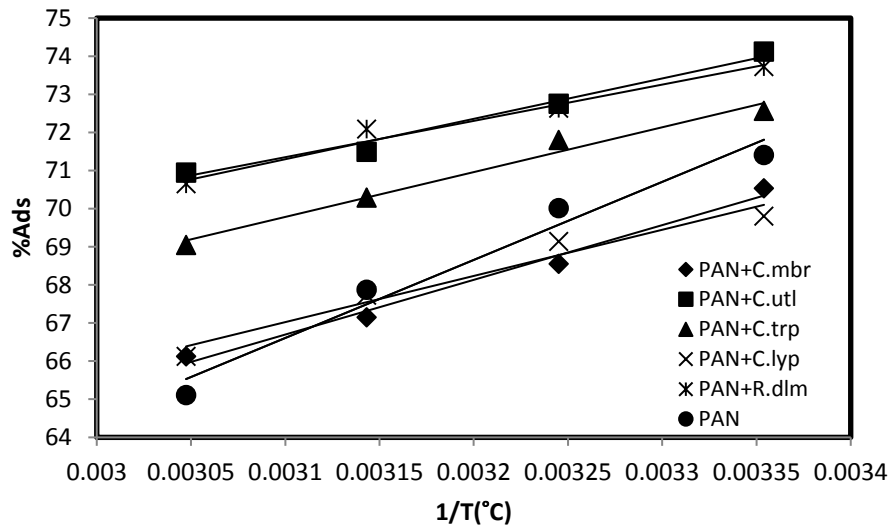
iii. Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur. Amfolit karakterde olan proteinlerinde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH' ı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdığı grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise

negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorblandıkları düşünülebilir. Dolayısıyla ortam pH'ının ağır metal adsorbsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir (Tsezos and Volesky, 1981).

iv. Bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp* hücrelerinde bulunan organik fosfattan, inorganik fosfatı serbest bırakan fosfataz enzimi ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar (Macaskie and Dean, 1989).

5.1.1.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

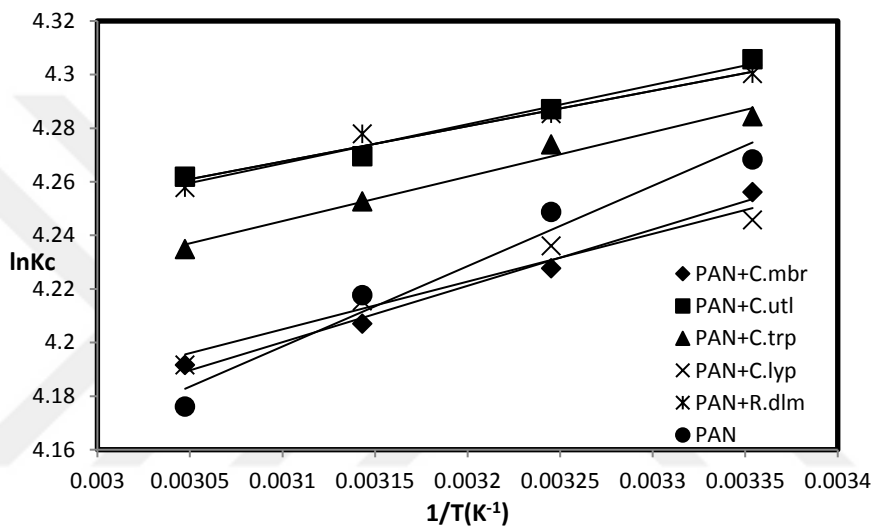
Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan bakır(II) iyonlarının optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde çözeltideki adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.8'de farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir. Bakır(II) iyonları için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 25°C'de yüksek adsorbent gözlemlendiği, daha yüksek sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).



Şekil 5.8 Bakır(II) iyonlarının % adsorpsiyon derişiminin sıcaklıkla değışimi (pH 4.0, temas süresi 240dk, X:1g)

5.1.1.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Bakır(II) iyonlarının PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve PAN adsorbentlerinin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23'e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22' den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21' den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23'e göre $\ln K_c$ 'nin $-1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 Bakır(II) iyonların PAN ve kompozitler için Van't Hoff grafiği (pH 4.0, T:25-55°C, temas süresi 240dk, X:1g)

Çizelge 5.3'de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozitlerin bakır(II) metal iyonlarının 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğunu işaret etmektedir (Aksu,2002). K_c değerlerine bakıldığında ise artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla adsorplanan bakır(II) iyon miktarının azaldığını göstermektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile bakır(II) iyonu arasında yapısal bir değişimin olabileceğini ve katı/çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın artışı işaret etmektedir (Padmavathy,2008).

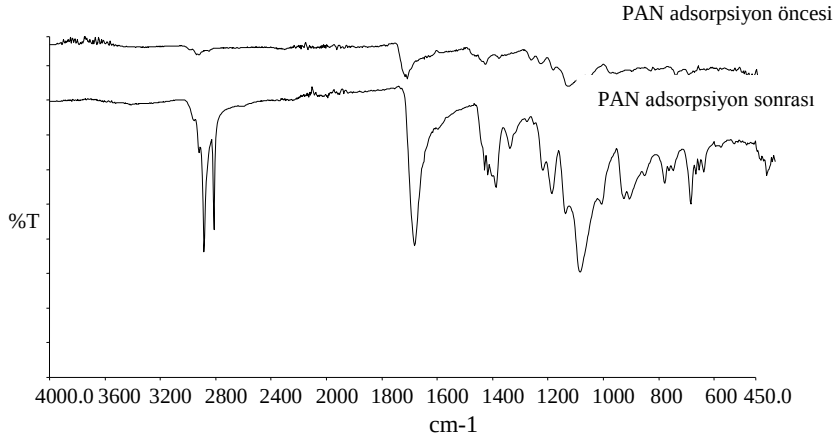
Çizelge 5.3 PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için bakır(II) iyonları için termodinamik denge değerleri.

PAN+C.mbr					PAN+C.utl			
T(°C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,256138	-10550,2	8786,481	-1747,6	4,305723	-10673,1	9293,336	-1214,68
35	4,227694	-10831,2	9081,181		4,287091	-10983,4	9605,036	
45	4,20701	-11128	9375,881		4,269593	-11293,5	9916,736	
55	4,191643	-11435,8	9670,581		4,26196	-11627,6	10228,44	
PAN+C.trp					PAN+C.lyp			
T(°C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,284537	-10620,6	9171,094	-1380,12	4,245796	-10524,6	9051,834	-1479,89
35	4,273917	-10949,6	9478,694		4,236151	-10852,8	9355,434	
45	4,252688	-11248,8	9786,294		4,215567	-11150,6	9659,034	
55	4,234847	-11553,7	10093,89		4,191643	-11435,8	9962,634	
PAN+R.dlm					PAN			
T(°C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,30041	-10659,9	9561,671	-1095,79	4,268408	-10580,6	8100,736	-2491,71
35	4,285442	-10979,1	9882,371		4,248703	-10885	8372,436	
45	4,277957	-11315,6	10203,07		4,217711	-11156,3	8644,136	
55	4,257836	-11616,4	10523,77		4,17607	-11393,3	8915,836	

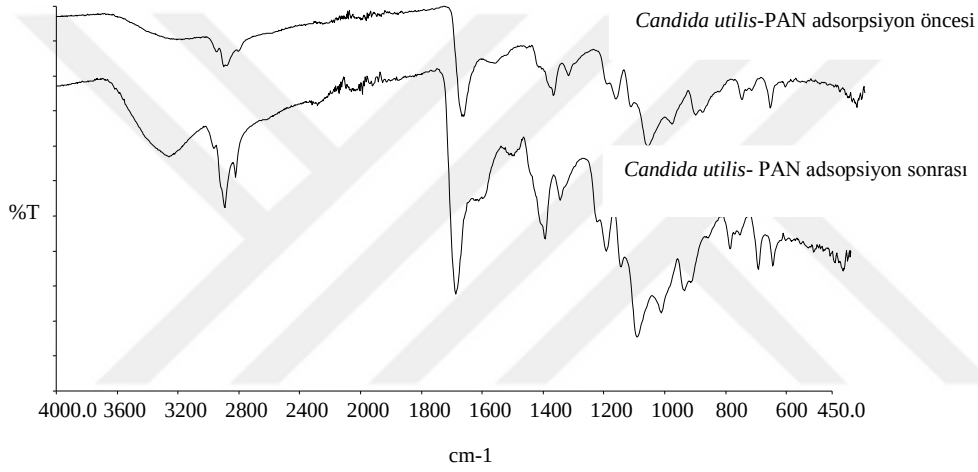
5.1.1.9 PAN ve PAN- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu

Bakır(II) iyonlarının PAN ve PAN-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.10 ve SEM görüntüleri şekil 5.11'de sunulmuştur. Şekil 5.10-(a) adsorpsiyon öncesi ve sonrası PAN kompoziti için FT-IR spektrumunu göstermektedir. PAN'ın FTIR spektrumunda, CH₂, C≡N, C=O, C-O ve C-H bağlarını gösteren pikler mevcuttur. Adsorpsiyon piki 2953-2916 cm⁻¹ aralığında ise CH, CH₂ ve CH₃ moleküllerindeki C-H bağları varlığında görülür. Bir diğer pik 2848-2076 cm⁻¹ aralığında görülmüştür. Bu pik de poliakrilonitril zindirindeki nitril (C≡N) gruplarını göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra PAN kompozitinde CH₂ bağlarından dolayı 2953-2916 cm⁻¹ pik aralığında düşüş görülmektedir. Bu durum bağların zayıfladığını ve bağlar arasında bazı yer değiştirmelerin olduğunu göstermektedir.

a)

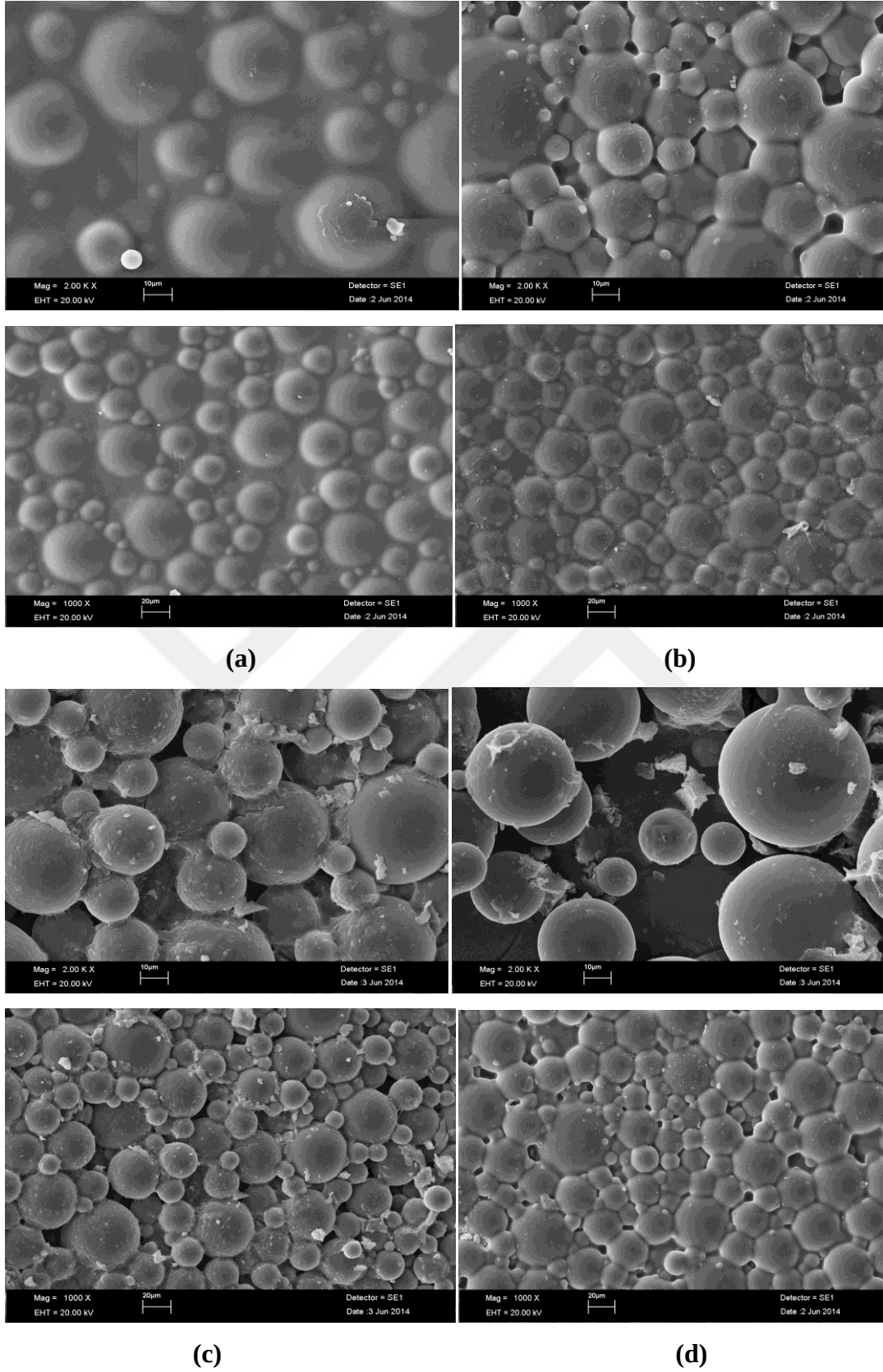


b)



Şekil 5.10 -(a) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası PAN (b) Adsorpsiyon öncesi ve sonrası *Candida utilis*-PAN kompoziti

Şekil 5.10-(b)' deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-PAN kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında PAN için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-PAN kompozitine göre azaldığı ve bu kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece PAN için görülen pik aralıklarından daha yüksek aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra *Candida utilis*-PAN kompoziti için 3283.00cm⁻¹, 2921.26cm⁻¹, 2851.24cm⁻¹, 2091.53cm⁻¹, 1719.71cm⁻¹, 1432.77cm⁻¹, 1384.50cm⁻¹, 1236.99cm⁻¹, 1189.22cm⁻¹, 1137.94cm⁻¹, 1059.65 cm⁻¹ piklerinin adsorpsiyondan önceki *Candida utilis*-PAN kompozitine göre artışının, adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun bakır(II) iyonları ile etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bajaj, 1993).



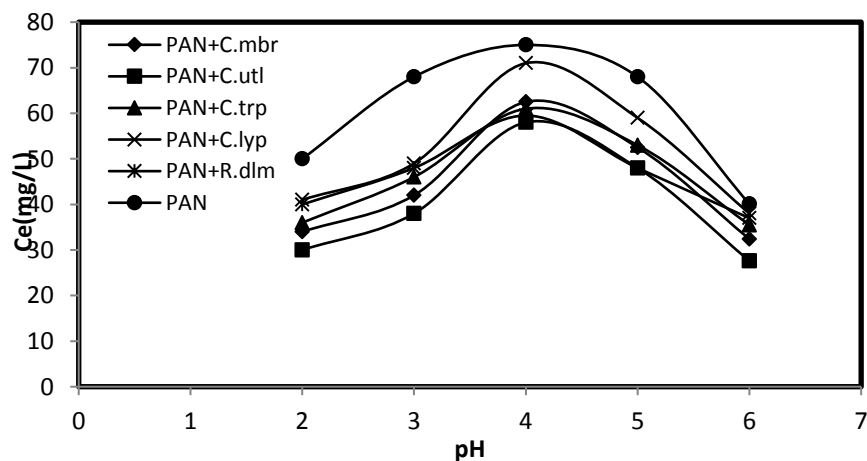
Şekil 5.11 -(a) Adsorpsiyondan önce PAN (b) Adsorpsiyondan sonra PAN (c) Adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-PAN kompoziti (d) Adsorpsiyondan sonra *Candida utilis*-PAN kompoziti

Şekil 5.11’de PAN ve *Candida utilis*-PAN kompozitleri için adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri gösterilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında adsorbentin yüzey dokusu açıkça görülmektedir. Adsorpsiyon öncesinde *Candida utilis*-PAN kompoziti sadece PAN’a göre daha gözenekli bir yapıdadır. Gözenek büyüklüğü ile artan yüzey alanı sayesinde deneysel sonuçlardan da anlaşılabileceği gibi *Candida utilis*-PAN kompoziti için bakır(II) adsorpsiyon değerleri daha yüksek çıkmıştır. Sadece PAN’a bakıldığında adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin tamamen dolduğu ve bu da bakır(II) adsorpsiyonunun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-PAN kompoziti için *Candida utilis* ile PAN arasındaki bağların koparak bu bölgelere bakır(II) adsorpsiyonunun olduğu düşünülmektedir (Ahmad,2013).

5.1.2 Nikel(II) içeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.2.1 pH’ın Adsorpsiyona Etkisi

Ortam pH’ı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Şekil 5.12’de nikel(II) iyonlarının PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN- *Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar*’a adsorpsiyonunda 100 mg/L ‘lik başlangıç nikel(II) metal iyonu konsantrasyonu, 240 dak temas süresi, 25⁰ C’de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. Başlangıç pH’ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

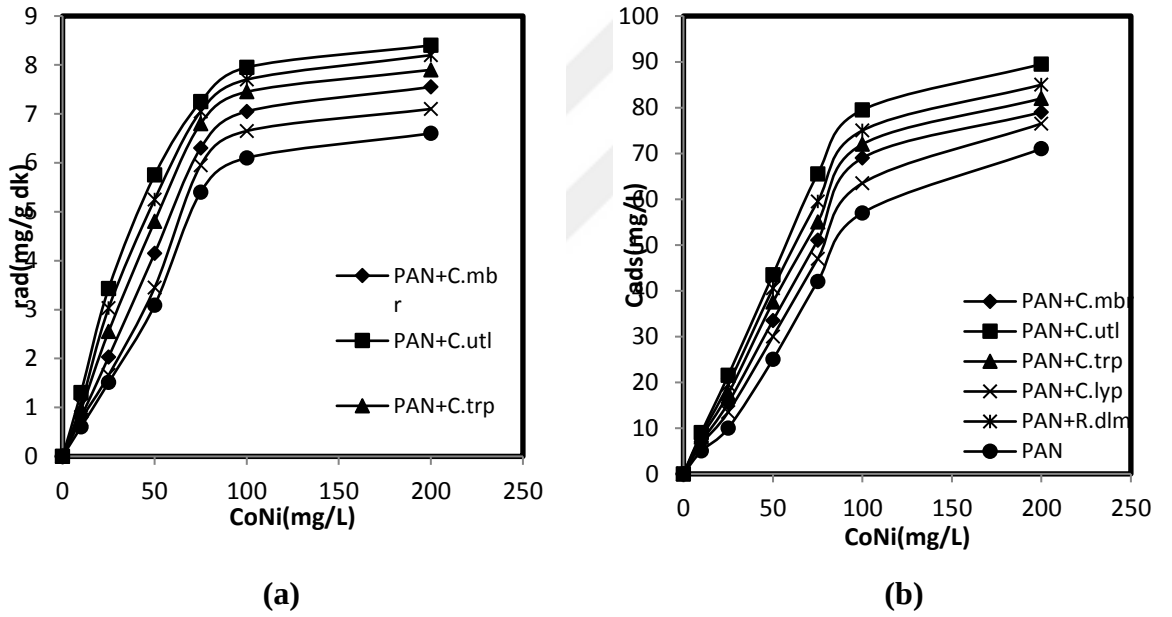


Şekil 5.12 PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* adsorbentleri için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan nikel(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH’ının adsorpsiyona etkisi (C₀:100mg/L, T:25⁰C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun pH tespiti önemli olup, düşük pH 'da, ortamdaki H^+ iyonu derişiminin artışına yol açarken H^+ iyonlarının adsorpsiyonu ile kompozit malzemenin yani adsorbent yüzeyi (+) yük kazanır. Böylece nikel(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim azalmaya başlar. Sistemin pH'ı artıkça (-) yüklü alanların sayısı da artmaya başlar, (+) yüklü alanların sayısı azalmaya başlar. Böylece nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonu artmaya başlar. Bu nedenle uygun pH seçimi önemli bir parametredir (Acar ve Eren, 2006).

5.1.2.2 Başlangıç Nikel(II)İyon Derişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.13-a'da pH 4,0değerinde başlangıç nikel(II) iyon derişimin adsorpsiyon hızı etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel(II) derişimi artıkça adsorpsiyon hız değerinin artığı ve 100 mg/L'lik derişimden sonra sabit olarak arttığı görülmüştür.



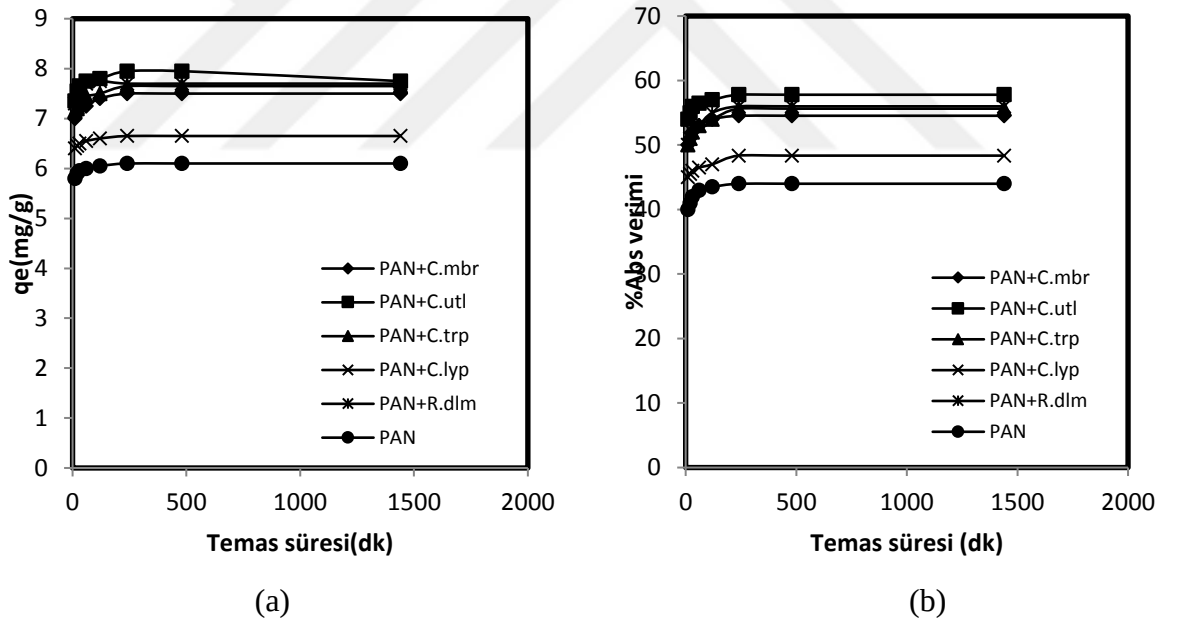
Şekil 5.13 PAN ve kompozit malzemeler için pH 4'de başlangıç nikel(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g).

PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme sadece PAN ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının PAN polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsorplama hız ve miktarı PAN-Candidautilis malzeme için olduğu görülmüştür. Şekil 5.13-b' de pH 4,0 değerinde başlangıç nikel(II) iyon derişimin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında artışı gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 100 mg/L'den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür ve yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimysal yapısından kaynaklanmaktadır (Aksu 2001). Genç ve arkadaşları (2002), PHEMA ile kitosani immobilize çalışmalarında ağır metallerin sulu çözeltilerden Cd(II), Pb(II), Hg(II), uzaklaştırılması 10 mg/L-100 mg/L aralığında derişim miktarını artırarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

5.1.2.3 Nikel(II) iyonu için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Nikel(II) iyonlarının adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.14-a'da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.14-b'de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir.



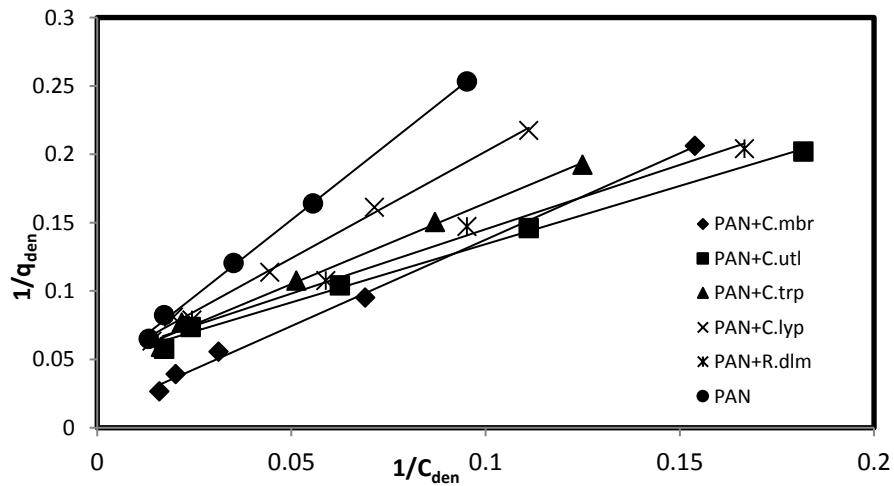
Şekil 5.14. Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g).

Şekil 5.14-a'da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.14'e bakıldığında nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar, adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği birinci faz ve yavaş gerçekleştiği ikinci fazdır. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma

gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir. Nikel(II) iyonları temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar*, PAN adsorbentler için adsorpsiyon ilk 10 dk tamamlanarak birinci denge basamağı kurulmuş olup adsorpsiyon verimi sırasıyla % 54.54, %57.8, %55.64, % 48.36, % 56, % 44ve 240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı ile adsorpsiyon devam etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır (Chu ve Chen, 2002).

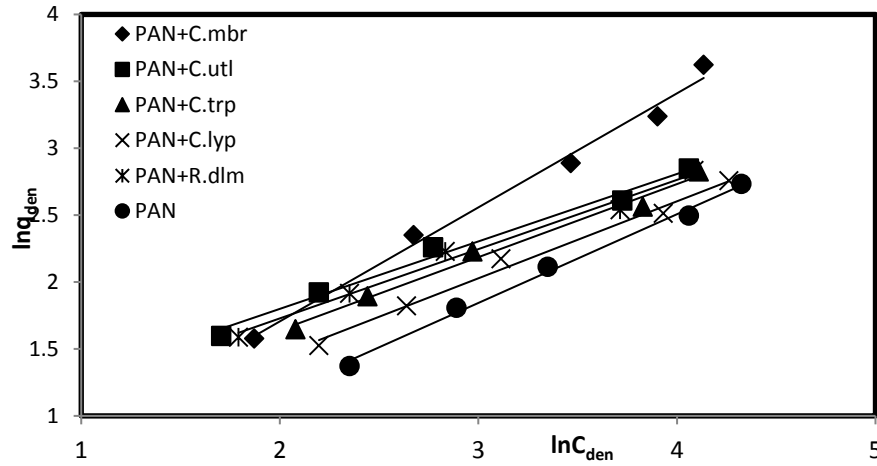
5.1.2.4 Nikel(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0' de elde edilen şekil 5.15 ve 5.16'de adsorpsiyon izoterm eğrilerinden yararlanılarak, çizelge 5.4' de ise pH 4.0'da bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri sunulmuştur. Çizelge 5.4'de PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* nikel(II) adsorpsiyonunda çalışma pH'nın oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 4,0 değerinde adsorbentin absorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15 PAN ve Kompozitler ile nikel(II) iyonları için pH 4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 10-240dk, X:1g).

Q^0 (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup diğer bir değişle maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağı kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. K_f (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).



Şekil 5.16 PAN ve kompozit malzemelerin nikel(II) iyonları için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterme eşitliğinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH 4,0, T:25°C, temas süresi 10-240dk, X:1g).

Çizelge 5.4. Nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

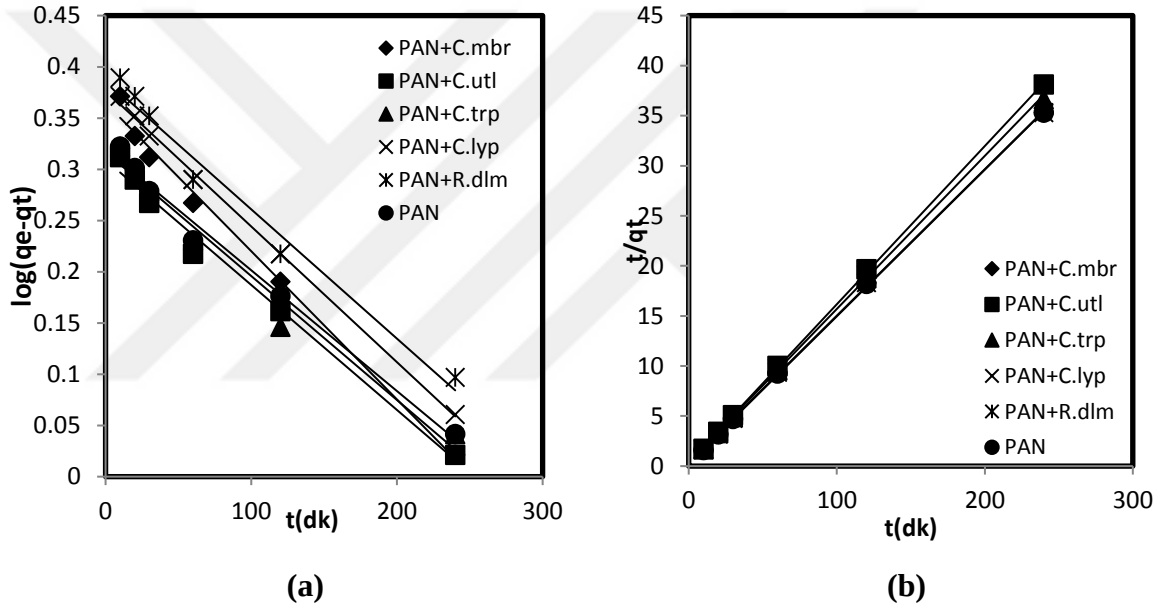
Ni(II) T:25°C	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
PAN+C.mbr	19,009	0,987	0,997	1	1,173	0,989
PAN+C.utl	20,408	0,057	0,995	2,2	1,984	0,988
PAN+C.trp	22,222	0,038	0,994	1,72	1,831	0,987
PAN+C.lyp	23,222	0,028	0,996	1,35	1,739	0,989
PAN+R.dlm	19,607	0,054	0,989	1,99	1,934	0,987
PAN	15,641	0,017	0,998	0,086	1,598	0,993

Şekil 5.15 ve şekil 5.16'da PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* adsorbentlerin nikel(II) adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen verilerle Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.4'de sunulmuştur. Çizelge 5.4'de görüldüğü gibi PAN ve kompozit malzemelerin hepsi nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Langmuir izotermine uyumlu olduğunu görülmüştür. Bu durum ise nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonu homojen

yüzeyler arasında gerçekleştiği söylenebilir. b değeri ise (L/mg), adsorpsiyon ile adsorbent arasındaki bağın kuvvetliliği en yüksek PAN-*Candida lipolytica* kompoziti için görülmüştür.

5.1.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler nikel(II) metal iyonu için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği (şekil 5.17-a) ve t'ye karşı t/q_t grafiği (şekil 5.17-b) çizilerek elde edilen veriler çizelge 5.5' de sunulmuştur.



Şekil 5.17 PAN ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 10-240dk, X:1g).

Çizelge 5.5 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri

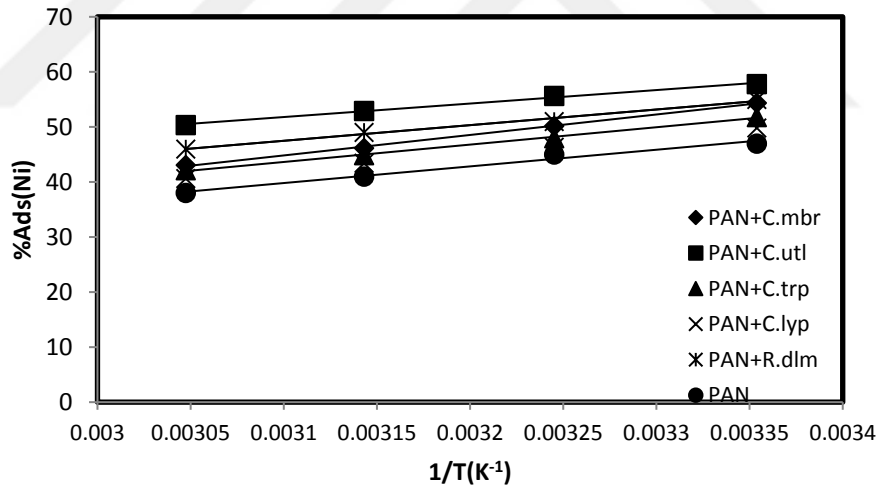
CoNi 100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Deneysel qe(mg/g)
	qe(mg/g)	k ₁ (dak-1)	R ²	qe(mg/g)	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	
PAN+C.mbr	2,31	0,0023	0,992	6,84	0,0054	0,999	7,5
PAN+C.utl	2,01	0,0023	0,988	6,32	0,0709	0,999	7,95
PAN+C.trp	1,37	0,0038	0,975	6,62	0,0731	0,999	7,65
PAN+C.yp	1,45	0,0023	0,997	6,84	0,0553	0,998	6,65
PAN+R.dlm	2,43	0,0023	0,98	6,53	0,0595	0,999	7,7
PAN	2,08	0,0023	0,988	6,85	0,0708	0,999	6,1

Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri nikel(II) metal iyonun adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde PAN ve PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida*

utilis, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozit malzemelerin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerlerine bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

5.1.2.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

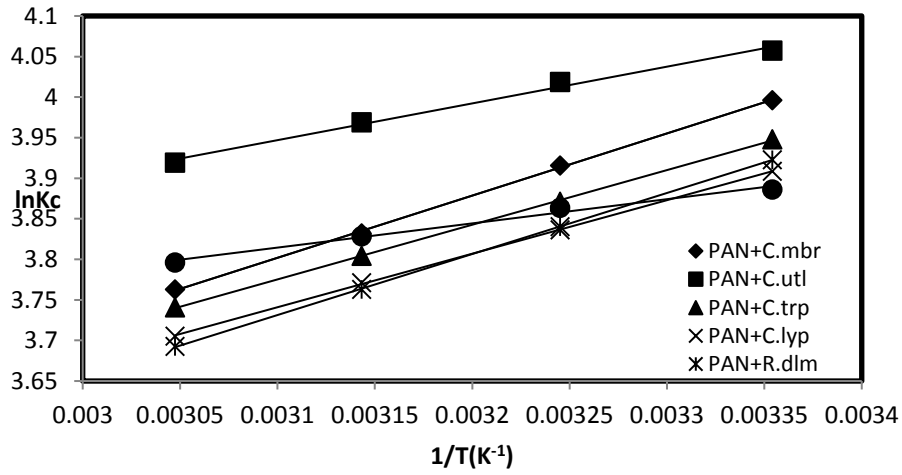
Nikel(II) iyonları için maksimum adsorpsiyonun adsorbentler için optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.18’de farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir



Şekil 5.18 Nikel(II) iyonlarının % adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi (pH 4.0, T:25°C, temas süresi 240dk, X:1g).

Şekil 5.18’de 25° C’de yüksek adsorpsiyon gözlemlendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon miktarının azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.1.2.7 Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 5.19 PAN ve kompozitler için nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

Çizelge 5.6 PAN ve PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* adsorbentleri için nikel(II) iyonları için hesaplanan termodinamik denge değerleri.

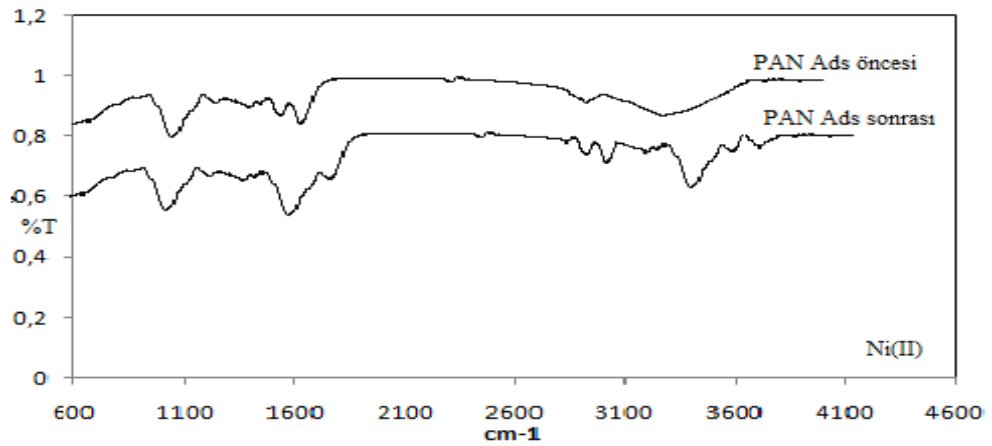
Ni		PAN+C.mbr				PAN+C.utl			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	3,995988	-9905,33	3530,096	-6374,34	4,057303	-10057,3	6299,91	-3766,24	
35	3,915653	-10031,7	3648,496		4,018837	-10296,1	6511,21		
45	3,83198	-10136	3766,896		3,968776	-10497,8	6722,51		
55	3,762727	-10265,6	3885,296		3,919296	-10692,8	6933,81		
Ni		PAN+C.trp				PAN+lyp			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	3,947869	-9786,05	4177,082	-5602,81	3,90838	-9688,17	4200,934	-5486,41	
35	3,870896	-9917,08	4317,182		3,836229	-9828,26	4341,834		
45	3,804226	-10062,6	4457,282		3,771166	-9975,11	4482,734		
55	3,740631	-10205,3	4597,382		3,705229	-10108,7	4623,634		
		PAN+R.dlm				PAN			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	3,922873	-9724,09	3464,503	-6255,45	3,886239	-9633,28	7158,582	-2480,06	
35	3,840429	-9839,02	3580,703		3,863596	-9898,38	7398,682		
45	3,762727	-9952,79	3696,903		3,828324	-10126,3	7638,782		
55	3,692522	-10074,1	3813,103		3,796063	-10356,6	7878,882		

Nikel(II) iyonlarının PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve PAN adsorbentleri için adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23'e göre

hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22' den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21' den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23'e göre $\ln K_c$ 'nin $-1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği şekil 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.6' da görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozitlerin nikel(II) metal iyonlarının 25^0 - 55^0C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontanous) olduğunu işaret etmektedir (Aksu, 2002). Çizelge 5.6'da K_c değerlerine bakıldığında ise artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla adsorplanan nikel(II) iyon miktarının azaldığını göstermektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile nikel(II) iyonu arasında yapısal bir değişimin olabileceğini ve katı/çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın artışı işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

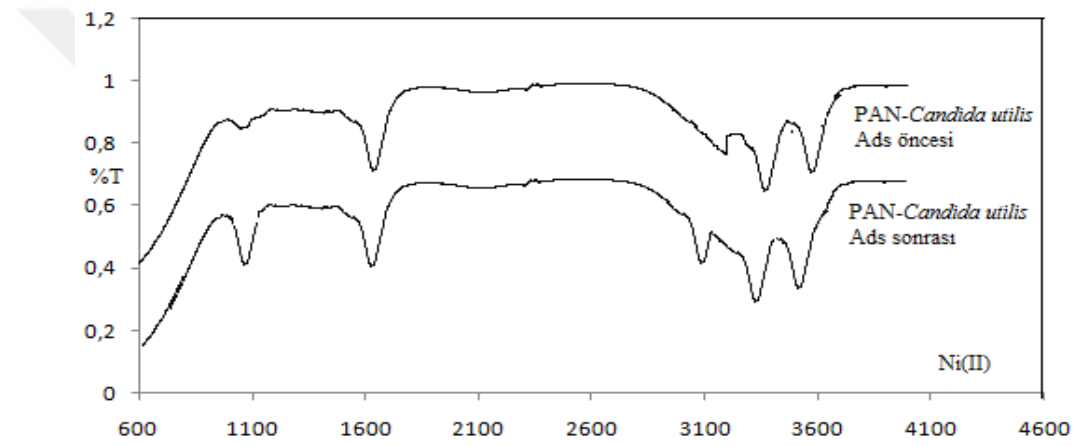
5.1.2.8 PAN ve PAN- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu



Şekil 5.20 Adsorpsiyon öncesi- adsorpsiyon sonrası PAN

Ni(II) iyonlarının PAN ve PAN-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.20 ve şekil 5.21'de sunulmuştur. PAN biyokompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası için şekil 5.20'de

FTIR spektrumunu göstermektedir. PAN'ın FTIR spektrumunda, CH_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{H}$ bağlarını gösteren pikler mevcuttur. Absorpsiyon piki $3353\text{-}3716\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise CH , CH_2 ve CH_3 moleküllerindeki $\text{C}-\text{H}$ bağları varlığında görülür. Bir diğer pik $2748\text{-}3076\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Bu pik de poliakrilonitril zincirindeki nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarını göstermektedir. $2748\text{-}3076\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikinde $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının $\text{C}=\text{N}$ bağına dönüşmesi ile büyük bir düşüş görülmektedir. Bu değişiklikler $\text{N}-\text{H}$ ve $=\text{N}-\text{H}$ moleküllerindeki nitrojen atomu form kombinasyonundan ve nikel(II) iyonları ile $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ bağındaki oksijen atomu ile yeni bir oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak adsorpsiyondan sonra PAN için ise CH_3 , CH_2 , CH yüksek aralıklarla pikler verildiği görülmektedir. Bu durum PAN ile nikel(II) iyonları arasında etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bajaj, 1993).



Şekil 5.21 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-PAN kompoziti

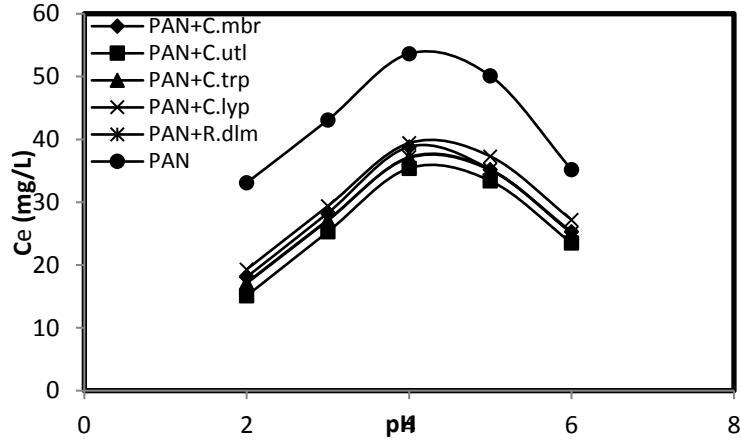
Şekil 5.21' deki adsorpsiyon sonrasındaki *Candida utilis*-PAN kompoziti için FTIR spektrumuna bakıldığında PAN için görülen pik aralığının adsorpsiyondan sonra *Candida utilis*-PAN kompozitine göre pik aralıklarının daha yüksek ve geniş aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra *Candida utilis*-PAN kompoziti için $3103.00\text{ cm}^{-1}\text{-}3600.26\text{ cm}^{-1}$, $1551.24\text{ cm}^{-1}\text{-}1601.53\text{ cm}^{-1}$, piklerinin adsorpsiyondan sonra *Candida utilis*-PAN kompozitinin PAN adsorbentine göre artışının ve yüksekliğinin adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun nikel(II) iyonları ile daha iyi etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bajaj, 1993). Sonuç olarak, yeni PAN-*Candida utilis* kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında, PAN için şekil 5.20' deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki görülen pik aralığının *Candida*

utilis-PAN kompozitine göre pik aralıklarından daha düşük aralıklarda pikler verdiği görülmektedir.

5.1.3 Asitorange74 (boyar madde) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.3.1 pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

Şekil 5.22'de Asitorange74 boyar maddesinin PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* 'a adsorpsiyonunda 100 mg/L 'lik başlangıç asitorange74 maddesinin konsantrasyonu, 10-240 dk temas süresi, 25⁰ C'de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. Başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

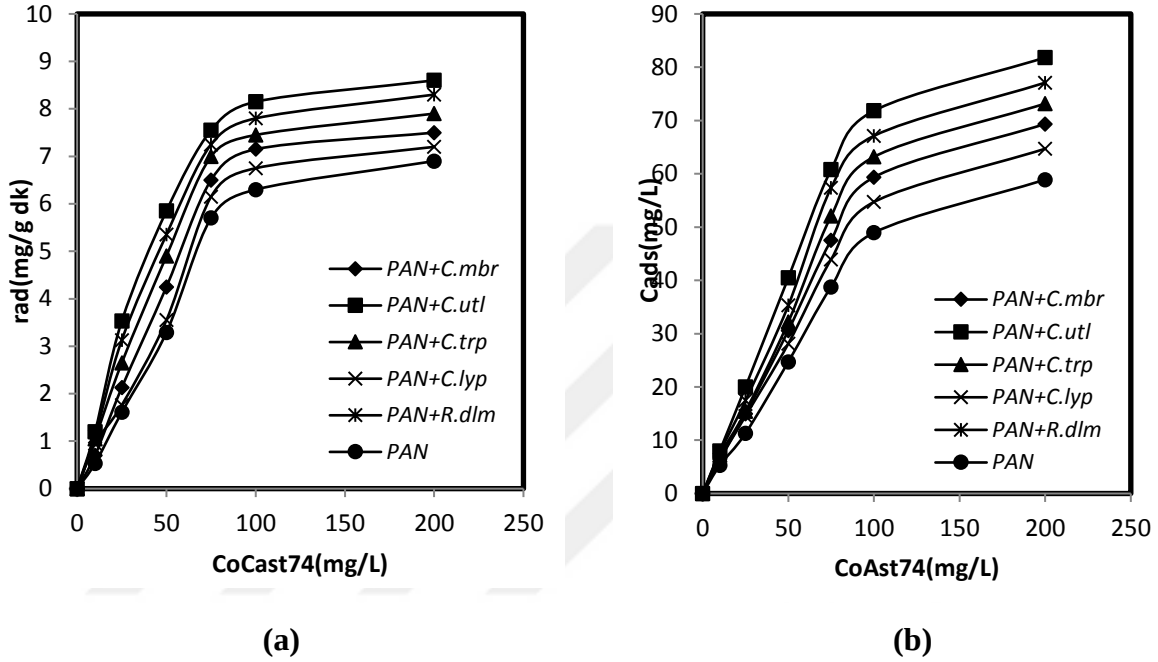


Şekil 5.22 PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*), *Rhizopus delemar* kompozitler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan asitorange74 iyonlarının adsorpsiyonunda pH'nın adsorpsiyona etkisi (C_0 :100mg/L, T:25⁰C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Mayalar ve mantarlar asidik pH'a sahip ağır metal kirliliği içeren ortamlarda üreyebilirler. Bu nedenle ortam pH'nın ayarlanması deneysel çalışmaların yürütülmesinde önemli rol oynar. Çünkü boyar madde çözeltisinin pH'ı kompozit yüzeyindeki fonksiyonel grupların durumuyla ilgilidir. Bu nedenle her bir kompozit için farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle pH farklı kompozit malzeler için adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Tewari vd., 2005).

5.1.3.2 Başlangıç Asitorange74 (boyar madde) Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.19'dan pH 4,0 değerinde başlangıç (asitorange74) boyar maddenin adsorpsiyon hızı etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç asitorange74 derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden (100 mg/L) sonra sabit artış olduğu görülmüştür.



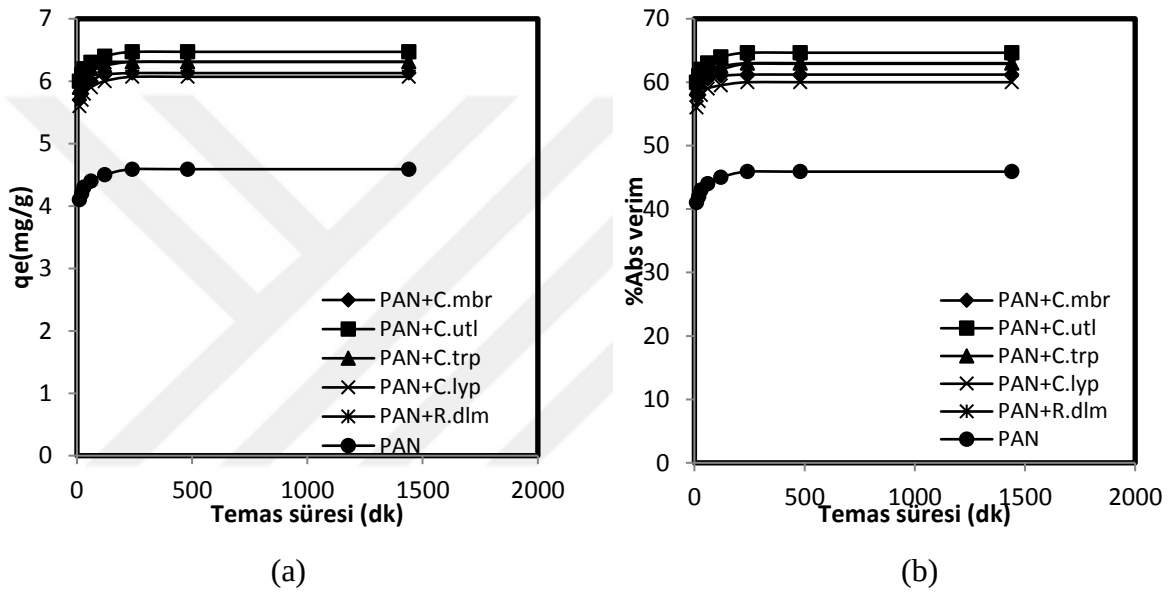
Şekil 5.23 PAN ve kompozitler için pH 4’de başlangıç asitorange74 boyar maddesi derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dk).

PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler sadece PAN ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının PAN polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsorplama hız ve miktarı PAN-*Candidautiliskopmoziti* için olduğu görülmüştür. Şekil 5.23’den pH 4,0 değerinde asitorange74 derişimin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, asitorange74 derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında artışı gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 100 mg/L’den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. (Aksu 2001). Musale ve arkadaşları

(1998), PAN/Kitosan immobilize çalışmalarında (boyar madde) 10 mg/L-100 mg/L aralığında derişim miktarını artırarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

5.1.3.3 Asitorange74 için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Asitorange74 boyar maddesinin adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütölmüştür. Şekil 5.24-a'da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.24-b'de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir. Şekil 5.24-a'da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görölmektedir.

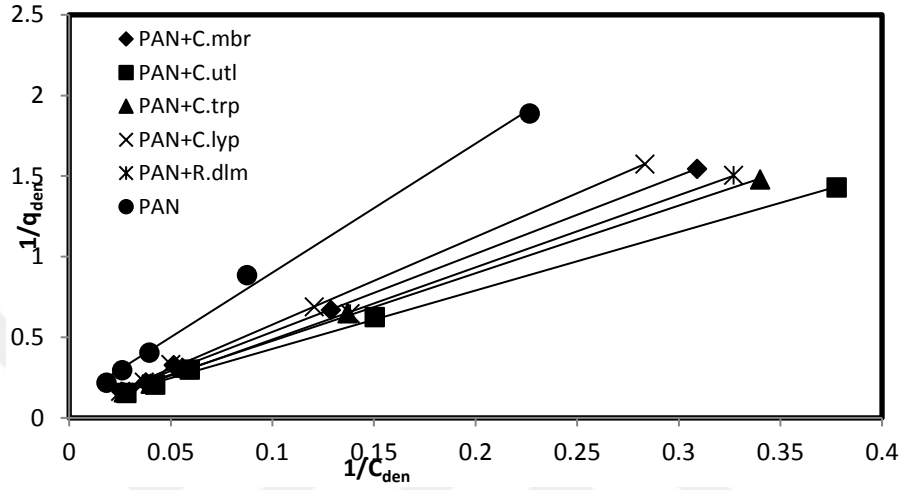


Şekil 5.24 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi
(T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dk)

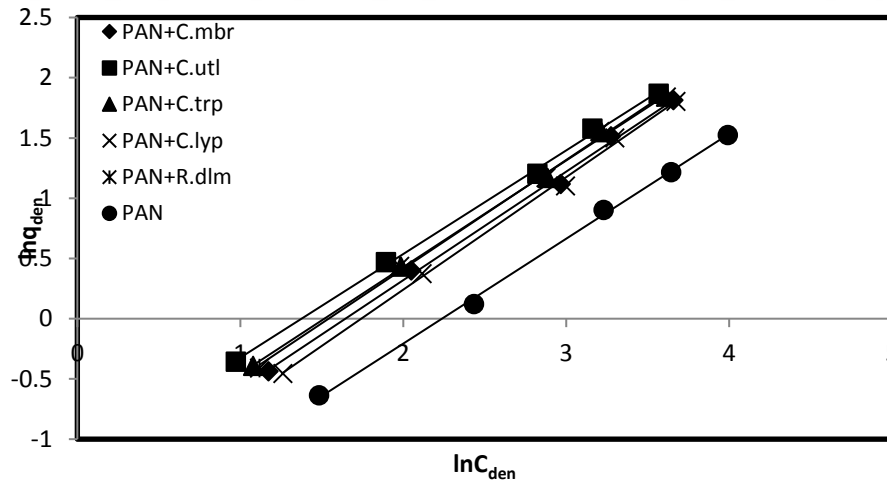
Boyars madde adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiğii birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen,2002). Boyars madde temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar*, PAN adsorbentler için adsorpsiyon verimi sırasıyla %62, %64.65, %63, %60, %62.9, %45.9 olup, 10-240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş, adsorpsiyon devam

etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır.

5.1.3.4 Asitorange74 boyarmaddesi için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması



Şekil 5.25 PAN ve Kompozitler ile asitorange74 iyonları için pH4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25⁰C).



Şekil 5.26 PAN ve kompozitler ile asitorange74 iyonları için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25⁰C).

Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin şekil 5.25 ve şekil 5.26'nın doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0'de elde edilen adsorpsiyon izotermi, çizelge 5.7' de ise bu izotermiye yararlanılarak aynı pH' larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida*

membranaefaciens, PAN-*Candida tropicalis*, PAN *Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* adsorbentleri için asitorange74 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izoterm denklemlerinden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.7’de sunulmuştur. Q^0 (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup diğer bir değişle maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. K_f (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).

Çizelge 5.7 Asitorange74 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

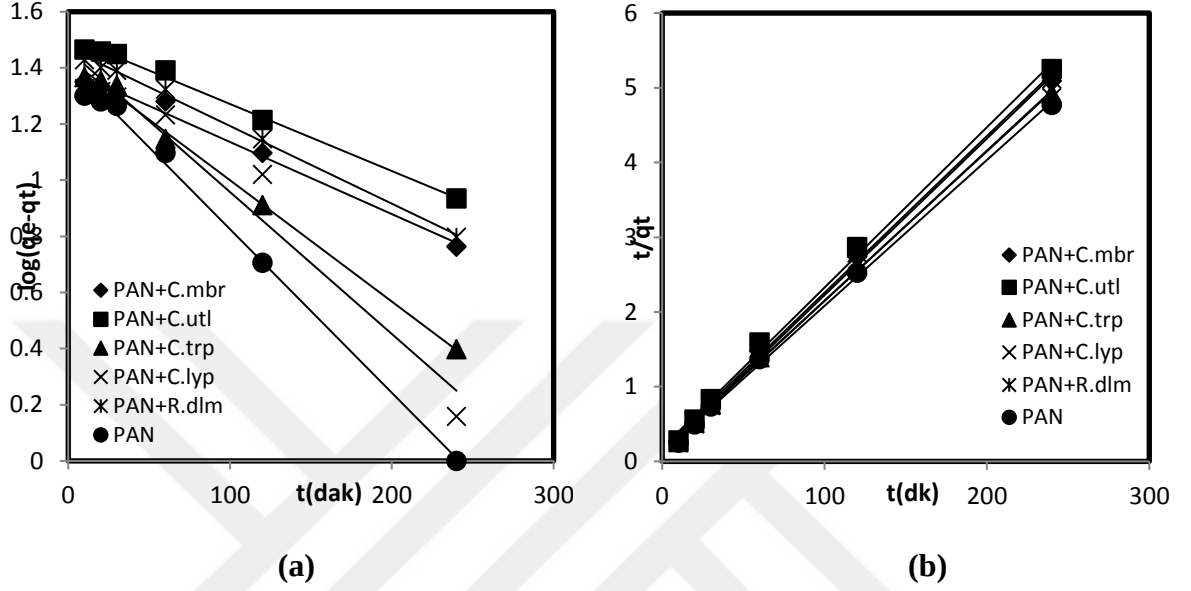
Asitorange74 T:25°C	Q(mg/g)	Langmuir		Freundlich		
		b(L/mg)	R ²	K_f (L/g)	n	R ²
PAN+C.mbr	20,408	0,0101	0,999	0,227	1,111	0,997
PAN+C.utl	15,384	0,0179	0,999	0,306	1,162	0,998
PAN+C.trp	17,241	0,0138	0,999	0,261	1,131	0,998
PAN+C.lyp	28,571	0,0064	0,999	0,196	1,070	0,997
PAN+R.dlm	25,641	0,0087	0,998	0,248	1,107	0,999
PAN	10	0,0124	0,995	0,142	1,049	0,998

Çizelge 5.7’de görüldüğü gibi kompozit malzemelerin hepsi asitorange74 adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Langmuir izotermine uyum olduğunu göstermiştir. Sadece PANvePAN-*Rhizopus delemar* ise Freundlich izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Q^0 (mg/g) değerleri, yüzeyde adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı maksimum adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür. b değeri ise (L/mg), adsorpsiyon ile adsorbent arasındaki bağın kuvvetliliği en yüksek PAN-*Candida lipolytica* kompoziti için görülmüştür. Hesaplanan değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.

5.1.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği

PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler asitotange 74 için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı

ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t' 'ye karşı $\log(q_e - qt)$ grafiği (şekil 5.27-a) ve t' 'ye karşı t/qt grafiği (şekil 5.27-b) çizilerek elde edilen veriler çizelge 5.8' de sunulmuştur. Bu grafiklerin değerlendirilmesiyle elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) sunulmuş (çizelge 5.8) ve adsorpsiyon kinetik modele uygunluğu her bir kompozit için araştırılmıştır.



Şekil 5.27 PAN ve kompozit malzememin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği (pH 4.0, T:250C, temas süresi 10-240dk, X:1g).

Çizelge 5.8 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri

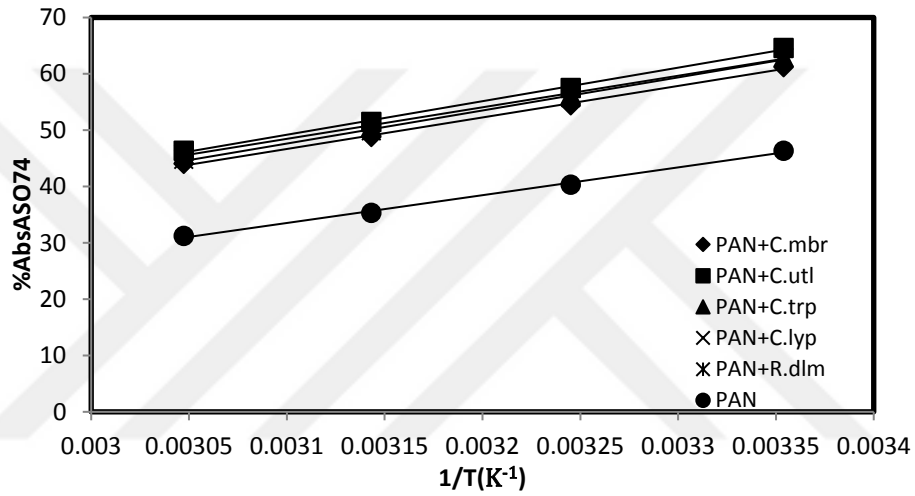
CoAstO74100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
	q_e (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2	
PAN+C.mbr	24,66	0,0046	0,989	6,21	0,0034	0,998	6,13
PAN+C.utl	26,54	0,0046	0,994	7,61	0,0024	0,997	6,47
PAN+C.trp	26,97	0,0092	0,996	6,5	0,0029	0,999	6,31
PAN+C.lyp	27,74	0,0115	0,951	7,5	0,0026	0,997	6,07
PAN+R.dlm	29,44	0,0046	0,996	7,31	0,0027	0,997	6,31
PAN	25,52	0,0115	0,966	6,63	0,0027	0,998	5,59

Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri asitorange74 boyar maddesinin adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde PAN ve PAN+C.mbr, PAN+C.utl, PAN+C.trp, PAN+C.lyp, PAN+R.dlm kompozit malzemenin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks

oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

5.1.3.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan asitorange74 iyonlarının optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde X:1g olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.28’de farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir.

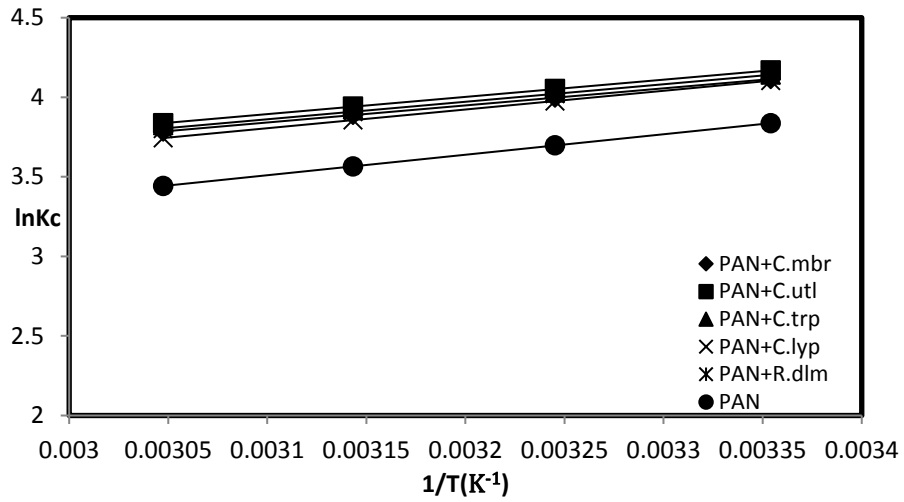


Şekil 5.28 PAN ve PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için asitorange74 boyar maddesinin % adsorpsiyonun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.

Asitorange74 boyar maddesi için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 25° C de yüksek adsorbent gözlemlendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.1.3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Boyar madde (asitorange74) için, PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve PAN adsorbentlerinin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23’e göre hesaplandı.



Şekil 5.29. PAN ve Kompozitler için asitorange74 iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

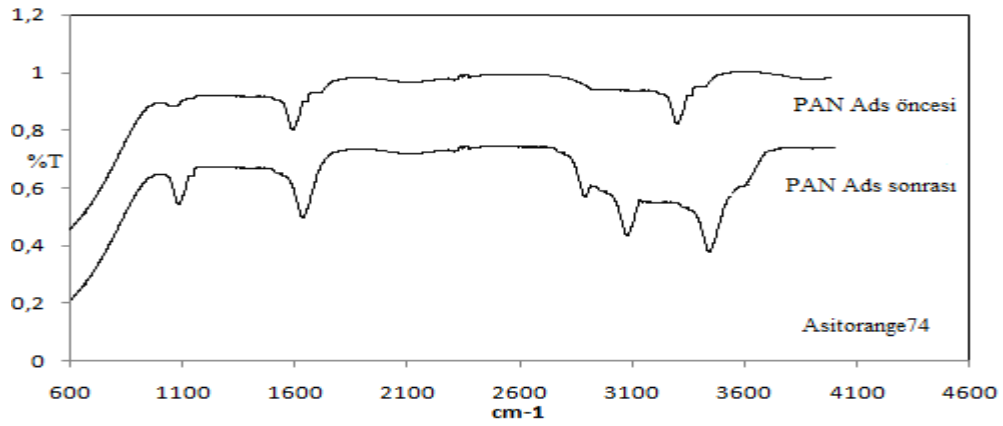
Çizelge 5.9 PAN ve PAN-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için Asitorange74 boyar madde için termodinamik denge değerleri.

Asitorange74		PAN+C.mbr			PAN+C.utl			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,113987	-10197,8	1273,101	-8920,92	4,168161	-10332,1	1332,731	-8995,74
35	3,996827	-10239,7	1315,801		4,052427	-10382,2	1377,431	
45	3,888459	-10285,4	1358,501		3,941232	-10425	1422,131	
55	3,784564	-10325,2	1401,201		3,836489	-10466,9	1466,831	
		PAN+C.trp			PAN+C.lyp			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,14227	-10267,9	1633,862	-8629,93	4,104177	-10173,5	393,558	-9777,26
35	4,030727	-10326,6	1688,662		3,975981	-10186,3	406,758	
45	3,924996	-10382	1743,462		3,856517	-10200,9	419,958	
55	3,823722	-10432	1798,262		3,743417	-10212,9	433,158	
		PAN+R.dlm			PAN			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,140434	-10263,4	1111,205	-9145,4	3,836421	-9509,79	-1194,69	-10700,1
35	4,022335	-10305,1	1148,475		3,698012	-9474,16	-1234,76	
45	3,909845	-10341,9	1185,745		3,565704	-9431,64	-1274,83	
55	3,80295	-10375,4	1223,015		3,441808	-9390,07	-1314,9	

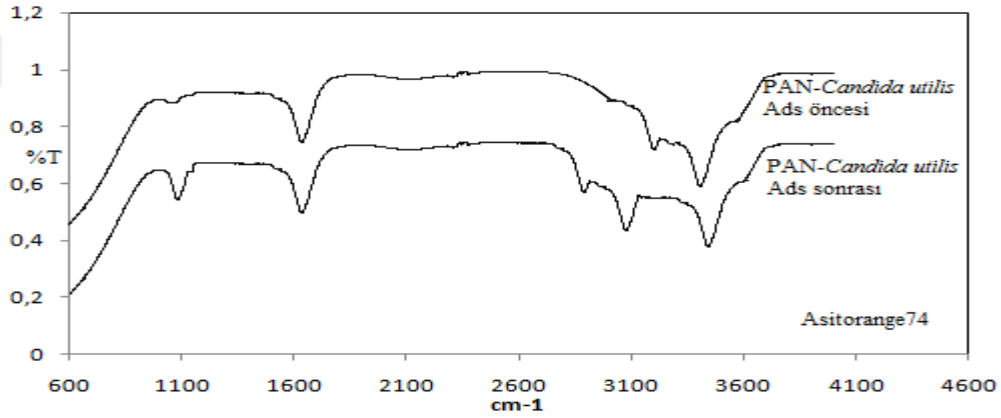
Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22' den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21' den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23'e göre $\ln K_c$ 'nin $-1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği şekil 5.29'da verilmiştir. Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozit malzemenin asitorange74 boyar madesinin 25^0 - 55^0 C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin kompozit malzememnin hepsinde negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spantenous) olduğunu işaret etmektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise, sadece PAN hariç, yapay polimer PAN ile oluşturulan kompozit malzemelerde ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorpbent ile boyar maddesi arasında yapısal bir değişimin olabileceğini işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

5.1.3.8 PAN ve PAN-Candida utilis 'ın Yapısal Karakterizasyonu

Boyar maddesi (ASO74) için, PAN ve PAN-Candida utilis'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.30-şekil 5.31'de sunulmuştur. PAN biyokompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası için şekil 5.30'da FTIR spektrumunu göstermektedir. PAN'ın FTIR spektrumunda, CH_2 , $C\equiv N$, $C=O$, $C-O$ ve $C-H$ bağlarını gösteren pikler mevcuttur. Adsorpsiyon piki $3553-3116\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise CH , CH_2 ve CH_3 moleküllerindeki $C-H$ bağları varlığında görülür. Bir diğer pik $3148-3076\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Bu pik de poliakrilonitril zincirindeki nitril ($C\equiv N$) gruplarını göstermektedir. 2712 cm^{-1} aralığında $C-O$ arasındaki bağ nedeniyle olup 1662 cm^{-1} aralığındaki pikler gerilim titreşimlerin kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyondan sonra PAN kompozitinde CH_2 bağlarından dolayı $355-33116\text{ cm}^{-1}$ pik aralığında düşüş görülmektedir. Bu durum bağların zayıfladığını ve bağlar arasındabazı yer değiştirmelerin olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda 1662 cm^{-1} aralığındaki piklerin düşmesi de bundan kaynaklanmaktadır. $3148-3076\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikinde $C\equiv N$ bağının $C=N$ bağına dönüşmesi ile büyük bir düşüş görülmektedir. Bu değişiklikler $N-H$ ve $=N-H$ moleküllerindeki nitrojen atomu form kombinasyonundan ve asitorange74 iyonları ile $O=C-N$ bağındaki oksijen atomu ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.30 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası PAN



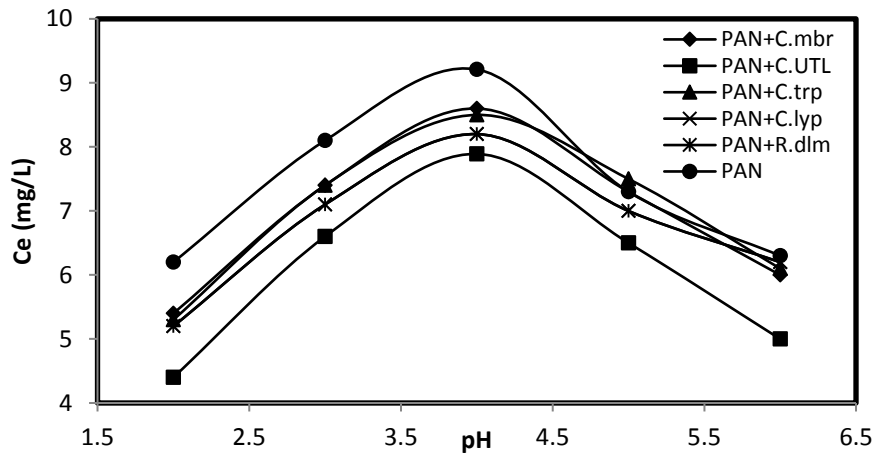
Şekil 5.31. Adsorpsiyon öncesi -adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-PAN kompoziti

Sonuç olarak adsorpsiyondan sonra PAN için ise CH_3 , CH_2 , CH yüksek aralıklarla pikler verildiği görülmektedir. Bu durum PAN ile boyar maddesi arasında etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bajaj, 1993). Şekil 5.31’ deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-PAN kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında 3460 cm^{-1} pikinin hidroksil ($-\text{OH}$) bağı, 3109 cm^{-1} pikinin karboksil gruplarındaki C-O bağı, 2815.99 cm^{-1} pikinin aminler ve amidlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. PAN için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-PAN kompozitine göre azaldığı ve yeni kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece PAN için görülen pik aralıklarından daha yüksek ve geniş aralıklarda $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ pikler verdiği görülmektedir. Bu durum ise adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun boyar madde (Asitorange74) ile daha iyi etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bajaj, 1993).

5.1.4 Tetrasiklin (ilaç) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.4.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Şekil 5.32’de tetrasiklin ilaç maddesinin PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* ‘a adsorpsiyonunda 100 mg/L ‘lik başlangıç tetrasiklin derişimi, 240 dak temas süresi, 25⁰ C’de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görölmüştür.



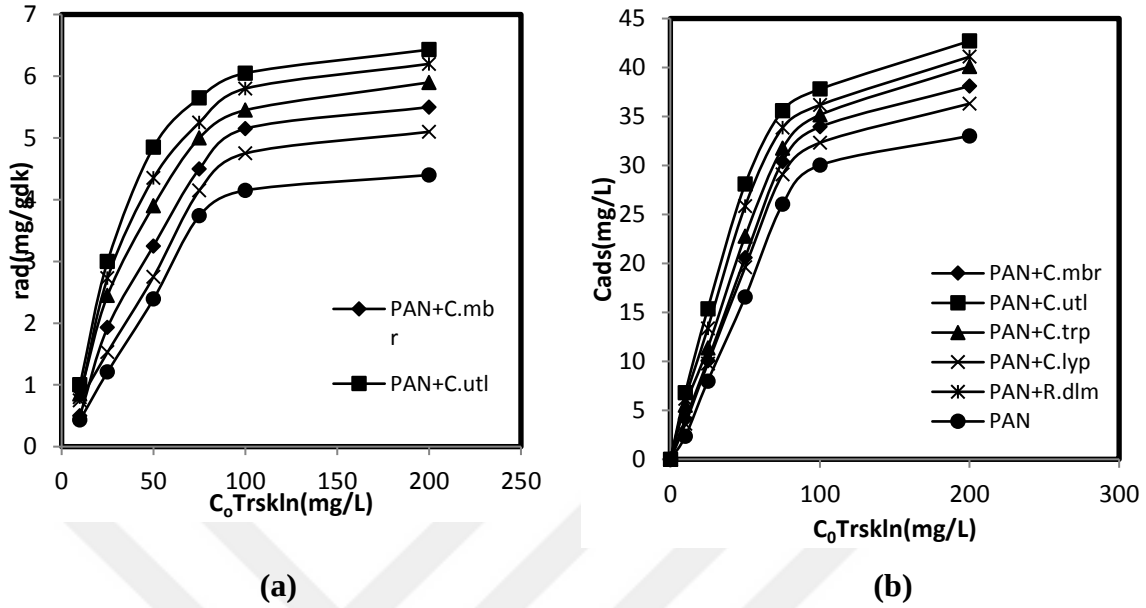
Şekil 5.32 PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candidatropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan tetrasiklin iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi (C_0 :100mg/L, T :25⁰C, X :1g, temas süresi 240)

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun pH tespiti önemli olup, düşük pH ‘da, ortamdaki H⁺ iyonu derişiminin artışına yol açarken H⁺ iyonlarının adsorpsiyonuyla kompozit malzemenin yani adsorbent yüzeyi (+) yük kazanır. Sistemin pH’ı artıkça (-) yüklü alanların sayısında artmaya başlar, (+) yüklü alanların sayısı azalmaya başlar. Bu nedenle uygun pH seçimi önemli bir parametredir (Acar ve Eren, 2006).

5.1.4.2 Başlangıç Tetrasiklinin reaksiyon hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.33’den pH 4,0 değerinde başlangıç (tetrasiklin) ilaç maddesinin adsorpsiyon hızı etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç tetrasiklin derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görölmüştür. PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler sadece PAN ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit

malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının PAN polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsorplama hız ve miktarı PAN-*Candida utilis* için görülmüştür.

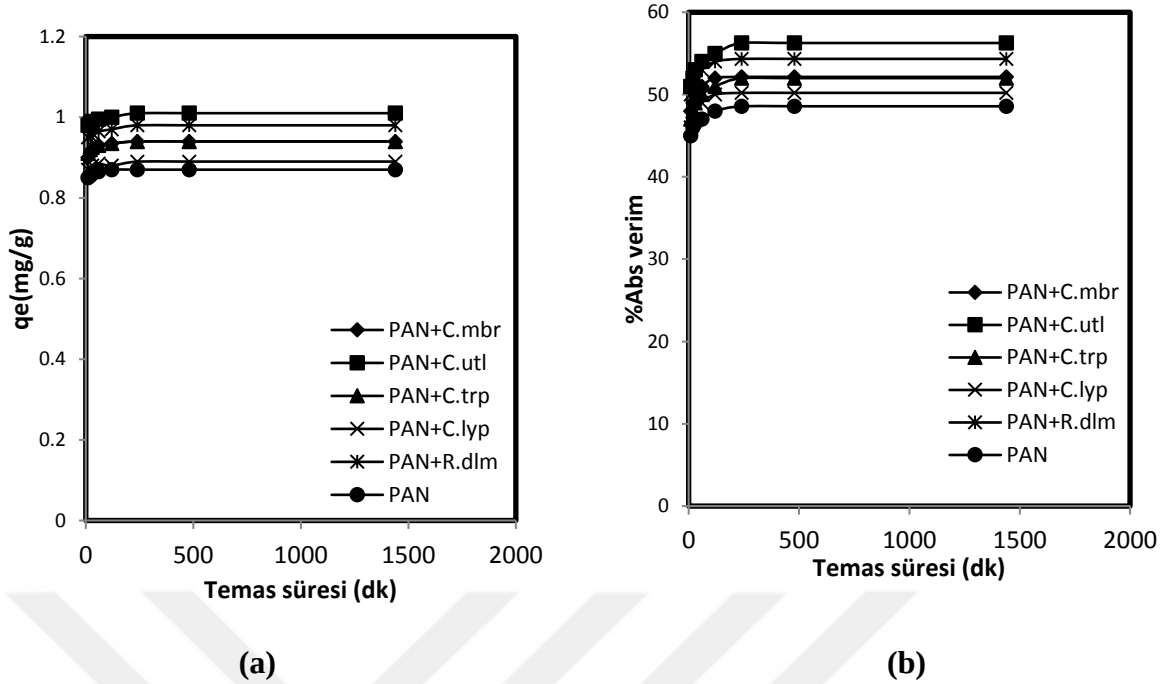


Şekil 5.33 PAN ve kompozit malzeme için pH 4’de başlangıç tetrasiklin derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 5.33’ den pH 4,0 değerinde tetrasiklin derişimin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, tetrasiklin derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında artışı gözlenmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır (Aksu 2001).

5.1.4.3 Tetrasiklin için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

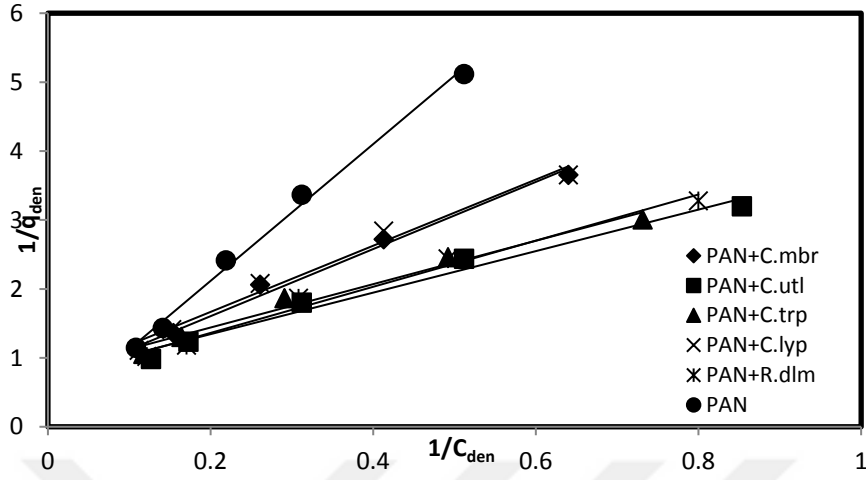
Tetrasiklin maddesi için, adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.34-a’da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.34-b’de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir. Şekil 5.34-a’da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir.



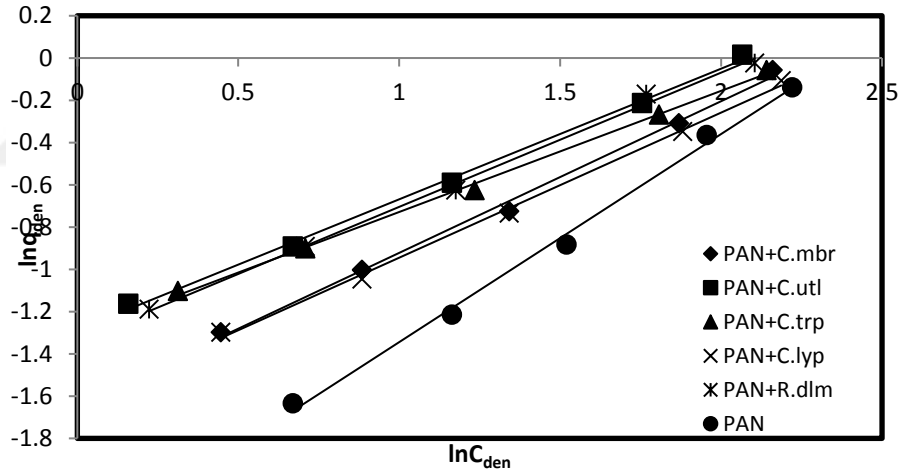
Şekil 5.34 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi

Tetrasiklin ilaç maddesinin adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmi şolabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002). Tetrasiklin temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar*, PAN adsorbentler için adsorpsiyon verimi sırasıyla %52.15, %56.27, % 52, %50.21, %54.34, %48.58 olup 240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş, adsorpsiyon devam etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen q_e değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır.

5.1.4.4 Tetrasiklin için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması



Şekil 5.35 PAN ve Kompozitler ile tetrasiklin için pH 4,0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)



Şekil 5.36 PAN ve kompozitler ile tetrasiklin için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)

Şekil 5.35 ve şekil 5.36' da PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozitler ile yapılan tetrasiklin adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izoterm denklemlerinden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.10'da sunulmuştur. Q^0 (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir

tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup diğer bir değişle maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. K_f (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).

Çizelge 5.10'da PAN ve PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Rhizopus delemar* tetrasiklin adsorpsiyonunda çalışma pH'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 4,0 değerinde adsorbentin absorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.10. Tetrasiklin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

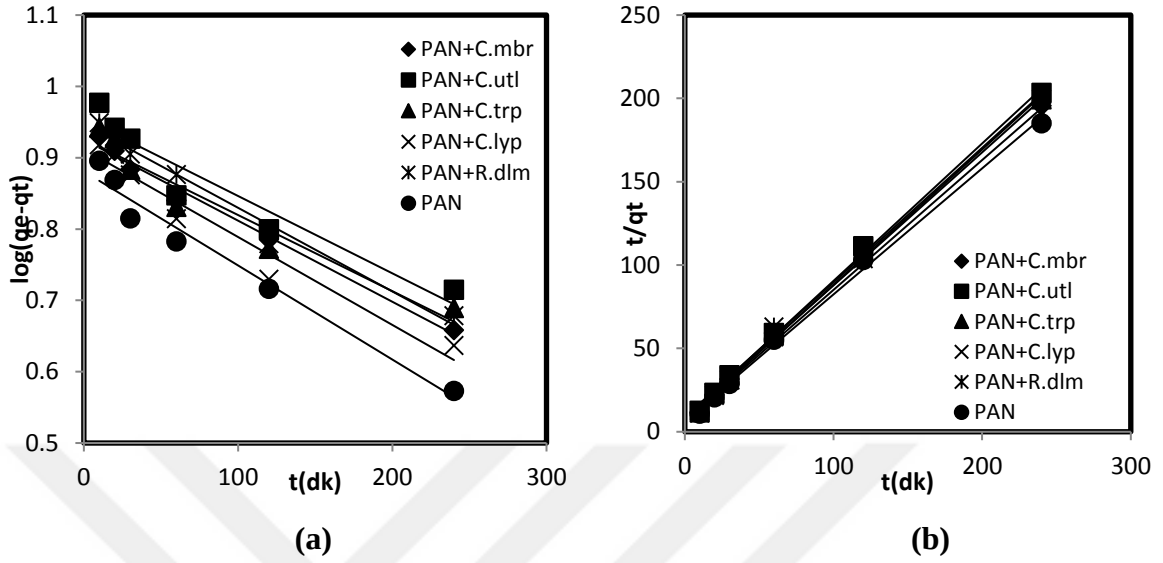
Tetrasiklin T:25°C	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
PAN+C.mbr	1,587	0,129	0,986	0,194	1,394	0,995
PAN+C.utl	1,349	0,246	0,986	0,276	1,618	0,995
PAN+C.trp	1,234	0,257	0,978	0,272	1,745	0,997
PAN+C.lyp	1,416	0,147	0,983	0,195	1,457	0,997
PAN+R.dlm	1,445	0,206	0,985	0,262	1,574	0,997
PAN	7,757	0,044	0,994	0,097	1,131	0,995

Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi çizelge 5.10'de görüldüğü gibi kompozit malzemelerin hepsi tetrasiklin adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Freundlich izotermine uyum olduğunu göstermiştir. K_f (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda adsorpsiyon işleminin en yüksek kapasite PAN-*Candida utilis* için olduğu görülmüştür.

5.1.4.5 Adsorpsiyonun Kinetiği

PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler tetrasiklin için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği (şekil 5.37-a) ve t 'ye karşı t/q_t grafiği (şekil 5.37-b) çizilerek elde

edilen veriler çizelge 5.11 de sunulmuştur. Bu grafiklerin değerlendirilmesiyle elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) sunulmuş (çizelge 5.11) ve adsorpsiyon kinetik modele uygunluğu her bir kompozit için araştırılmıştır.



Şekil 5.37 PAN ve Kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği (b) yalancı ikinci dereceden kinetiği

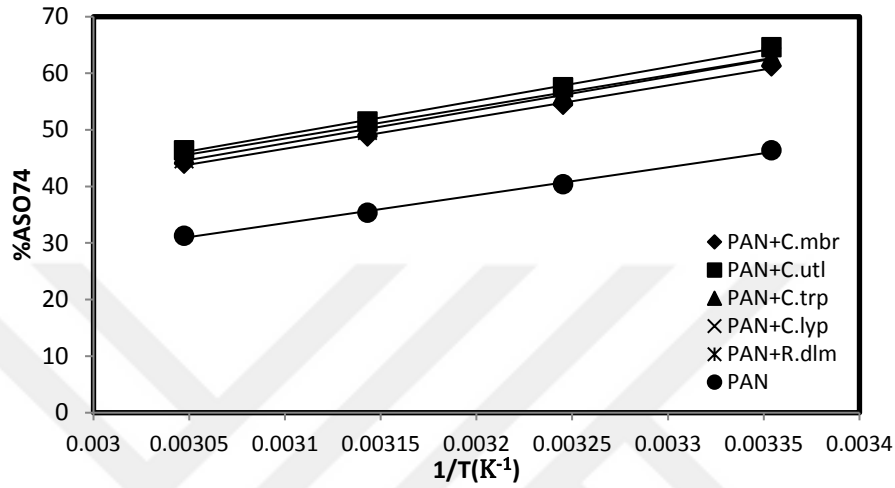
Çizelge 5.11 Birinci ve İkinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları (k_1 ve k_2), q_e değerleri

CoTrskln 100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
	q_e (mg/g)	k_1 (dak-1)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2	
PAN+C.mbr	8,41	0,0023	0,986	1,253	0,0801	0,996	0,94
PAN+C.utl	8,99	0,0023	0,918	1,123	0,0843	0,998	1,01
PAN+C.trp	8,43	0,0023	0,929	1,233	0,0931	0,998	0,94
PAN+C.lyp	8,16	0,0023	0,954	1,283	0,0841	0,998	0,89
PAN+R.dlm	8,85	0,0023	0,978	1,239	0,0733	0,996	0,97
PAN	7,58	0,0023	0,968	1,322	0,0841	0,998	0,87

Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri tetrasiklin maddesinin adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde PAN ve PAN+C.mbr, PAN+C.utl, PAN+C.trp, PAN+C.lyp, PAN+R.dlm kompozit malzemenin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

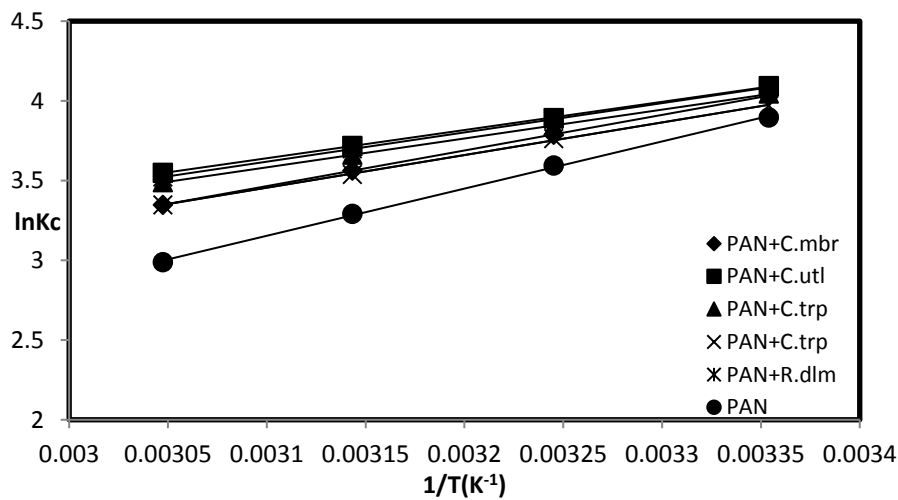
5.1.4.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan tetrasiklinin optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde X:1g olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.38'de farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir.



Şekil 5.38 PAN ve PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için tetrasiklin maddesinin % adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.

5.1.4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 5.39. PAN ve kompozit malzeme için tetrasiklin iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

Tetrasiklin için, PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve PAN adsorbentlerinin adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23'e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22' den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21' den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23'e göre $\ln K_c$ 'nin $-1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği şekil 5.39'da verilmiştir.

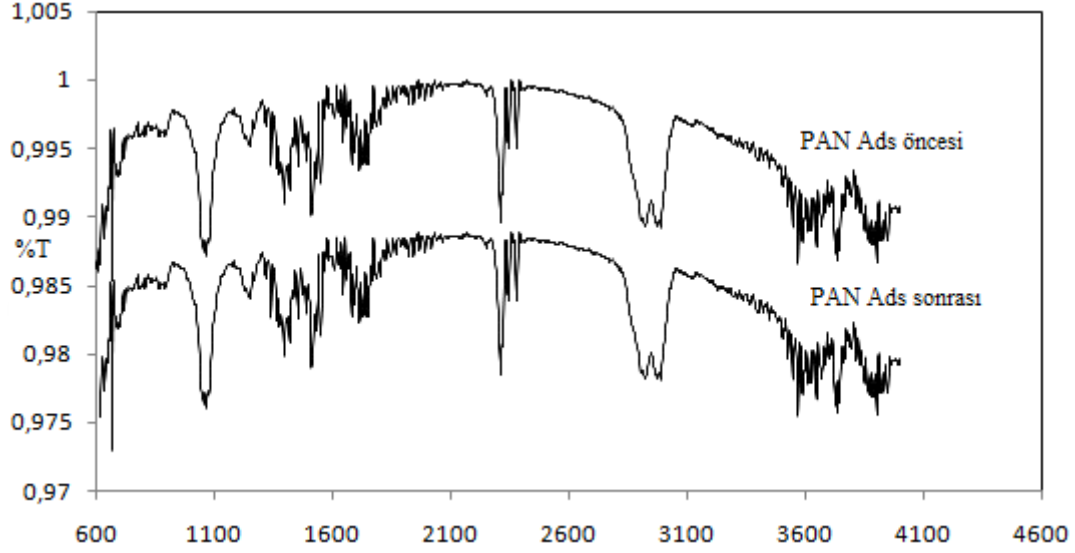
Çizelge 5.12 PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için Tetrasiklin maddesi için termodinamik denge değerleri.

Tetrasiklin		PAN+C.mbr			PAN+C.utl			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,03363	-9998,64	-8562,87	-18556,9	4,092907	-10145,6	-4570,64	-14790,6
35	3,787595	-9703,66	-8850,07		3,891955	-9971,03	-4723,94	
45	3,562999	-9424,49	-9137,27		3,716629	-9830,85	-4877,24	
55	3,348088	-9134,38	-9424,47		3,548847	-9682,1	-5030,54	
		PAN+C.trp			PAN+C.lyp			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,045554	-10028,2	-5020,85	-15031,7	3,970617	-9842,44	-7155,6	-17010,4
35	3,841136	-9840,83	-5189,25		3,762278	-9638,8	-7395,6	
45	3,66163	-9685,37	-5357,65		3,538307	-9359,17	-7635,6	
55	3,489166	-9519,28	-5526,05		3,348088	-9134,38	-7875,6	
		PAN+R.dlm			PAN			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,085686	-10127,7	-5134,14	-15256,2	3,894631	-9654,09	-14916,4	-24592,8
35	3,882906	-9947,85	-5306,34		3,595224	-9210,82	-15416,7	
45	3,699575	-9785,74	-5478,54		3,291447	-8706,2	-15917	
55	3,521531	-9607,58	-5650,74		2,987074	-8149,45	-16417,3	

Çizelge 5.12' de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozitlerin tetrasiklin iyonlarının 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontan) olduğunu işaret etmektedir (Aksu,2002). Kc değerlerine bakıldığında ise artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla adsorplanan tetrasiklin miktarının azaldığını göstermektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart

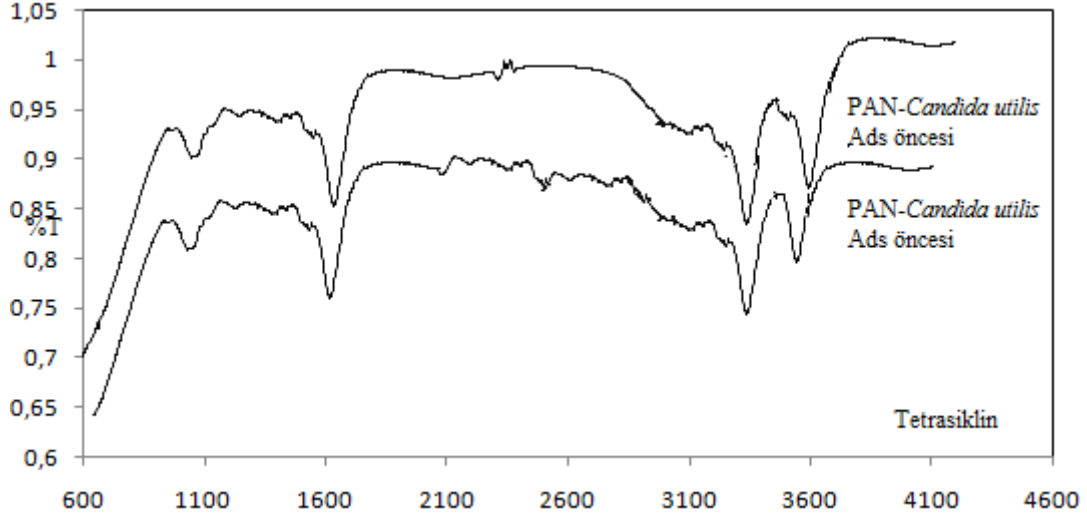
entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile tetrasiklin iyonu arasında yapısal bir değişimin olabileceğini ve katı/çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın artışı işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

5.1.4.8 PAN ve PAN- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu



Şekil 5.40 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası PAN

Tetrasiklin maddesinin PAN ve PAN-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.40 ve şekil 5.41'de sunulmuştur. PAN biyokompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası için şekil 5.40'da FTIR spektrumunu göstermektedir. PAN'ın FTIR spektrumunda, CH_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{H}$ bağlarını gösteren pikler mevcuttur. Adsorpsiyon piki 2953-3116 cm^{-1} aralığında ise CH , CH_2 ve CH_3 moleküllerindeki $\text{C}-\text{H}$ bağları varlığında görülür. Bir diğer pik 2448-2476 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Bu pik de poliakrilonitril zincirindeki nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarını göstermektedir.



Şekil 5.41 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-PAN kompoziti

Sonuç olarak, yeni PAN-*Candida utilis* kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında, PAN için şekil 5.40’ daki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki görülen pik aralığının *Candida utilis*-PAN kompozitine göre pik aralıklarından daha düşük aralıklarda pikler verdiği görülmektedir.

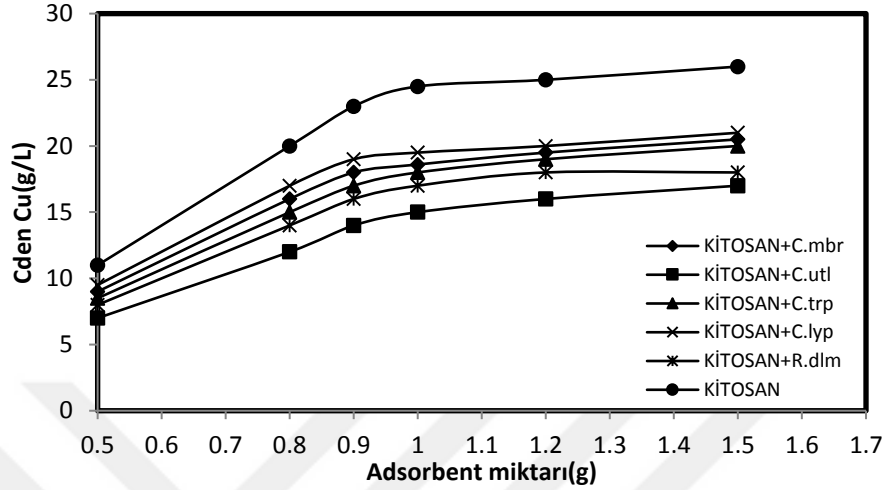
5.2 Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* Çalışmaları

5.2.1 Tek Bileşen bakır(II) İçeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1.1 Adsorbent Dozajı Belirlenmesi

Yapılan adsorpsiyon deneyleri için optimum adsorbent miktarını belirlemek için 100 mg/L bakır(II) çözeltisine 0.5 g, 0.8 g, 0.9 g, 1.0 g, 1.2 g, 1.5 g adsorbentleri eklenmiştir. Sistemde belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem dengeye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon değerindeki adsorbent miktarı 0.1 g olarak belirlenmiştir ve deneysel çalışmalara 1.0 g adsorbent kullanarak devam edilmiştir. Aşağıdaki şekil 5.42’de kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için adsorbent miktarı-adsorplanmadan kalan madde miktarı grafiği verilmiştir. Şekil 5.42’ de görüldüğü gibi oluşturulan her bir kompozit malzemede bakır(II) iyonları adsorbent miktarı 1.0 g olarak gözlenmiştir (Maral vd 2015).

Adsorbent dozajının artırılması adsorpsiyonu çok fazla etkilemediğinden ve literatür araştırmasında Musale ve arkadaşları 1998 yılında yaptıkları çalışmada hazırladıkları PAN/Kitosan için adsorbent miktarını 1.0 g olarak belirlemişlerdir.

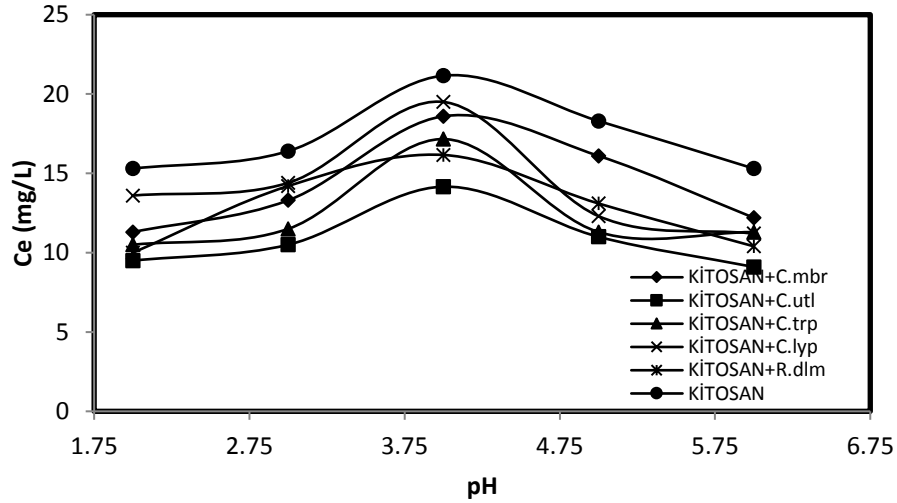


Şekil 5.42 Kitosan ve kompozitler ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği (C₀:100mg/L Cu(II), T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Bu nedenle adsorbent dozajı arttıkça adsorplanan iyon miktarında artış beklenmektedir. Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanı değeridir ve artan yüzeyde alan değeri ile sulu çözeltilerdeki iyon giderim miktarı artış gösterir fakat bu artış orantılı değildir. Dolayısıyla bu durum gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim sağlanmaktadır (Gürbüz,2006).

5.2.1.2 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Ortam pH'ı ağır metal iyonlarının kompozit malzemeye adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Şekil 5.43 bakır(II) iyonlarının kitosan ve Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* 'a adsorpsiyonunda 100 mg/L 'lık başlangıç bakır(II) metal iyonu konsantrasyonu, 240 dk temas süresi, 25° C'de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. Başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hızı değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.



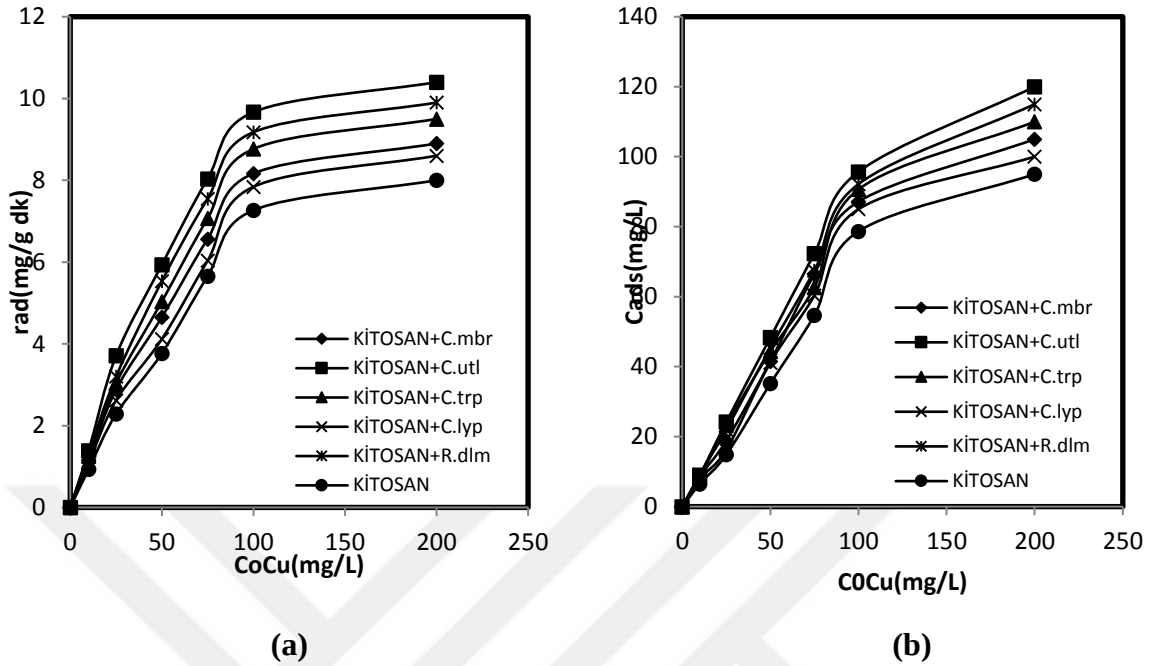
Şekil 5.43 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan bakır(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH'nın adsorpsiyona etkisi (C_0 :100mg/L, T :25°C, X :1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Mayalar ve mantarlar asidik pH'a sahip ağır metal kirliliği içeren ortamlarda üreyebilirler. Bu nedenle ortam pH'nın ayarlanması deneysel çalışmaların yürütülmesinde önemli rol oynar. Çünkü bakır(II) çözeltisinin pH'ı kompozit yüzeyindeki fonksiyonel grupların durumuyla ilgilidir. Bu nedenle her bir kompozit için farklı sonuçlar vermektedir. Düşük pH'larda, H^+ iyonunun hareketliliği bakır(II) iyonuna oranla fazladır. Buda bakır(II)'nin adsorpsiyonunu azaltır. Eğer çözelti pH'ı artarsa ortamda H^+ iyonunun daha az olacağından bakır(II) iyonu katı yüzeye daha çok adsorplanacaktır. Bu nedenle pH farklı kompozit malzeler için adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Tewari vd. 2005).

5.2.1.3 Başlangıç bakır(II)iyon Derişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.44'de pH 4,0 değerinde başlangıç bakır(II) iyon derişimin adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi incelendiğinde, başlangıç bakır(II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Kitosan ve Kompozitler için pH 4'de başlangıç bakır(II) iyon derişiminin Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitler sadece kitosan ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozitlerin adsorplama miktarı ve hızının kitosan polimerine kıyasla daha yüksek

olduğu, en yüksek adsoplama hız ve miktarı Kitosan-*Candida utilis* malzeme için olduğu görülmüştür.

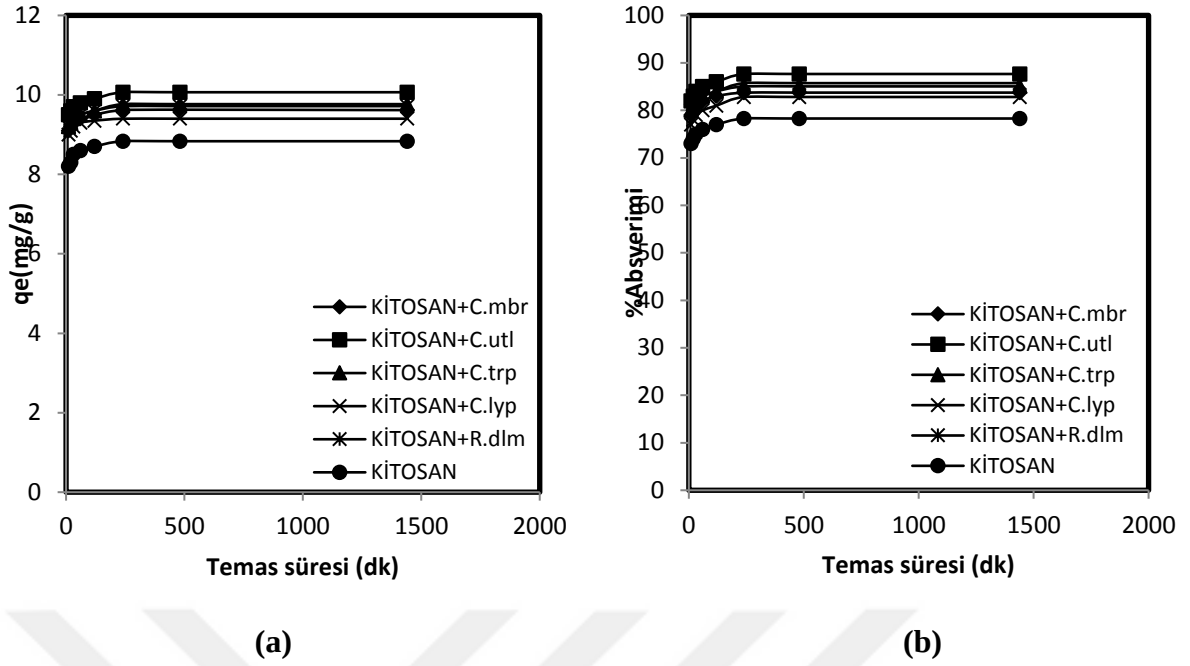


Şekil 5.44 Kitosan ve Kompozitler için pH 4’de başlangıç bakır(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi

Şekil 5.44’den pH 4,0 değerinde başlangıç bakır(II) iyon derişimin adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır(II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarıda arttığı gözlenmiştir. Başlangıç derişimi 100 ppm’den sonra adsorplanan madde miktarında sabit miktarda artma görülmüştür. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. (Aksu 2001). Genç ve arkadaşları (2002), PHEMA ile kitosanı immobilize çalışmalarında ağır metallerin sulu çözeltiilerden Cd(II), Pb(II), Hg(II), uzaklaştırılması 10 mg/L-100 mg/L aralığında derişim miktarını artırarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

5.2.1.4 Bakır(II) iyonu İçin Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.45-a’da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.45-b’de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir.

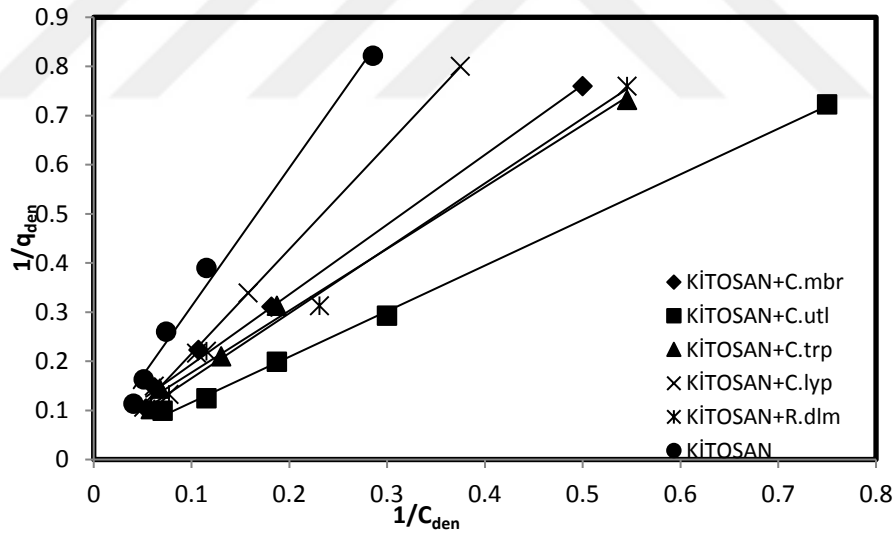


Şekil 5.45 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi
(C_0 :10-100mg/L, T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm)

Şekil 5.45-a’da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002). Bakır(II) iyonları temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan -*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar*, Kitosan adsorbentler için adsorpsiyon verimi sırasıyla % 83.74, %87.66, %85.05, %82.81, %85.73, %78.28 olup, 10-240 dk’da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş, adsorpsiyon devam etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk’dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır.

5.2.1.5 Bakır(II)iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

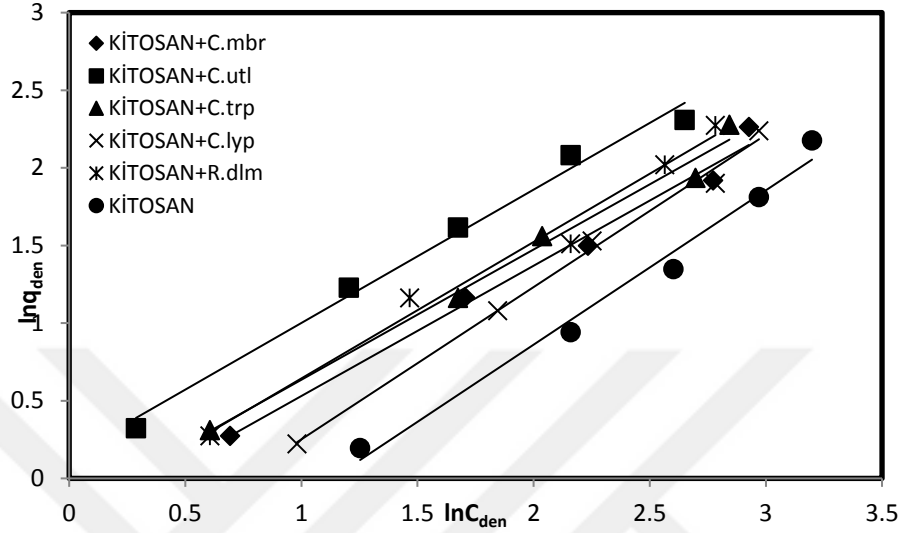
Şekil 5.46 ve şekil 5.47’den, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0 da elde edilen adsorpsiyon izotermi, çizelge 5.13’de ise bu izotermiye yararlanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Çizelge 5.13’de kitosan ve Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* bakır(II) adsorpsiyonunda çalışma pH’ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 4,0 değerinde adsorbentin absorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir. Şekil 5.46 ve şekil 5.47’ de kitosan ve Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* adsorbentler ile yapılan bakır(II) adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.13’de sunulmuştur.



Şekil 5.46 Kitosan ve kompozitlerin bakır(II) iyonları için pH4.0’da Langmuir izotermi doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi(C₀:10-100mg/L, X:1g, T:240dk)

Çizelge 5.13’de görüldüğü gibi kitosan ve kompozit malzemelerin hepsi bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Langmuir izotermine uyumlu olduğunu görülmüştür. Q⁰ (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup maksimum adsorpsiyon kapasitesini en yüksek Kitosan-*Candida utilis* için göstermektedir. b değeri ise (L/mg)

langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağı kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. Kf (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).



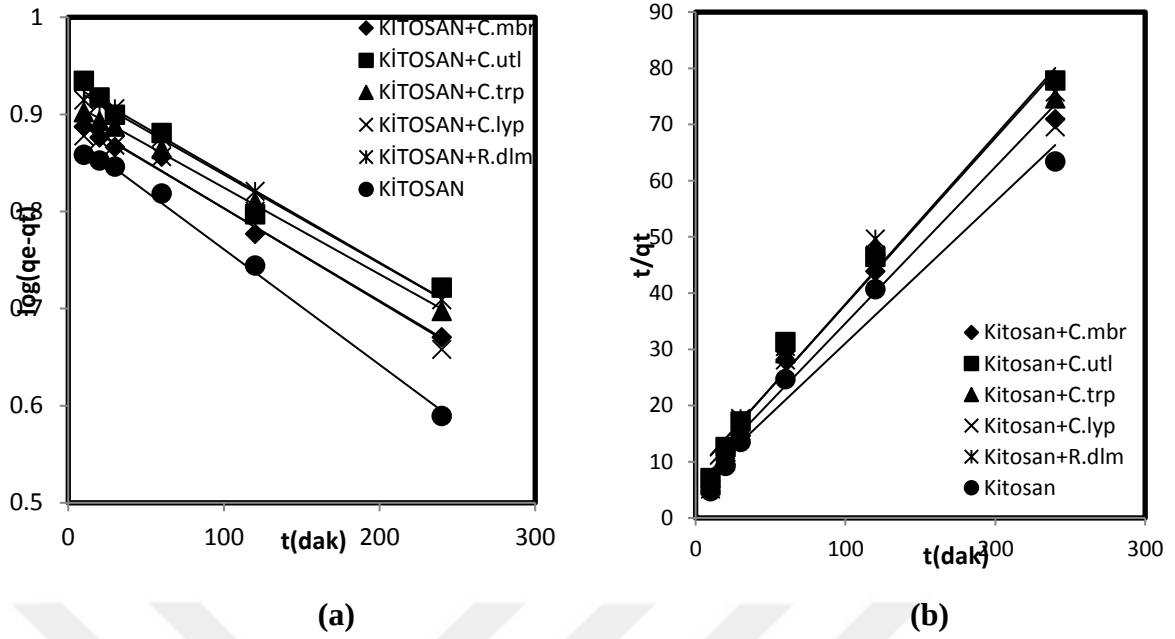
Şekil 5.47 Kitosan ve kompozitler ile bakır(II) iyonları için pH 4,0 ‘da Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi(C₀:10-100 mg/L,X:1g, t:240 dk)

Çizelge 5.13 Bakır(II) için Langmuir ve Freundlich izoterm modeli sabitleri

Cu(II) T:25 ⁰ C	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	Kf(L/g)	n	R ²
Kitosan+C.mbr	26,62	0,051	0,996	0,73	1,191	0,987
Kitosan+C.utl	43,47	0,023	0,999	1,152	1,165	0,988
Kitosan+C.trp	29,61	0,051	0,995	0,816	1,192	0,987
Kitosan+C.lyp	30,31	0,032	0,993	0,482	1,019	0,992
Kitosan+R.dlm	31,25	0,033	0,998	0,791	1,138	0,984
Kitosan	14,48	0,069	0,990	0,324	1,006	0,983

5.2.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzemenin bakır(II) metal iyonu için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik grafiği şekil 5.48-a ve yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği şekil 5.48-b’de verilmiştir.



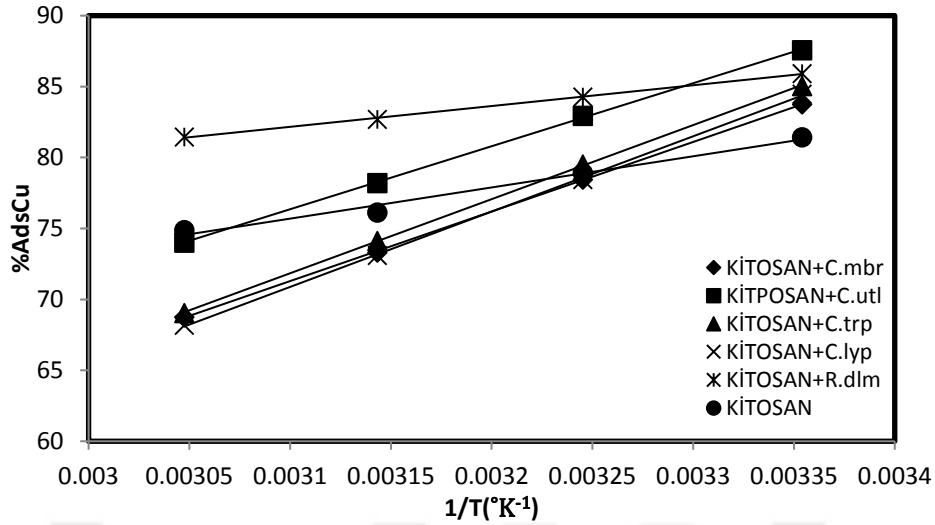
Şekil 5.48. Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği
(b) yalancı ikinci dereceden kinetiği

Çizelge 5.14 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik model sabitleri

CoCu 100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{g/mg.dak})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$
KİTOSAN+C.mbr	7,9	0,0025	0,991	3,571	0,0122	0,979	9,61
KİTOSAN+C.utl	8,55	0,0024	0,973	3,444	0,0111	0,964	10,06
KİTOSAN+C.trp	8,18	0,0023	0,998	3,389	0,0119	0,997	9,76
KİTOSAN+C.lyp	7,92	0,0022	0,978	3,597	0,0113	0,965	9,4
KİTOSAN+R.dlm	8,49	0,0021	0,998	3,378	0,0106	0,972	9,71
KİTOSAN	7,56	0,0022	0,994	3,984	0,0106	0,976	8,83

Çizelge 5.14’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri bakır(II) metal iyonun adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde kitosan ve kompozitlerin yalancı birinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

5.2.1.7 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

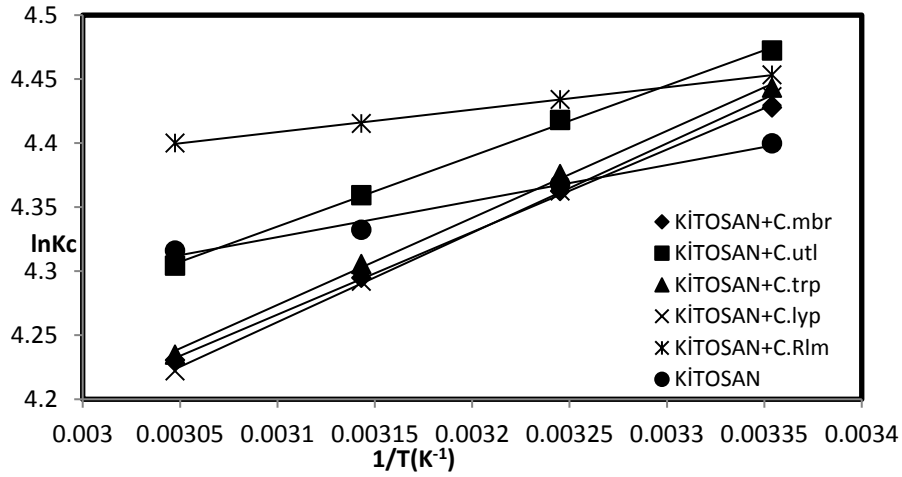


Şekil 5.49 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için bakır(II) iyonlarının % adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi

Bakır(II) iyonları için maksimum adsorpsiyonun gözleendiği 25⁰ C’de yüksek adsorbent gözleendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.2.1.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*), *Rhizopus delemar* ve kitosan adsorbentlerinin bakır(II) iyonları için termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23’e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22’ den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21’den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23’e göre $\ln K_c$ ’nin $-1/T$ ‘ye göre çizilen grafiğinden eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ ’ye karşı $1/T$ ‘nin çizilen grafiği şekil 5.50’de verilmiştir



Şekil 5.50 Kitosan ve kompozitler için bakır(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (C₀:100mg/L, T:25°C, X:1g, temas süresi 240 dk, KH:150rpm).

Çizelge 5.15 Kitosan ve Kitosan-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için bakır(II) iyonları için termodinamik denge değerleri.

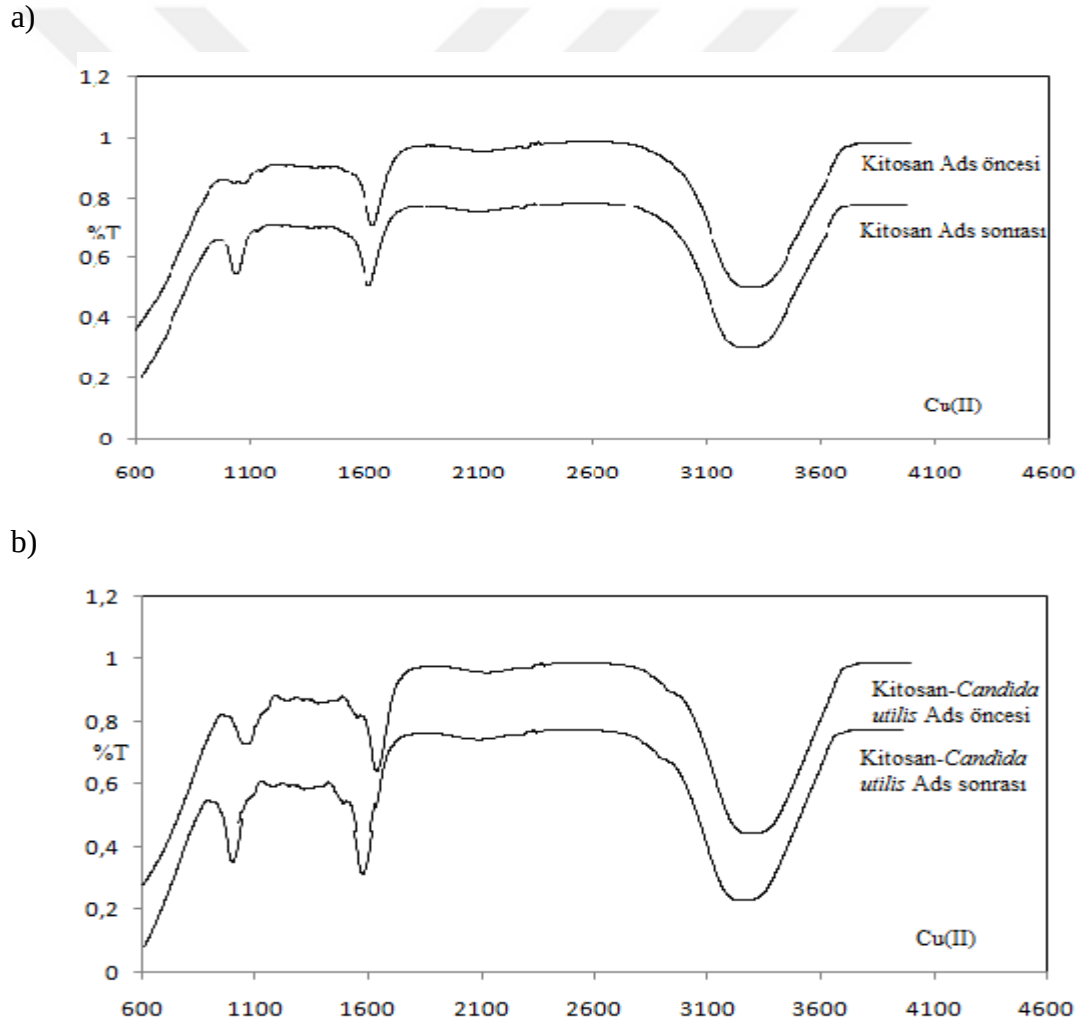
Cu		KİTOSAN+C.mbr			KİTOSAN+C.utl			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,427771	-10975,6	5611,183	-5360	4,472474	-11086,5	6505,633	-4587
35	4,362551	-11176,7	5799,383		4,418047	-11318,9	6723,833	
45	4,294749	-11360	5987,583		4,359384	-11531	6942,033	
55	4,230609	-11542,1	6175,783		4,304262	-11743,1	7160,233	
	KİTOSAN+C.trp				KİTOSAN+C.lyp			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,443249	-11014	5357,756	-5664	4,436399	-10997	5190,792	-5808
35	4,37583	-11210,7	5537,456		4,362551	-11176,7	5364,892	
45	4,305654	-11388,9	5717,156		4,291972	-11352,7	5538,992	
55	4,234847	-11553,7	5896,856		4,222081	-11518,8	5713,092	
	KİTOSAN+R.dlm				KİTOSAN			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,453436	-11039,3	9582,541	-1454	4,399778	-10906,3	8571,813	-2329
35	4,434138	-11360,1	9903,941		4,368083	-11190,8	8859,313	
45	4,415262	-11678,8	10225,34		4,332303	-11459,4	9146,813	
55	4,40011	-12004,6	10546,74		4,316027	-11775,2	9434,313	

Çizelge 5.15’ de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozitlerin bakır(II) metal iyonlarının 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontan) olduğunu işaret etmektedir (Aksu, 2002). Kc değerlerine bakıldığında ise artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla adsorplanan

bakır(II) iyon miktarının azaldığını göstermektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile bakır(II) iyonu arasında yapısal bir değişimin olabileceğini ve katı/çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın artışı işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

5.2.1.9 Kitosan ve Kitosan- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu

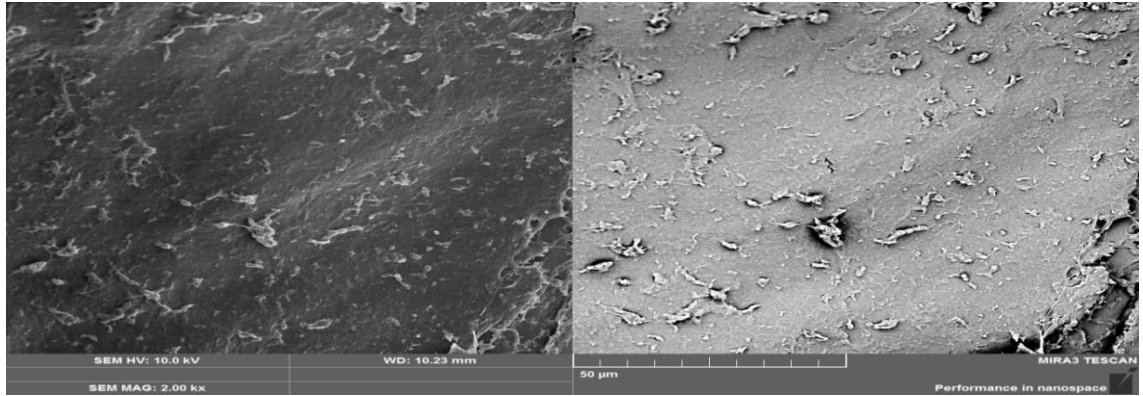
Bakır(II) iyonlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.51 ve SEM görüntüleri şekil 5.52'de sunulmuştur.



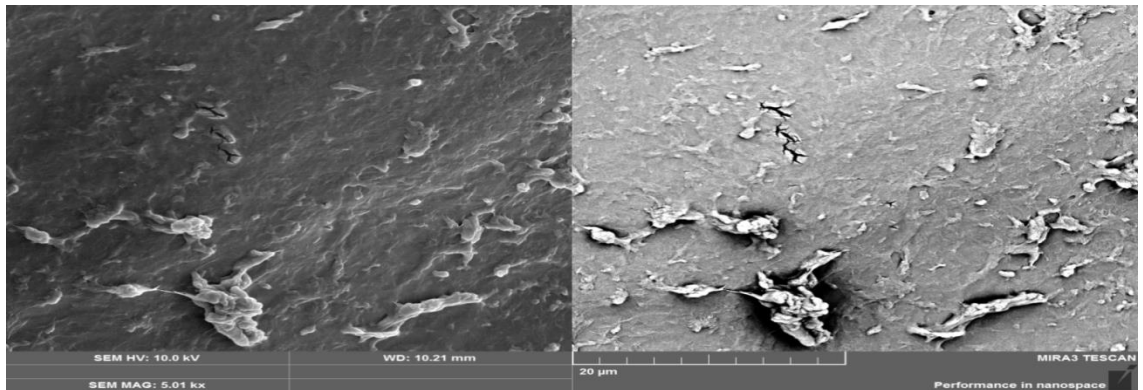
Şekil 5.51 -(a) Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası kitosan (b) Adsorpsiyon öncesi- adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-kitosan kompoziti

Şekil 5.51-(a)'da adsorpsiyon öncesi ve sonrası kitosan için FT-IR spektrumunu göstermektedir. Kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3132-3655 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan $-\text{OH}$ grubuna, 1690-1788 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine aittir. Kitosan adsorpsiyon öncesindeki pik aralığının adsorpsiyondan sonraki pik aralığı daha düşük ve daha geniş verdiği görülmektedir. Ayrıca kitosanın karakteristik piki olan CH_2 1100 cm^{-1} için adsorpsiyondan sonra daha belirgin görülmüştür. Şekil 5.51-(b)'deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-Kitosan kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında 3182-3605 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan $-\text{OH}$ grubuna, 1600 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine, 1100 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise yine kitosanın karakteristik piki olan CH_2 'nin asimetric eğilme pikine aittir. Kitosan için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-Kitosan kompozitine göre azaldığı ve bu kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece kitosan için görülen pik aralıklarından daha yüksek aralıklarda ve geniş aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Bu durum ise adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun bakır(II) iyonları ile daha iyi etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çiftçi vd., 2015).

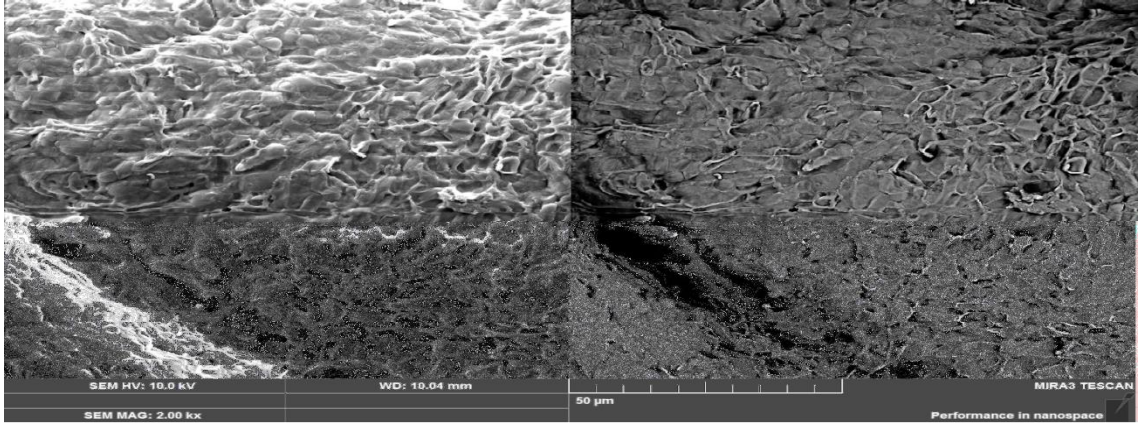
a)



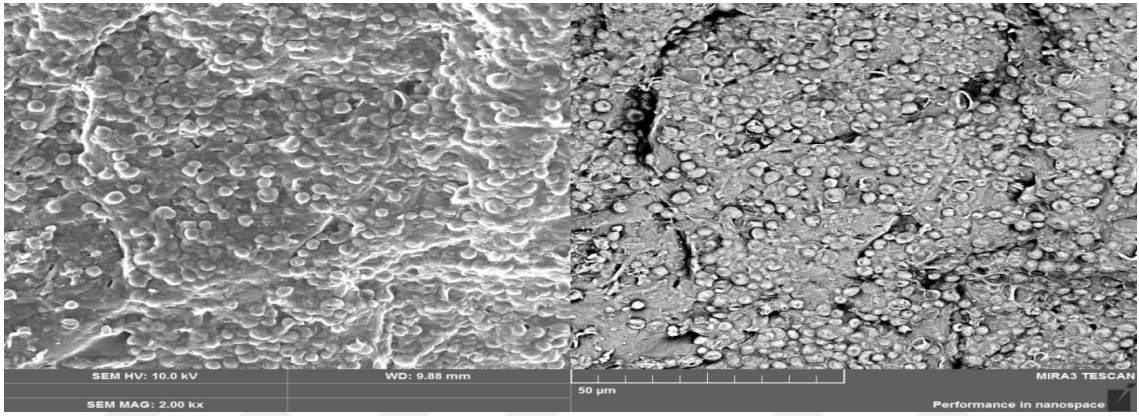
b)



c)



d)



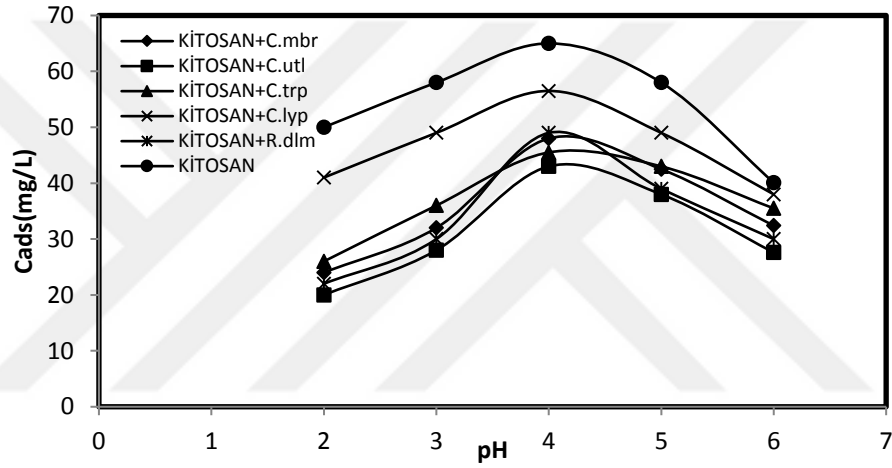
Şekil 5.52 - (a) Adsorpsiyondan önce Kitosan (b) Adsorpsiyondan sonra Kitosan (c) Adsorpsiyondan önce kitosan-*Candida utilis* kompoziti (d) Adsorpsiyondan sonra kitosan-*Candida utilis* kompoziti

Kitosan ve Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri için adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki şekil 5.52’de SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde kitosan-*Candida utilis* biyokompozitinin gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Gözenek büyüklüğü ile artan yüzey alanı sayesinde deneysel sonuçlardan da anlaşılabacağı gibi kitosan-*Candida utilis* biyokompoziti için bakır(II) adsorpsiyon değerleri daha yüksek çıkmıştır. Kitosan-*Candida utilis* kompoziti adsorpsiyon sonrasında gözeneklerinin tamamen dolduğu ve bu da bakır(II) adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon öncesi kitosan-*Candida utilis* biyokompoziti için *Candida utilis* ile kitosan arasındaki bağların koparak bu bölgelere bakır(II) adsorpsiyonun olduğu düşünülmektedir (Başibüyük ve Foster, 2003).

5.2.2 Nikel(II)İçeren Sistemlerde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.2.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Şekil 5.53’de nikel(II) iyonlarının kitosan ve Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* ‘a adsorpsiyonunda 100 mg/L ‘lik başlangıç nikel(II) metal iyonu konsantrasyonu, 240 dk temas süresi, 25⁰ C’de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi. Başlangıç pH’ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

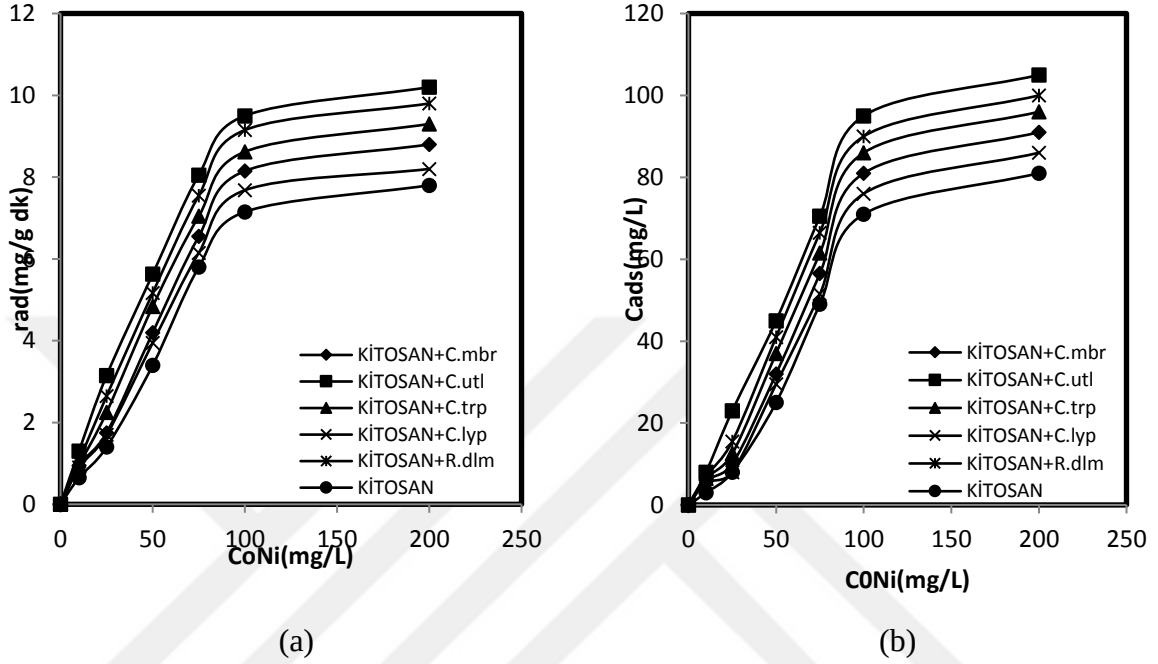


Şekil 5.53 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH ‘ının çözeltide adsorplanan derişime etkisi (C₀:100mg/L, T:25⁰C, X:1g, t:240 dak).

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun pH tespiti önemli olup, düşük pH ‘da, ortamdaki H⁺ iyonu derişiminin artışına yol açarken H⁺ iyonlarının adsorpsiyonuyla kompozit malzemenin yani adsorbent yüzeyi (+) yük kazanır. Böylece nikel(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim azalmaya başlar. Sistemin pH’ı artıkça (-) yüklü alanların sayısı da artmaya başlar, (+) yüklü alanların sayısı azalmaya başlar. Böylece nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonu artmaya başlar. Bu nedenle uygun pH seçimi önemli bir parametredir (Acar ve Eren, 2006).

5.2.2.2 Başlangıç nikel(II)iyon Derişimin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.44’de pH 4,0 değerinde başlangıç nikel(II) iyon derişimin adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi incelendiğinde, başlangıç nikel(II) derişimi artıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden (100 mg/L) sonra sabit kaldığı görülmüştür.

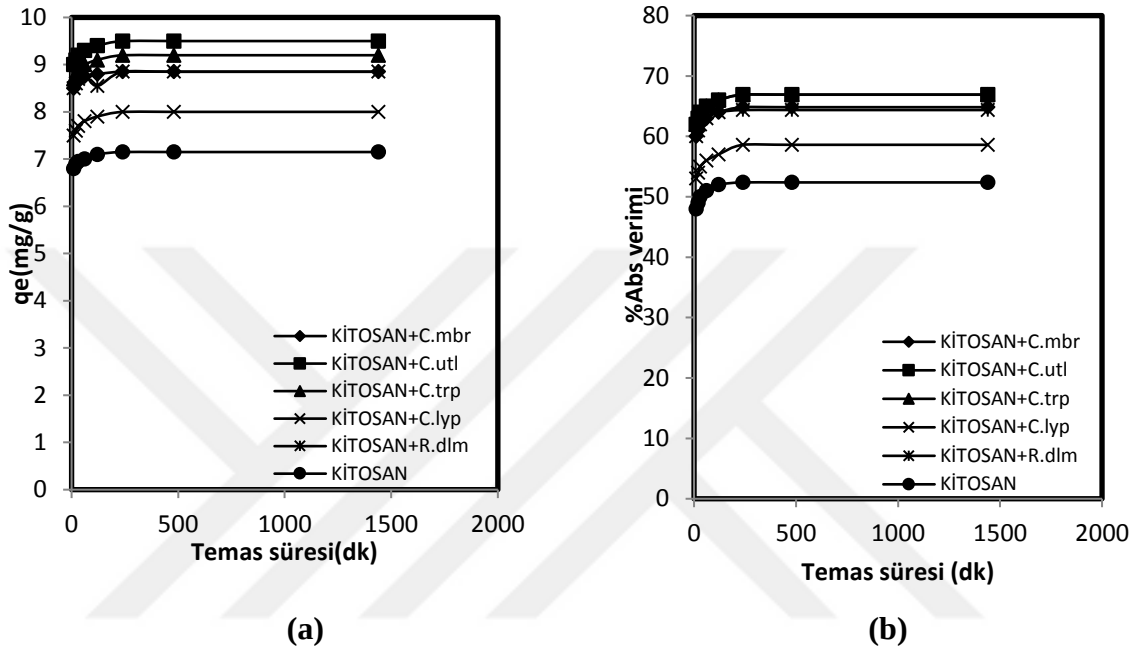


Şekil 5.54 Kitosan ve kompozitler için pH 4’de başlangıç nikel(II) iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi.

Kitosan–*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme sadece kitosan ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının kitosan polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsoplama hız ve miktarı Kitosan-*Candida utilis* malzeme için olduğu görülmüştür. Şekil 5.54’den pH4,0 değerinde başlangıç nikel(II) iyon derişimin adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel(II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarıda arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır (Aksu, 2001).

5.2.2.3 Nikel(II) iyonu için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Nikel(II) iyonlarının adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.55-a'da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.45-b'de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir. Şekil 5.55-a'da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir.



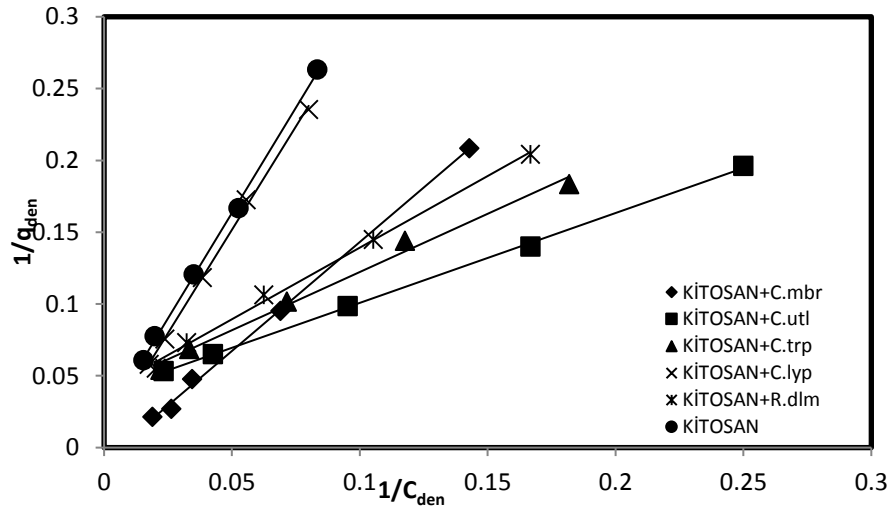
Şekil 5.55 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi

Nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002). Nikel(II) iyonları temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar*, kitosan adsorbentler için adsorpsiyon verimi %64.83, % 68.84, %66.90, %58.60, %64.36, %52.38 olup, 10-240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş, adsorpsiyon devam etmiştir.

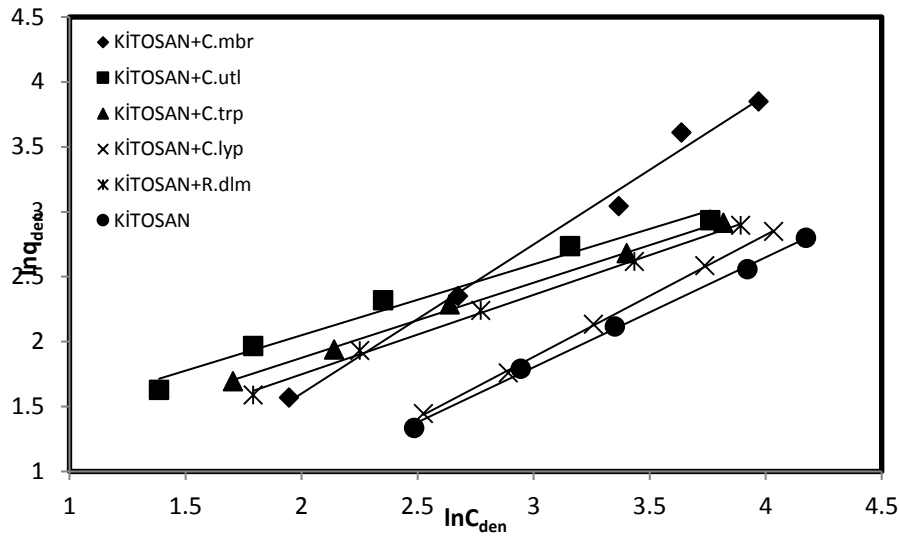
Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır.

5.2.2.4 Nikel(II) iyonu için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Şekil 5.56 ve şekil 5.57'de, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0 da elde edilen adsorpsiyon izotermi, çizelge 5.16'da ise bu izotermi kullanarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Çizelge 5.16'da kitosan ve Kitosan-(*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Rhizopus delemar*) kompozitlerinin nikel(II) adsorpsiyonunda çalışma pH'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 4,0 değerinde adsorbentın absorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir. Q^0 (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentın birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup diğer bir değişle maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. Kf (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentın adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).



Şekil 5.56 Kitosan ve kompozitler ile nikel(II) iyonları için pH 4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)



Şekil 5.57 Kitosan ve kompozit malzeme ile nikel(II) iyonları için pH 4,0 ‘da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)

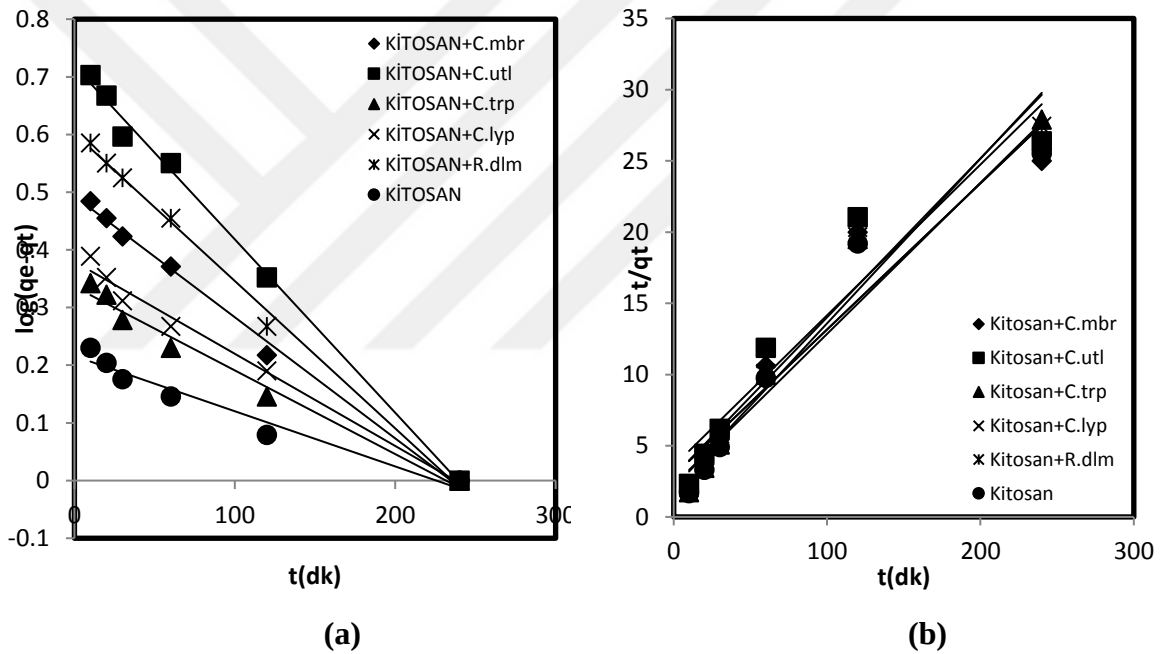
Çizelge 5.16 Nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Ni(II) T.25°C	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
KİTOSAN+C.mbr	12,51	0,0069	0,996	2	0,87	0,990
KİTOSAN+C.utl	26,31	0,0608	0,999	2,6	1,83	0,980
KİTOSAN+C.trp	24,39	0,0145	0,990	2,05	1,73	0,997
KİTOSAN+C.lyp	42,85	0,0024	0,998	2,54	1,06	0,999
KİTOSAN+R.dlm	25,64	0,0391	0,996	1,69	1,63	0,987
KİTOSAN	32,51	0,0054	0,998	2,09	1,18	0,997

Şekil 5.56 ve şekil 5.57’de kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme ile yapılan nikel (II) adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.16’da sunulmuştur. Çizelge 5.16’da görüldüğü gibi kompozit malzemelerin hepsi nikel(II) adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Langmuir izotermine uyumlu olduğunu görülmüştür. Q⁰ (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı ise Kitosan-*Candida lipolytica* için en yüksek göstermektedir

5.2.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Candida membranaefaciens*), *Rhizopus delemar* kompozitlerin nikel(II) metal iyonu için yalancı birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik grafiği şekil 5.58’de verilmiştir. Kitosan ve kompozitler nikel(II) metal iyonu için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t’ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği (şekil 5.58) ve t’ye karşı t/q_t grafiği çizilerek elde edilen veriler çizelge 5.17 de sunulmuştur. Bu grafiklerin değerlendirilmesiyle elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k_1 ve k_2) sunulmuş (çizelge 5.17) ve adsorpsiyon kinetik modele uygunluğu her bir kompozit için araştırılmıştır.



Şekil 5.58. Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği
(b) yalancı ikinci dereceden kinetiği

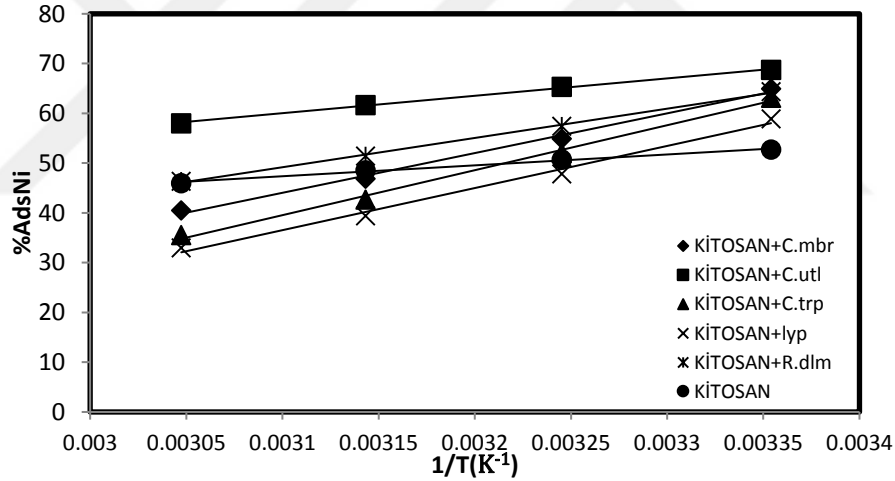
Çizelge 5.17’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri nikel(II) metal iyonun adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzemenin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür.

Çizelge 5.17 Birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları (k_1 ve k_2), q_e değerleri

	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
CoNi 100 mg/L	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{g/mg.dak})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$
KİTOSAN+C.mbr	2,74	0,0046	0,994	8,886	0,00358	0,995	8,85
KİTOSAN+C.utl	5,22	0,0069	0,995	9,523	0,00308	0,996	9,5
KİTOSAN+C.trp	2,16	0,0023	0,980	8,695	0,00651	0,991	9,2
KİTOSAN+C.lyp	2,39	0,0023	0,986	9,174	0,00506	0,992	8
KİTOSAN+R.dlm	3,99	0,0046	0,995	9,009	0,00431	0,997	8,85
KİTOSAN	1,64	0,0023	0,957	9,433	0,00502	0,989	7,15

Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

5.2.2.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi



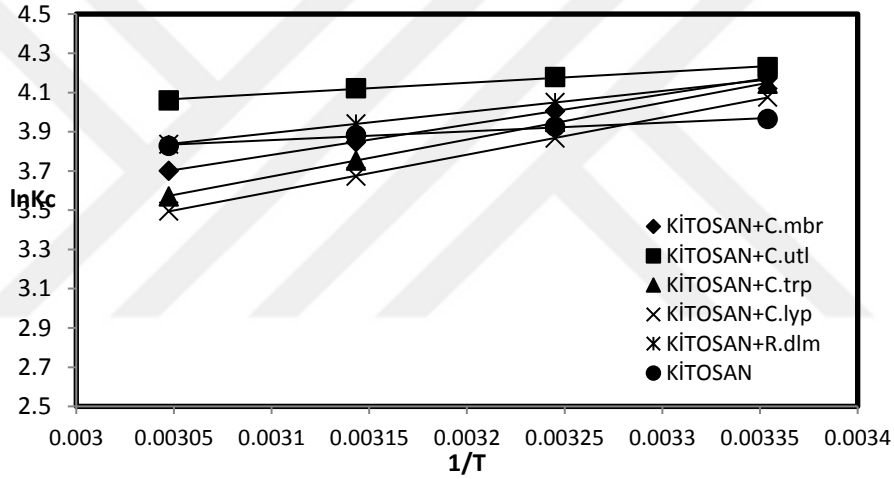
Şekil 5.59 Kitosan-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için nikel(II) iyonlarının % adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi.

Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan nikel(II) iyonlarının optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde çözeltideki adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.59'da farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir. Nikel(II) iyonları için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 25°C de yüksek adsorbent gözlemlendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama

kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.2.2.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve kitosan adsorbentlerinin nikel(II) iyonları için termodinamik parametreleri eşitlik 4.19 ve eşitlik 4.22'e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.21' den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21'den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.22'e göre $\ln K_c$ 'nin $-1/T$ 'ye göre çizilen grafiğinden eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin çizilen grafiği şekil 5.60'da verilmiştir.



Şekil 5.60 Kitosan ve kompozitler için nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (C₀:100mg/L, T:25°C, X:1g, T:240 dak, KH:150rpm).

Çizelge 5.18'de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozit malzemenin nikel(II) metal iyonlarının 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğunu işaret etmektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değeri Kitosan+R.dlm, Kitosan, Kitosan+C.utl için (ΔS) pozitif diğer biyokompozitler için negatif bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile nikel(II) iyonu arasında yapısal bir

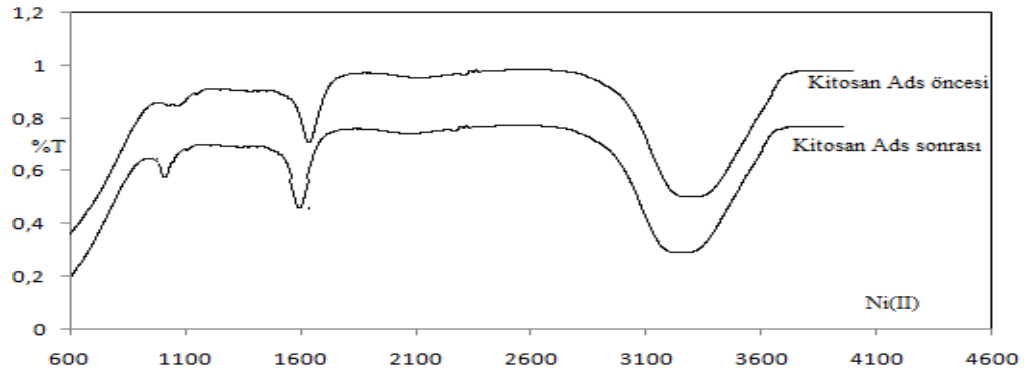
değişimin olabileceğini ΔS değerinin negatif olması ise ideal gaz adsorpsiyonunda gaz moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli yapıya geçtiğini işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

Çizelge 5.18 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için nikel(II) iyonları için termodinamik denge değerleri

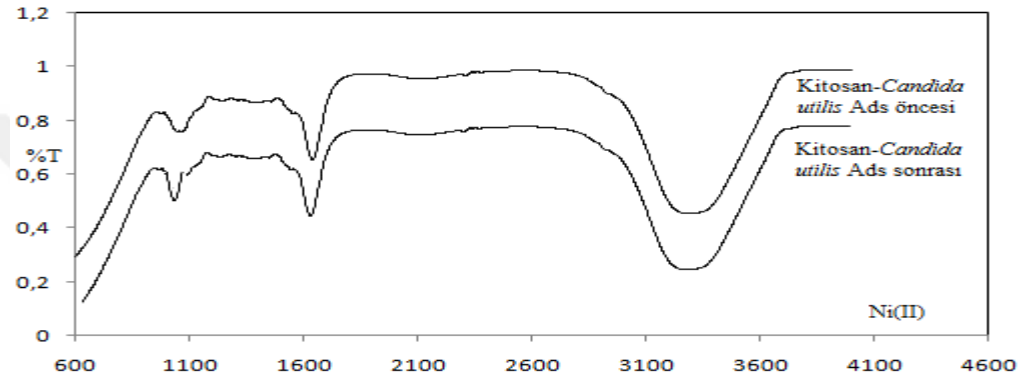
Ni		KİTOSAN+C.mbr			KİTOSAN+C.utl			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,173826	-10346,2	-2465,4	-12811	4,230146	-10485,8	5888,463	-4606
35	4,005679	-10262,4	-2548,09		4,179428	-10707,5	6085,963	
45	3,847729	-10177,6	-2630,78		4,121941	-10902,9	6283,463	
55	3,701572	-10098,8	-2713,47		4,060946	-11079,2	6480,963	
	KİTOSAN+C.trp				KİTOSAN+C.lyp			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,230146	-10275,5	-5357,76	-15645	4,075995	-10103,7	-5635,04	-15736
35	4,179428	-10123,6	-5537,46		3,867239	-9907,71	-5824,04	
45	4,121941	-9930,27	-5717,16		3,674173	-9718,55	-6013,04	
55	4,060946	-9740,93	-5896,86		3,495508	-9536,58	-6202,04	
	KİTOSAN+R.dlm				KİTOSAN			
T(C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,164549	-10323,2	1413,827	-8912	3,965133	-9828,85	6129,964	-3709
35	4,050994	-10378,5	1461,247		3,926516	-10059,6	6335,564	
45	3,940802	-10423,8	1508,667		3,882391	-10269,3	6541,164	
55	3,836229	-10466,2	1556,087		3,828324	-10444,6	6746,764	

5.2.2.8 Kitosan ve Kitosan- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu

Nikel(II) iyonlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları Şekil 5.61 ve 5.62'de sunulmuştur. Şekil 5.61'da adsorpsiyon öncesi ve sonrası kitosan için FTIR spektrumunu göstermektedir. Kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3102-3575 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan -OH grubuna, 1682-1768 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine aittir. Kitosanın karakteristik piki olan CH_2 ise 1092 cm^{-1} dalga boyundagörülmüştür.



Şekil 5.61 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası Kitosan



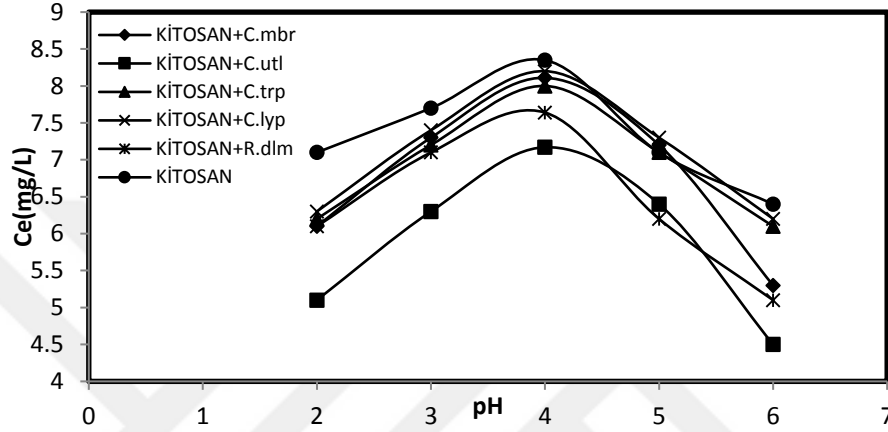
Şekil 5.62 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-Kitosan kompoziti

Şekil 5.62'deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-kitosan kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında $3182-3545\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan -OH grubuna, 1619 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine, 1110 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise yine kitosanın karakteristik piki olan CH_2 'nin asimetrik eğilme pikine aittir. Kitosan için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-Kitosan kompozitine göre azaldığı ve bu kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece kitosan için görülen pik aralıklarından daha yüksek aralıklarda ve geniş aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Bu durum ise adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun nikel(II) iyonları ile etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çiftçi vd., 2015).

5.2.3 Asitorange74 (boyar madde) İçeren Sistemde Adsorpsiyon çalışmaları

5.2.3.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Şekil 5.63'de asitorange74 boyar maddesinin Kitosan-(*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Rhizopus delemar*) kompozitlerin adsorpsiyonunda 100 mg/L 'lık başlangıç asitorange74 konsantrasyonu, 240 dk temas süresi, 25⁰ C'de ve pH 2.0-6.0 aralığında incelendi.



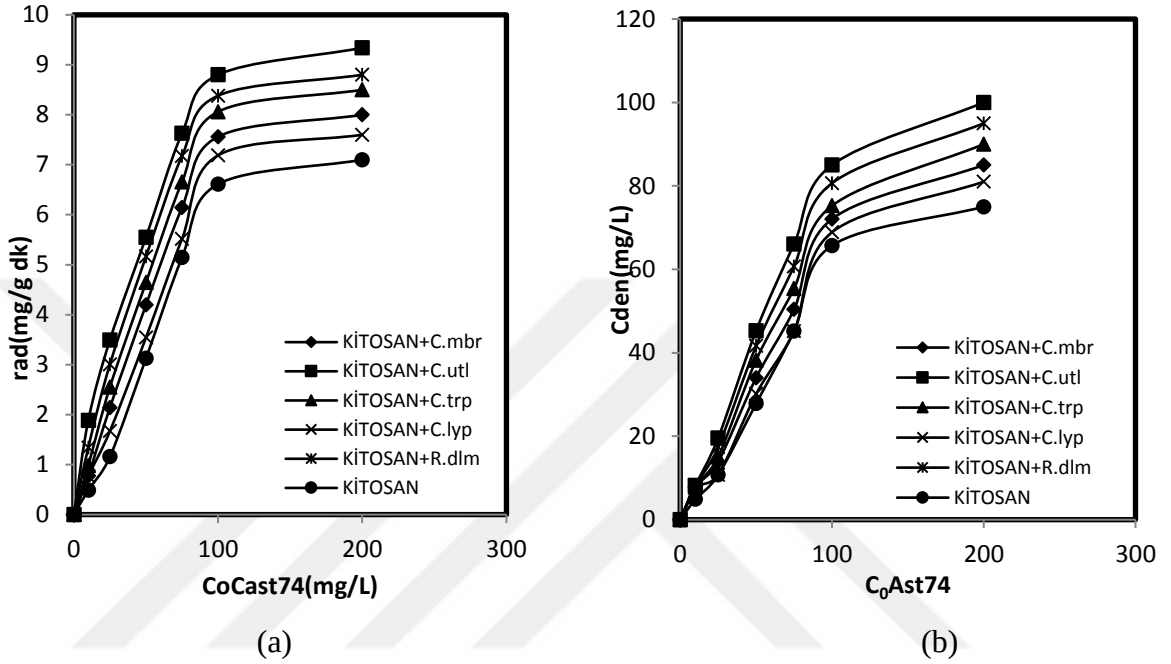
Şekil 5.63 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan asitorange74 iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi (C₀:100mg/L, T:25⁰C, X:1g, temas süresi 240 dak, KH:150rpm).

Başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür. Mayalar ve mantarlar asidik pH'a sahip ağır metal kirliliği içeren ortamlarda üreyebilirler. Bu nedenle ortam pH'nın ayarlanması deneysel çalışmaların yürütülmesinde önemli rol oynar. Çünkü boyar madde çözeltisinin pH'ı kompozit yüzeyindeki fonksiyonel grupların durumuyla ilgilidir. Bu nedenle her bir kompozit için farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle pH farklı kompozit malzeler için adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Tewari vd. 2005).

5.2.3.2 Başlangıç Asitorange74 (boyar madde) Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.64'den pH 4,0 değerinde başlangıç asitorange74 derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmüştür.

Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme sadece kitosan ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının Kitosan polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsorplama hız ve miktarı Kitosan-*Candida utilis* malzeme için olduğu görülmüştür.

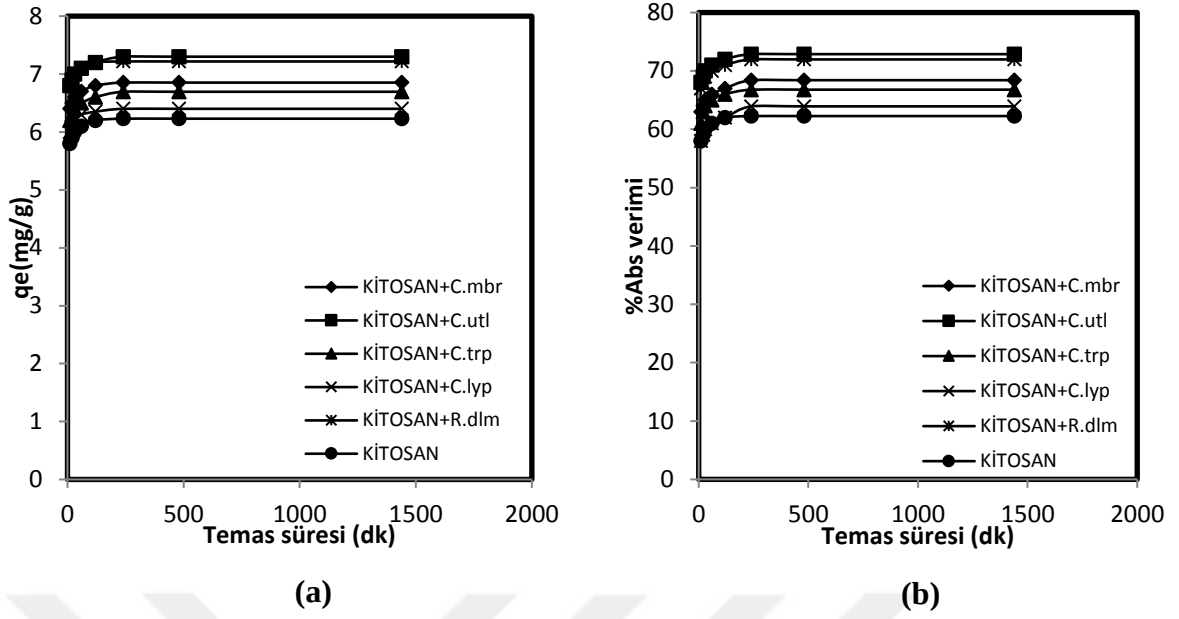


Şekil 5.64 Kitosan ve Kompozit malzeme için pH 4’de başlangıç asitorange74 iyon derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 5.64’den pH 4,0 değerinde başlangıç ASO74 derişimin adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç ASO74 derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında artışı gözlenmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimysal yapısından kaynaklanmaktadır (Aksu 2001).

5.2.3.3 Asitorange74 için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Boyar maddenin adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.65-a’da temas süresinin adsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.65-b’de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir. Şekil 5.65-a’da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir.



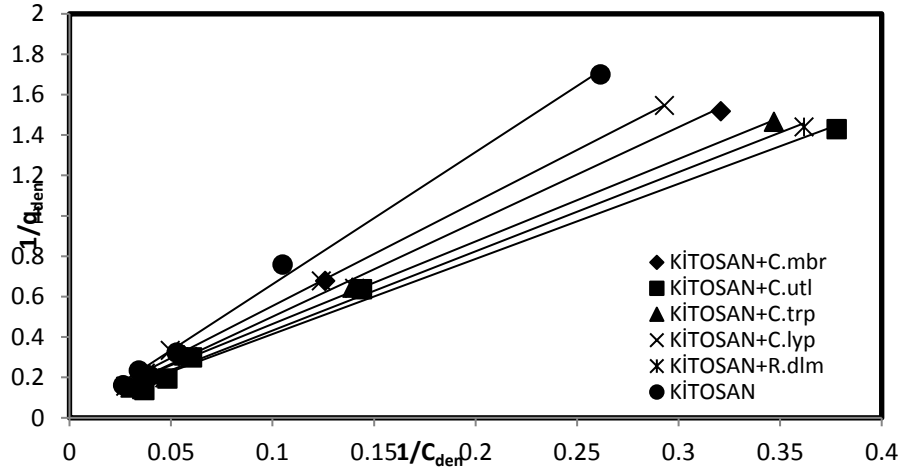
Şekil 5.65 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi

Boyar maddesinin adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmiş olabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002). Tetrasiklin temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar*, Kitosan adsorbentler için ilk 10 dk'da adsorpsiyon verimi sırasıyla %68.40, %72.87, %66.78, %63.92, %71.96, %62.25 olup, 10-240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş, adsorpsiyon devam etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen q_e değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır.

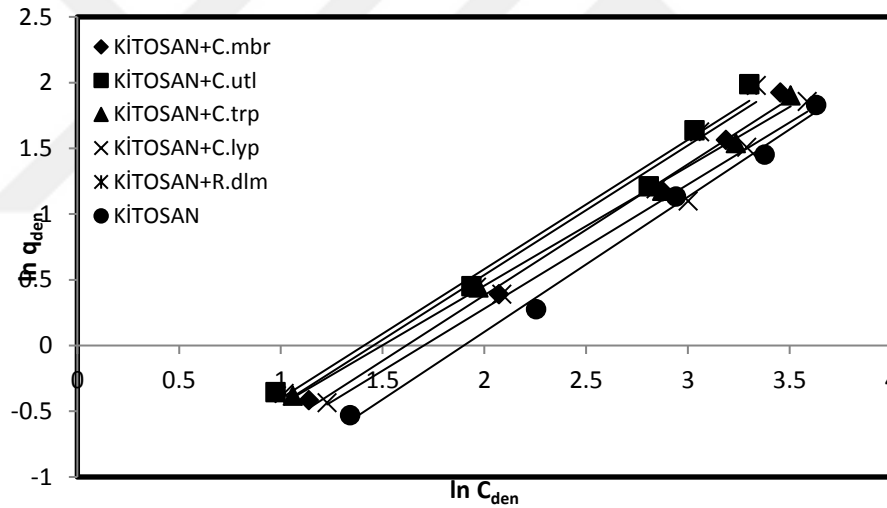
5.2.3.4 Asitorange74 maddesi için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Şekil 5.66 ve şekil 5.67'den Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0 da elde edilen adsorpsiyon izotermi, çizelge 5.19'

da ise bu izotermelerden yararlanılarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur.



Şekil 5.66. Kitosan ve Kompozitler ile asitorange74 iyonları için pH4.0 'da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)



Şekil 5.67 Kitosan ve Kompozitler ile asitorange74 iyonları için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)

Şekil 5.66 ve şekil 5.67'de kitosan ve Kitosan-(*Candida lipolytica*, kitosan-*Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Rhizopus delemar*) kompozitler ile yapılan asitorange74 adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılmasıyla adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.19'da sunulmuştur.

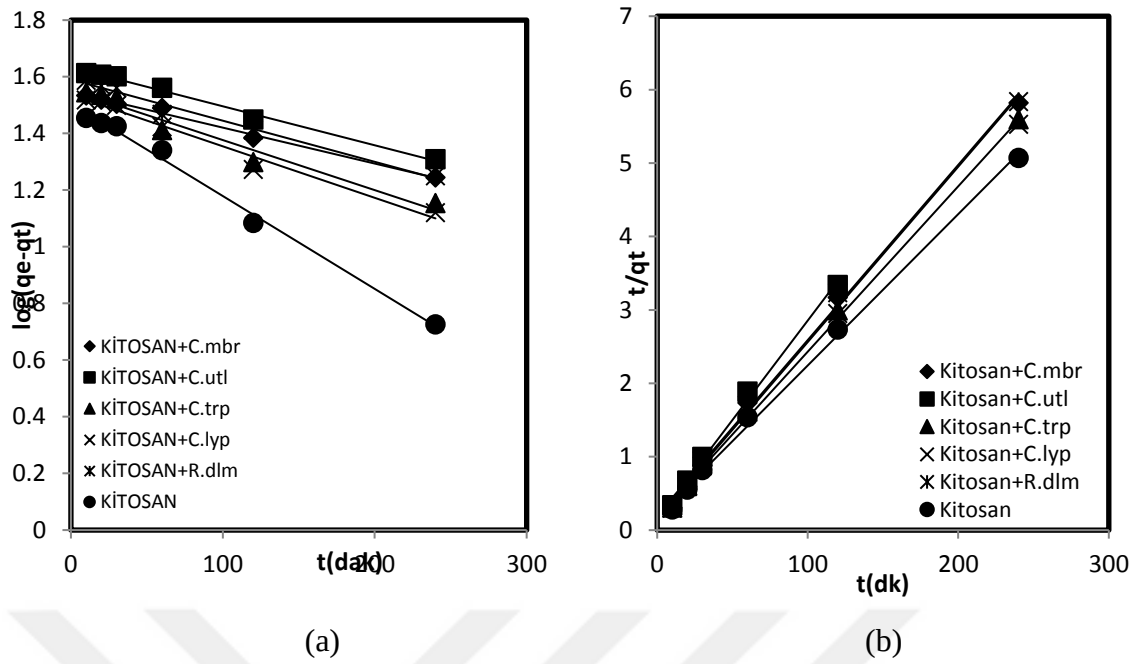
Çizelge 5.19 Asitorange74 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (25°C)

Asitorange 74	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
KİTOSAN+C.mbr	31,25	0,00682	0,996	0,199	1,004	0,993
KİTOSAN+C.utl	23,80	0,01129	0,993	0,251	1,017	0,984
KİTOSAN+C.trp	17,85	0,01370	0,998	0,257	1,103	0,996
KİTOSAN+C.lyp	25,64	0,00757	0,998	0,201	1,059	0,993
KİTOSAN+R.dlm	25	0,01020	0,994	0,238	1,016	0,984
KİTOSAN	14,92	0,01024	0,996	0,142	0,974	0,994

Çizelge 5.19’da görüldüğü gibi adsorbentlerin hepsi asitorange74 adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Langmuir izoterminde uyumlu olduğunu görülmüştür. Q⁰ (mg/g) değeri, yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim tarafından adsorplanan bileşen miktarı olup en yüksek Kitosan-*Candida membranaefaciens* için maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri ise (L/mg) langmuir sabiti olup, adsorpsiyon ile adsorbant arasındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabittir. K_f (L/g) ve n freundlich izoterm sabitleri olup, değerlerinin büyük olması adsorbentin adsorpsiyona eğimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir (Gürbüz, 2006).

5.2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*, *Candida membranaefaciens*), *Rhizopus delemar* kompozitler asitorange74 iyonu için pH 4.0 ve 25°C sıcaklığında elde edilen veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t’ye karşı log(qe-qt) grafiği (şekil 5.68) ve t’ye karşı t/qt grafiği çizilerek elde edilen veriler çizelge 5.20 de sunulmuştur. Bu grafiklerin değerlendirilmesiyle elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri (k₁ ve k₂) sunulmuş (çizelge 5.20) ve adsorpsiyon kinetik modele uygunluğu her bir kompozit için araştırılmıştır. Çizelge 5.20’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri asitorange74 boyar maddesinin adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitlerin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür.



Şekil 5.68. Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği
(b) yalancı ikinci dereceden kinetiği

Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

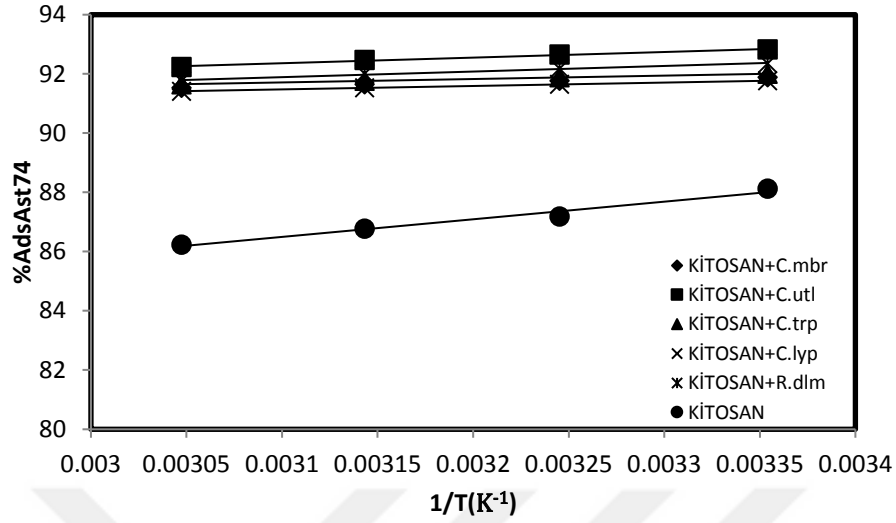
Çizelge 5.20 Birinci ve İkinci dereceden adsorpsiyon hız katsayıları (k_1 ve k_2), q_e değerleri

	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
CoAstO74 100 mg/L	q_e (mg/g)	k_1 (dak-1)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2	q_e (mg/g)
KİTOSAN+C.mbr	35,21	0,0023	0,992	6,47	0,0031	0,997	6,85
KİTOSAN+C.utl	42,95	0,0023	0,991	7,66	0,0023	0,996	7,3
KİTOSAN+C.trp	35,72	0,0023	0,962	6,45	0,0026	0,998	6,69
KİTOSAN+C.lyp	34,35	0,0023	0,977	7,45	0,0027	0,998	6,4
KİTOSAN+R.dlm	38,9	0,0023	0,978	7,57	0,0026	0,997	7,21
KİTOSAN	32,06	0,0069	0,994	6,5	0,0022	0,997	6,22

5.2.3.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan asitorange74 iyonlarının optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100 mg/L, 10-240 dk temas süresinde adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil

5.69’da farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir.

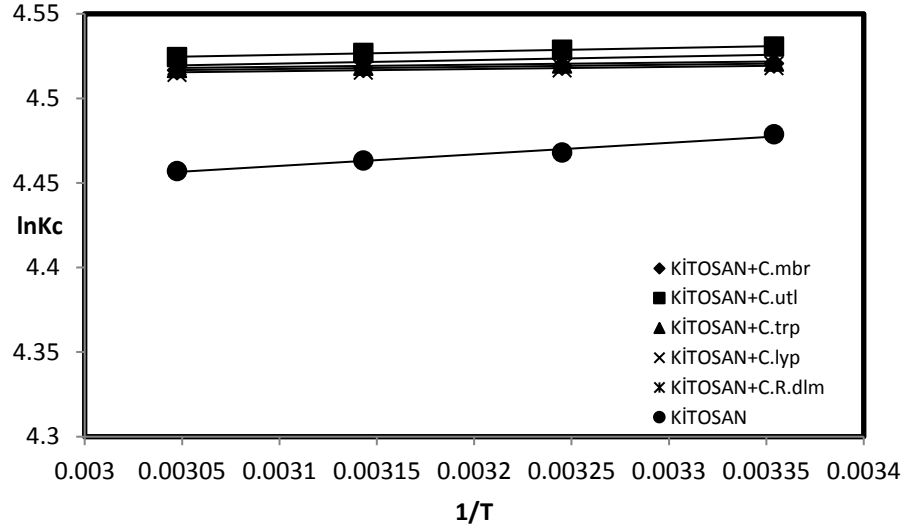


Şekil 5.57 Kitosan-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için asitorange74 boyar maddenin % adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklarda başlangıç çözeltide adsorplanan derişime etkisi

Şekil 5.69’da asitorange74 iyonları için maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 25°C’ de yüksek adsorbent gözlemlendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.2.3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Kitosan-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve kitosan adsorbentlerinin asitorange74 için termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23’e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22’ den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21’den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23’e göre $\ln K_c$ ’nin $-1/T$ ‘ye göre çizilen grafiğinden eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ ’ye karşı $1/T$ ‘nin çizilen grafiği şekil 5.70’de verilmiştir.



Şekil 5.70 Kitosan ve kompozitler için asitorange74 iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

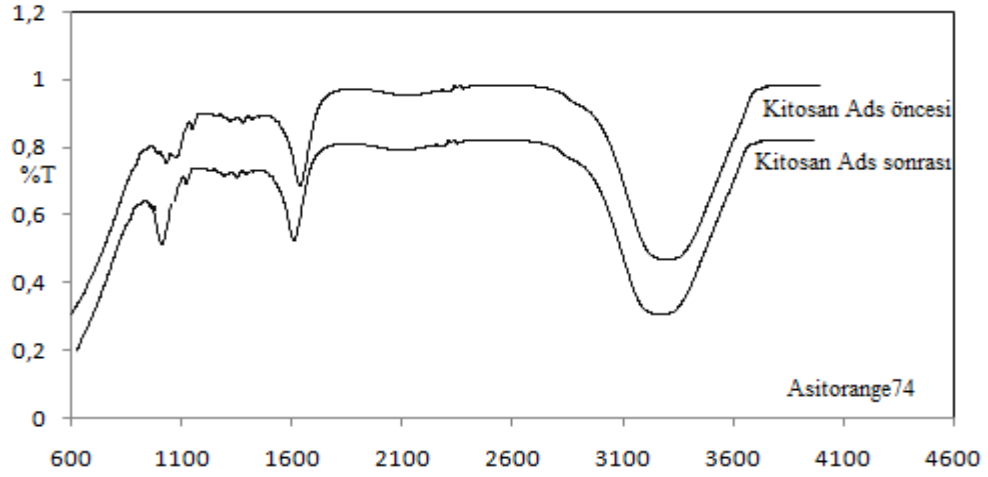
Çizelge 5.21 Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve Kitosan için asitorange74 iyonu adsorpsiyon termodinamik denge değerleri

Asitorange74		KİTOSAN+C.mbr				KİTOSAN+C.utl			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	4,52054	-11205,6	11100,12	-104,5	4,530718	-11230,8	11058,38	-171,1	
35	4,519254	-11578,1	11472,42		4,528811	-11602,6	11429,28		
45	4,517966	-11950,5	11844,72		4,52691	-11974,1	11800,18		
55	4,516688	-12322,6	12217,02		4,524358	-12343,5	12171,08		
		KİTOSAN+C.trp				KİTOSAN+C.lyp			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	4,521799	-11208,7	11103,11	-104,2	4,519238	-11202,4	11097,14	-104,6	
35	4,520525	-11581,4	11475,51		4,517961	-11574,8	11469,34		
45	4,519238	-11953,8	11847,91		4,516671	-11947	11841,54		
55	4,517961	-12326,1	12220,31		4,515385	-12319,1	12213,74		
		KİTOSAN+R.dlm				KİTOSAN			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	
25	4,525632	-11218,2	11046,46	-172	4,478689	-11101,9	10533,64	-563,6	
35	4,52372	-11589,6	11416,96		4,467969	-11446,8	10886,94		
45	4,521804	-11960,6	11787,46		4,463227	-11805,7	11240,24		
55	4,519244	-12329,6	12157,96		4,457098	-12160	11593,54		

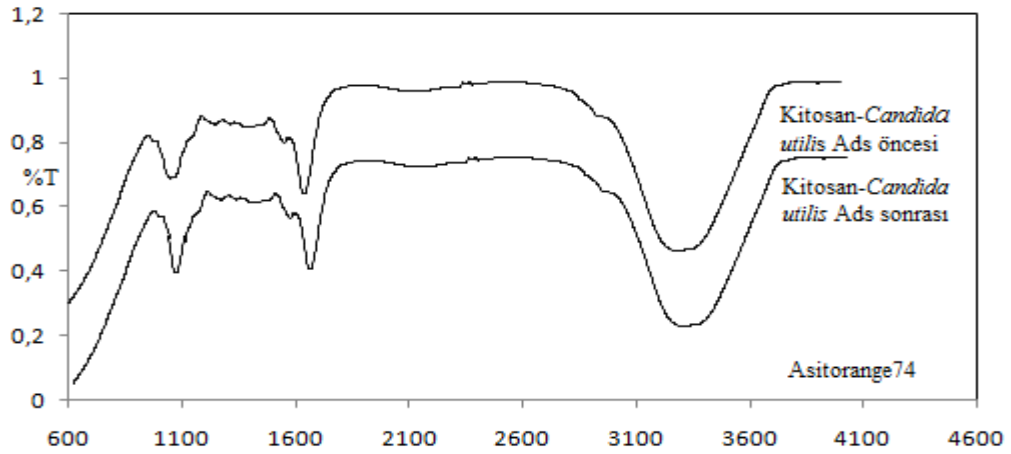
Çizelge 5.21’de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozit malzemenin asitorange74 maddesinin 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden

(spantenous) olduğunu işaret etmektedir. Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile (asitorange74) boyar maddesi arasında yapısal bir değişimin olabileceğini işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

5.2.3.8 Kitosan ve Kitosan- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu



Şekil 5.71 80 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası kitosan



Şekil 5.72 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-Kitosan kompoziti

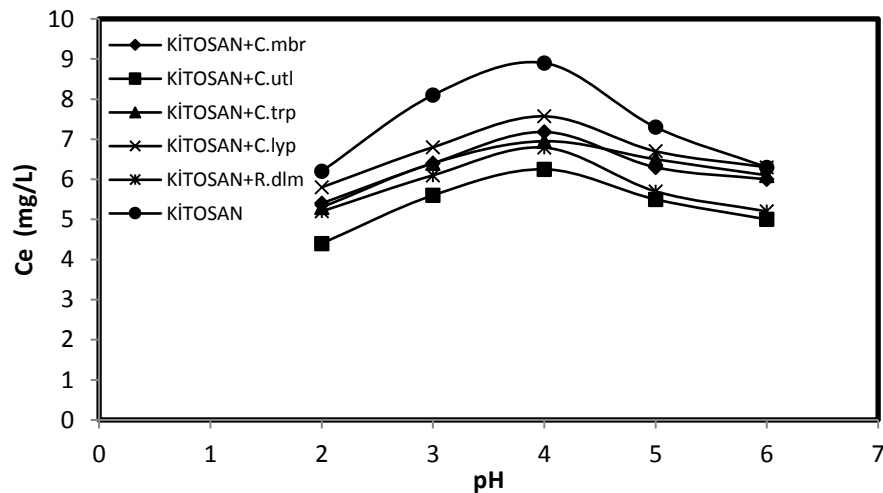
Asitorange74 maddesinin kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.71 ve şekil 5.72'de sunulmuştur. Şekil 5.71'de adsorpsiyon öncesi ve sonrası kitosan için FTIR spektrumunu göstermektedir. Kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3222-3465 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan -OH grubuna, 1652-1758 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine aittir. 1089 cm^{-1} dalga

boyundaki pik ise kitosanın karakteristik piki olan CH_2 'yi vermektedir. Kitosanın adsorpsiyon öncesinin adsorpsiyon sonrasına göre daha düşük pik aralığı verdiği görülmektedir. Şekil 5.72'deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-Kitosan kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında $3202\text{--}3465\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan --OH grubuna, 1629 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine, $1110\text{--}1192\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pik ise yine kitosanın karakteristik piki olan CH_2 'nin asimetrik eğilme pikine aittir. Kitosan için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-Kitosan kompozitine göre azaldığı ve bu kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece kitosan için görülen pik aralıklarından daha düşük ve geniş aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Bu durum ise adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun asit oranı ile daha iyi etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çiftçi vd., 2015).

5.2.4 Tetrasiklin (ilaç) içeren Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.4.1 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Şekil 5.73'de tetrasiklin ilaç maddesinin kitosan ve Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* adsorpsiyonunda başlangıç pH'ındaki adsorplanan 100 mg/L 'lık başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu, 240 dk temas süresi, 25°C 'de ve pH $2.0\text{--}6.0$ aralığında incelendi.



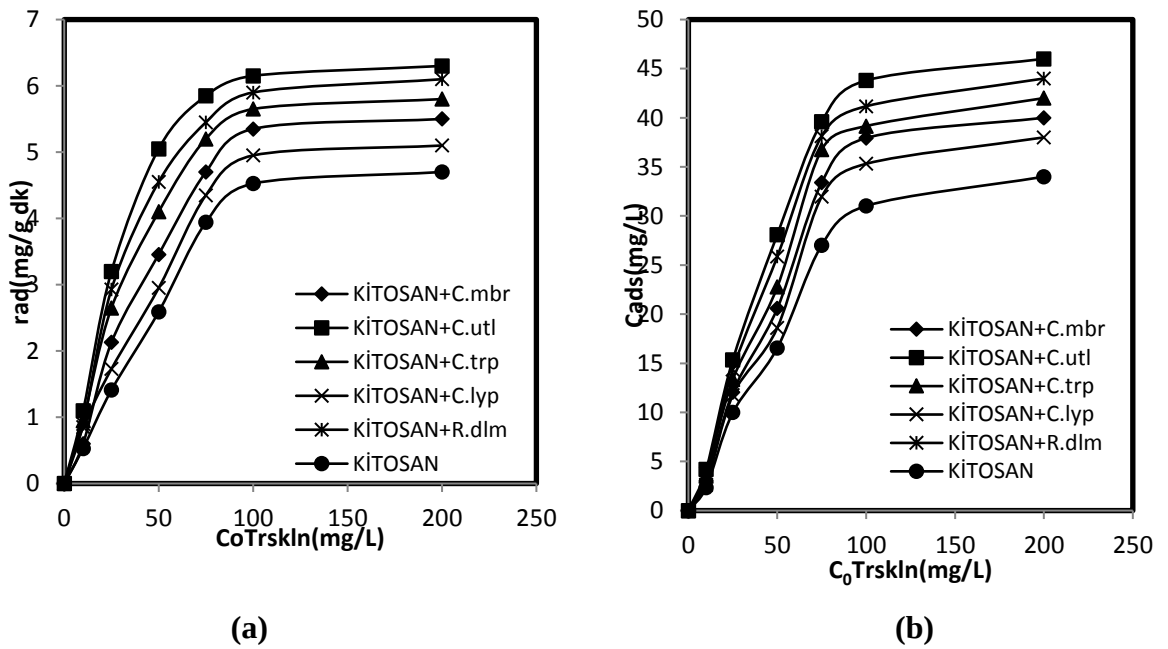
Şekil 5.73 Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*, *Candida membranaefaciens*), *Rhizopus delemar* kompozitler için çözelti ortamında adsorplanmadan kalan tetrasiklin iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ının adsorpsiyona etkisi ($C_0:100\text{ mg/L}$, $T:25^\circ\text{C}$, $X:1\text{g}$, temas süresi 240 dk , $KH:150\text{ rpm}$).

Başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 4,0 değerinde maksimum adsorpsiyon hız değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 4,0 değerinden önce ve sonrasında adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür. Adsorpsiyon çalışmalarında uygun pH tespiti önemli olup, düşük pH 'da, ortamdaki H^+ iyonu derişiminin artışına yol açarken H^+ iyonlarının adsorpsiyonuyla kompozit malzemenin yani adsorbent yüzeyi (+) yük kazanır. Sistemin pH'ı artıkça (-) yüklü alanların sayısı artmaya başlar, (+) yüklü alanların sayısı azalmaya başlar. Bu nedenle uygun pH seçimi önemli bir parametredir (Acar ve Eren, 2006).

5.2.3.2 Başlangıç tetrasiklin ilaç Maddesinin Reaksiyon Hızına ve Adsorplanan Madde Miktarı Üzerine Etkisi

Şekil 5.74' den pH 4,0değerinde başlangıç (tetrasiklin) ilaç maddenin adsorpsiyon hızı etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmüştür ve yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir.

Kitosan-Candida (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida utilis*, *Candida tropicalis*), *Rhizopus delemar* kompozitler, kitosan ile karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit malzemelerin adsorplama miktarı ve hızının kitosan polimerine kıyasla daha yüksek olduğu, en yüksek adsoplama hız ve miktarı Kitosan-Candida utilis malzeme için olduğu görülmüştür.

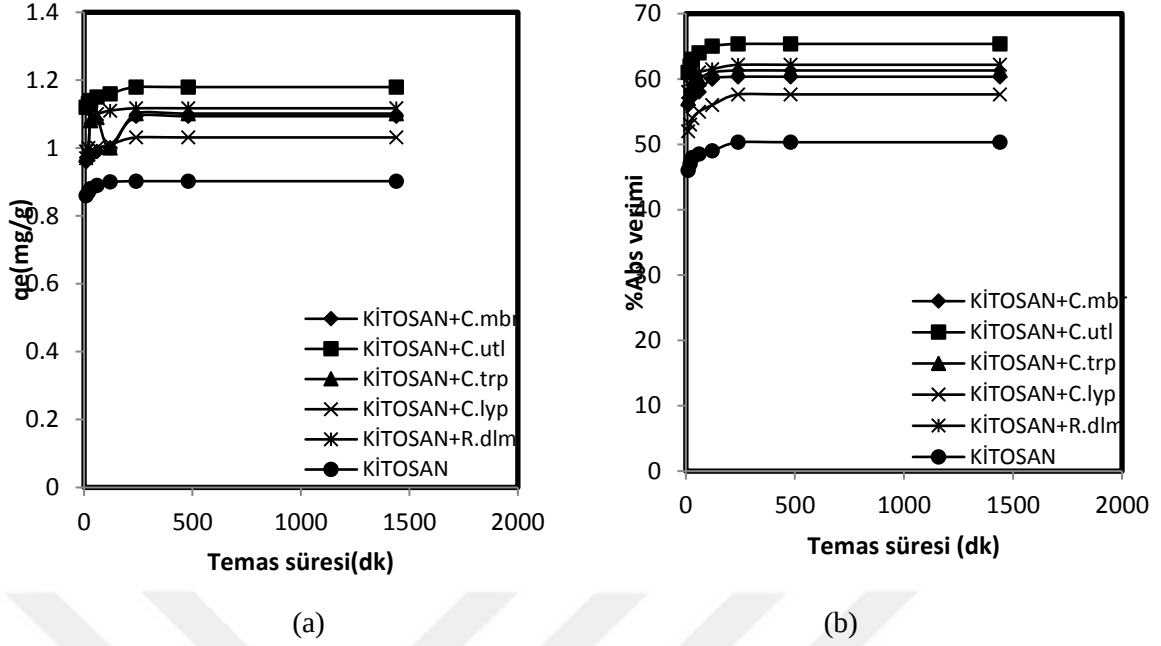


Şekil 5.74 Kitosan ve Kompozitler için pH 4'de başlangıç tetrasiklin maddesi derişiminin (a) adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (b) adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 5.74'den pH 4,0 değerinde başlangıç tetrasiklin derişimin adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisi incelendiğinde tetrasiklin derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarıda artığı gözlenmiştir. Adsorpsiyondaki ana yürütücü güç, katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünen adsorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimysal yapısından kaynaklanmaktadır (Aksu, 2001).

5.2.3.3 Tetrasiklin için Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

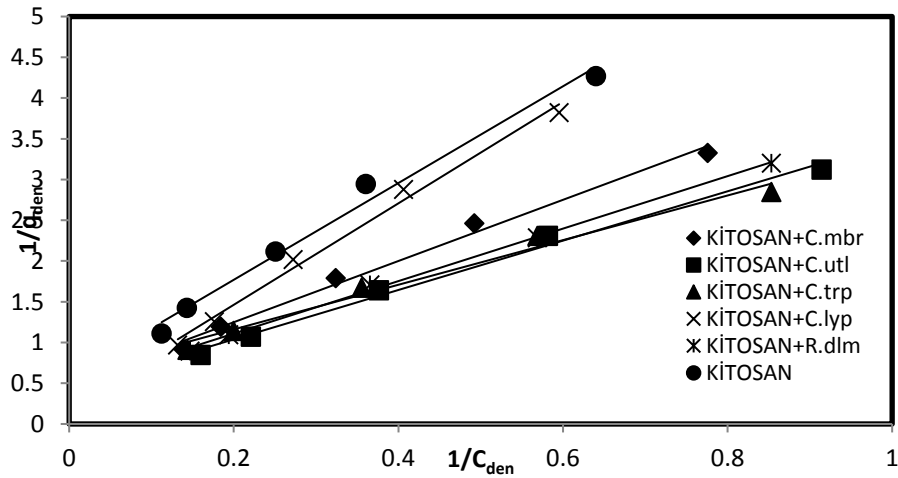
Tetrasiklin maddesinin adsorpsiyon temas süresinin etkisini incelemek için farklı sürelerde (10-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.75-a'da temas süresininadsorpsiyon kapasitesini ve şekil 5.75-b'de adsorpsiyon verimi gösterilmektedir. Şekil 5.75-a'da temas süresinin artması ile birim adsorbent başına adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Tetrasiklin maddesinin adsorpsiyonunda birbirini izleyen denge basamakları ile oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiğinin göstergesidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği birinci fazda kompozit yüzeyinde tutunma gerçekleşmi şolabilir. Yüzeyde tutunma olayı ise iyon değışimi ve Van der Waals kuvvetleri etkin olabilir. İkinci faz ise metal iyonlarının kompozitin gözeneklerine difüzyonu ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002). Tetrasiklin temas ettikten sonra 240 dk sonunda maksimum adsorpsiyon sağlanmış ve denge kurulmuştur. Bu denge basamağının ardından iyonlar adsorplanmaya devam etmiş ve Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar*, kitosan adsorbentler için ilk 10 dk'da adsorpsiyon verimi sırasıyla %60.34, %65.36, %61.30, %57.64, %62.17, %50.32 olup, 10-240 dk'da tamamlanarak ikinci denge basamağı kurulmuş ve adsorpsiyon devam etmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde elde edilen qe değerlerine bakıldığında 240 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, temas süresi olarak 10-240 dk arası çalışmalar yapılmıştır.



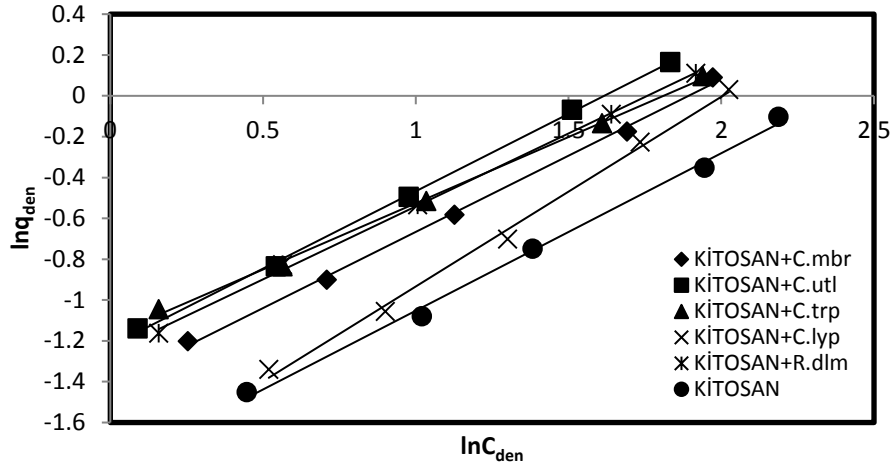
Şekil 5.75 Temas süresinin etkisi (a) adsorpsiyon kapasitesi (b) adsorpsiyon verimi

5.2.3.4 Tetrasiklin için Adsorpsiyon İzotermeleri ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Şekil 5.76 ve şekil 5.77’de, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4,0’de elde edilen adsorpsiyon izotermeleri, çizelge 5.22’de ise bu izotermelerden yararlanılarak bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Çizelge 5.22’de kitosan ve kompozitler için tetrasiklin adsorpsiyonunda pH’ın oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 4,0 değerinde adsorbentin absorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.76 Kitosan ve kompozitler ile tetrasiklin iyonları için pH 4.0 ‘da Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25⁰C)



Şekil 5.77 Kitosan ve kompozitler ile tetrasiklin için pH 4,0 'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T:25°C)

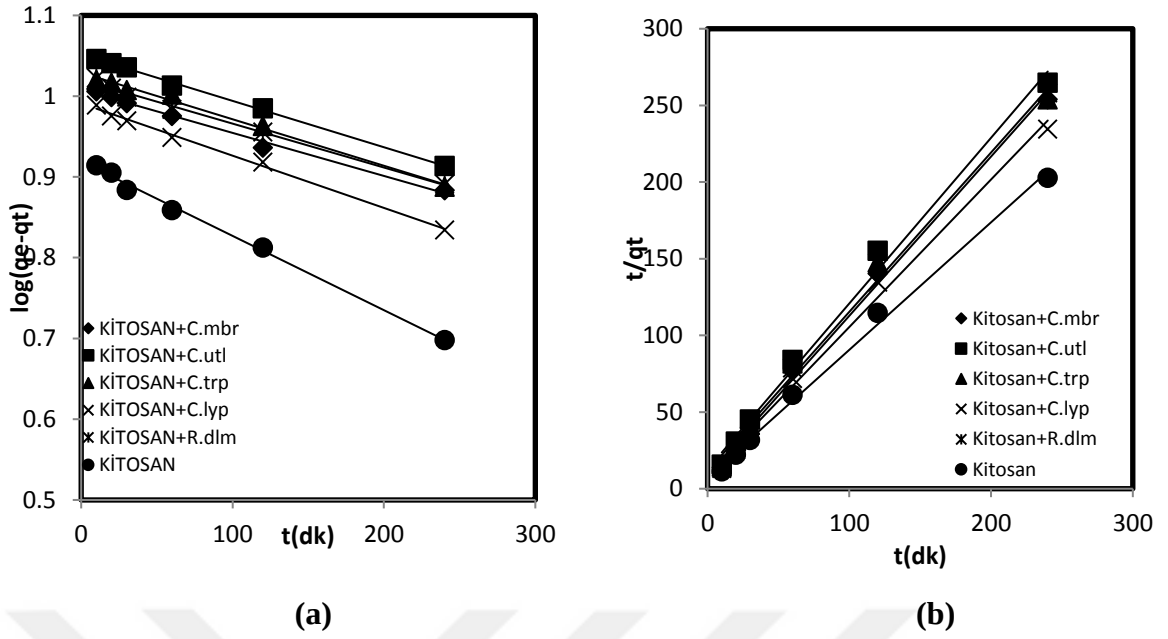
Çizelge 5.22 Tetrasiklin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Tetrasiklin T:25°C	Langmuir			Freundlich		
	Q(mg/g)	b(L/mg)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
KİTOSAN+C.mbr	2,008	0,1326	0,990	0,243	1,3404	0,997
KİTOSAN+C.utl	2,309	0,1430	0,991	0,293	1,3210	0,999
KİTOSAN+C.trp	1,633	0,2234	0,981	0,309	1,5625	0,998
KİTOSAN+C.lyp	4,608	0,0348	0,991	0,155	1,0764	0,995
KİTOSAN+R.dlm	2,155	0,1440	0,998	0,285	1,4005	0,998
KİTOSAN	1,718	0,0980	0,987	0,161	1,29701	0,996

Şekil 5.76 ve şekil 5.77’de kitosan ve kompozit malzeme ile yapılan tetrasiklin adsorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri çizelge 5.22’de sunulmuştur. Çizelge 5.22’de görüldüğü gibi kompozit malzemelerin hepsi asitorange74 adsorpsiyonu için elde edilen yüksek korelasyon değeri Freundlich izotermine uyumlu olduğunu görülmüştür.

5.2.4.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Kitosan ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozit malzemenin tetrasiklin maddesi için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik grafiği şekil 5.78’de verilmiştir.



Şekil 5.78 Kitosan ve kompozitlerin (a) yalancı birinci dereceden kinetiği
(b) yalancı ikinci dereceden kinetiği

Çizelge 5.23’de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline göre hesaplanan hız sabitleri tetrasiklin maddesinin adsorpsiyonu için değerlendirildiğinde kitosan ve kitosan-kompozitlerin yalancı ikinci dereceden kinetik hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Deneysel hesaplanan q_e (mg/g) değerleri ile adsorpsiyon kinetiğinde elde edilen q_e (mg/g) bakıldığında yapılan tespitin doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

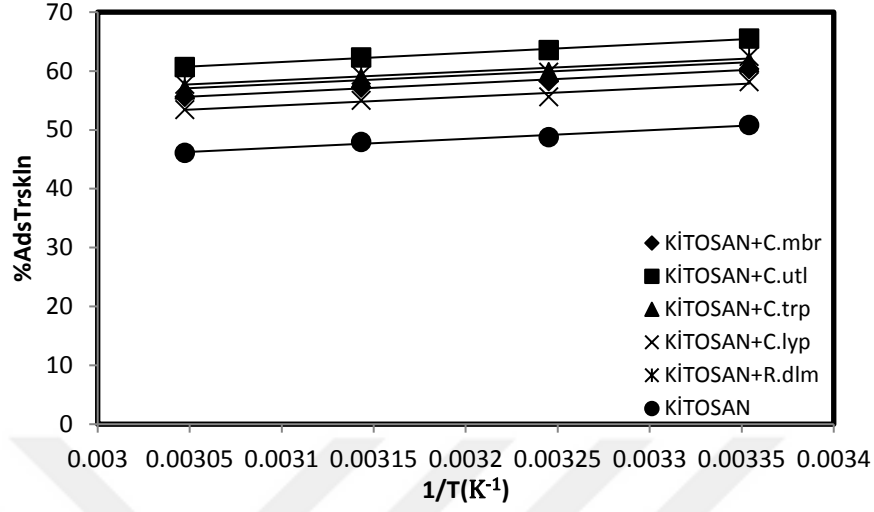
Çizelge 5.23 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri

CoTrskln 100 mg/L	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel q_e (mg/g)
	q_e (mg/g)	k_1 (dak-1)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak)	R^2	
KİTOSAN+C.mbr	10,16	0,0023	0,992	0,963	1,312	0,996	1,093
KİTOSAN+C.utl	11,24	0,0023	0,998	0,925	1,3912	0,999	1,179
KİTOSAN+C.trp	10,69	0,0023	0,992	0,962	1,2941	0,993	1,101
KİTOSAN+C.yp	11,24	0,0023	0,998	1,039	1,3008	0,999	1,031
KİTOSAN+R.dlm	10,69	0,0023	0,992	0,946	1,3111	0,995	1,117
KİTOSAN	9,79	0,0023	0,995	1,203	1,2092	0,996	0,902

5.2.4.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent tarafından adsorplanan tetrasiklin iyonlarının optimum pH değeri olarak saptanan pH 4.0, 100mg/L, 10-240 dk temas süresinde X:1g /L olacak

şekilde sıcaklık 25-55 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.79’da farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent tarafından adsorplanan % adsorpsiyon değeri görülmektedir.

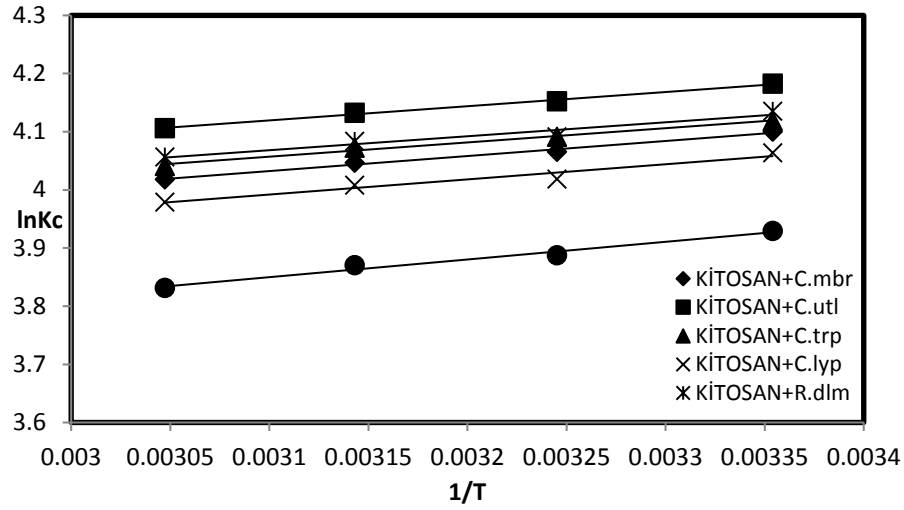


Şekil 5.79 Kitosan ve Kitosan-*Candida*(*Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*) *Rhizopus delemar* kompozitler; tetrasiklin ilaç maddenin % adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

Tetrasiklin maddesi için şekil 5.79’de maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 25⁰ C de yüksek adsorbent gözlemlendiği, daha düşük sıcaklıkta ise adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesindeki azalma prosesin ekzotermikliği ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesindeki artış ise adsorpsiyon prosesinin endotermikliği ile açıklanabilir (Chu ve Chen, 2002).

5.2.4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve kitosan adsorbentlerinin tetrasiklin için termodinamik parametreleri eşitlik 4.20 ve eşitlik 4.23’e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerji değerleri eşitlik 4.22’ den, adsorpsiyon denge sabit değerleri ise eşitlik 4.21’den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 4.23’e göre $\ln K_c$ ’nin $-1/T$ ‘ye göre çizilen grafiğinden eğiminden, adsorpsiyon entropisi ise grafiğin kesim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ ’ye karşı $1/T$ ‘nin çizilen grafiği şekil 5.80’de verilmiştir.



Şekil 5.80 Kitosan ve Kompozitler için tetrasiklin iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25⁰C-55⁰C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

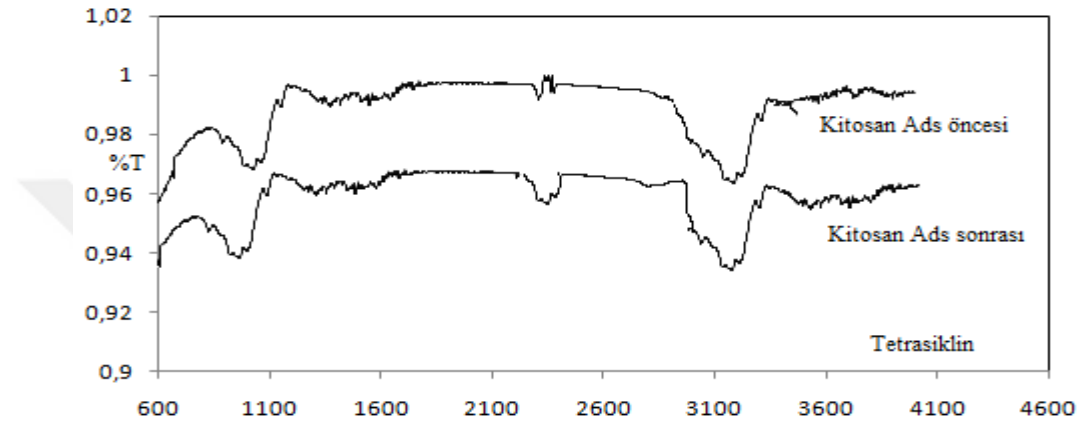
Çizelge 5.24 Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* için Tetrasiklin ilaç maddesi için adsorpsiyon termodinamik denge değerleri

Tetrasiklin		KİTOSAN+C.mbr				KİTOSAN+C.utl			
T(⁰ C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	
25	4,100075	-10163,3	8127,569	-2028	4,182313	-10367,2	8416,775	-1936	
35	4,065227	-10414,9	8400,169		4,152239	-10637,9	8699,075		
45	4,046629	-10703,7	8672,769		4,132566	-10931	8981,375		
55	4,018245	-10962,7	8945,369		4,105798	-11201,6	9263,675		
		KİTOSAN+C.trp				KİTOSAN+C.lyp			
T(⁰ C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	
25	4,11858	-10209,2	8166,329	-2044	4,063708	-10073,2	7903,957	-2152	
35	4,091397	-10482	8440,229		4,018707	-10295,8	8169,057		
45	4,072605	-10772,4	8714,129		4,00831	-10602,4	8434,157		
55	4,041235	-11025,5	8988,029		3,978714	-10854,9	8699,257		
		KİTOSAN+R.dlm				KİTOSAN			
T(⁰ C)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	Kc	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	
25	4,135167	-10250,3	8249,811	-1982	3,929117	-9739,57	7274,86	-2449	
35	4,091397	-10482	8526,511		3,887441	-9959,46	7518,86		
45	4,083534	-10801,4	8803,211		3,870305	-10237,3	7762,86		
55	4,056273	-11066,5	9079,911		3,831262	-10452,6	8006,86		

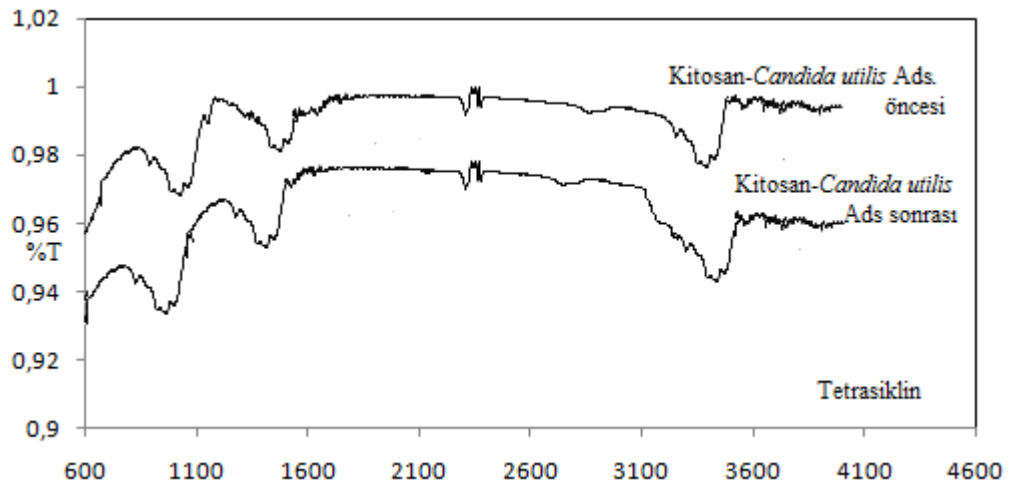
Çizelge 5.24’de görüldüğü gibi oluşturulan farklı kompozit malzemenin tetrasiklin 25⁰-55⁰C arasındaki sıcaklıklar için adsorpsiyonunda serbest entalpi değişimi (ΔG) değerleri beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişimi (ΔG) değerlerinin

negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontan) olduğunu işaret etmektedir (Namasivayam vd., 2002). Serbest entalpi değişimi (ΔH) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değeri (ΔS) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS değerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon ile tetrasiklin arasında yapısal bir değişimin olabileceğini işaret etmektedir (Padmavathy, 2008).

5.2.4.8 Kitosan ve Kitosan- *Candida utilis* 'ın Yapısal Karakterizasyonu



Şekil 5.81 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası kitosan



Şekil 5.82 Adsorpsiyon öncesi-adsorpsiyon sonrası *Candida utilis*-kitosan kompoziti

Tetrasiklin maddesinin kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*'ın adsorpsiyonunda önceki ve sonraki yüzey yapısını gözlemlemek amacıyla FT-IR spektrumları şekil 5.81 ve şekil 5.82'de sunulmuştur. Şekil 5.81'de adsorpsiyon öncesi ve sonrası kitosan için FT-IR

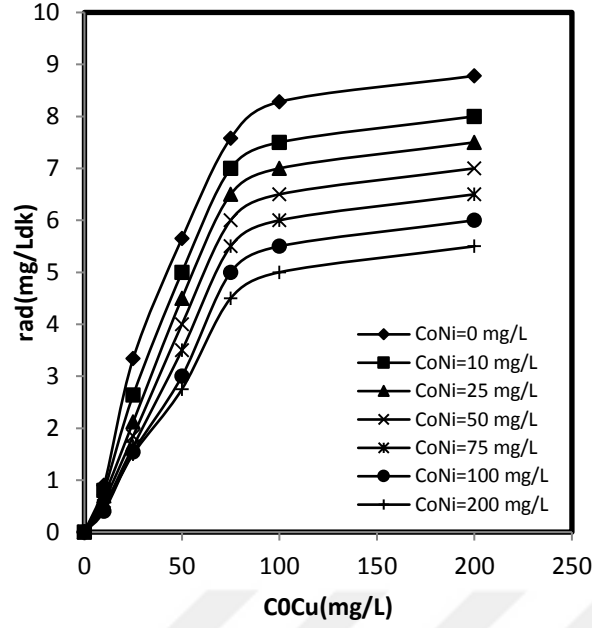
spektrumunu göstermektedir. Kitosana ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3322-3605 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan $-\text{OH}$ grubuna, 902-1108 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine aittir. Şekil 5.82’deki adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki *Candida utilis*-Kitosan kompoziti için FTIR spektruma bakıldığında 3202-3665 cm^{-1} dalga boyundaki geniş pik kitosanın karakteristik piki olan $-\text{OH}$ grubuna, 1502-1629 cm^{-1} dalga boyundaki pik amit N-H eğilmesi pikine, 1008-1072 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise yine kitosanın karakteristik piki olan CH_2 ’nin asimetrik eğilme pikine aittir. Kitosan için görülen pik aralığının adsorpsiyondan önce *Candida utilis*-Kitosan kompozitine göre azaldığı ve bu kompozit için adsorpsiyondan sonra ise sadece kitosan için görülen pik aralıklarından daha düşük ve geniş aralıklarda pikler verdiği görülmektedir. Bu durum ise adsorpsiyon prosesi ile çoğu fonksiyonel grubun tetrasiklin iyonları ile etkileşime geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çiftçi vd., 2015).

5.3 İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon

5.3.1 Bakır (II)-Nikel(II) ikili Metal İyonu Karışımlarının PAN ve PAN- *Candida utilis*’e Adsorpsiyonu

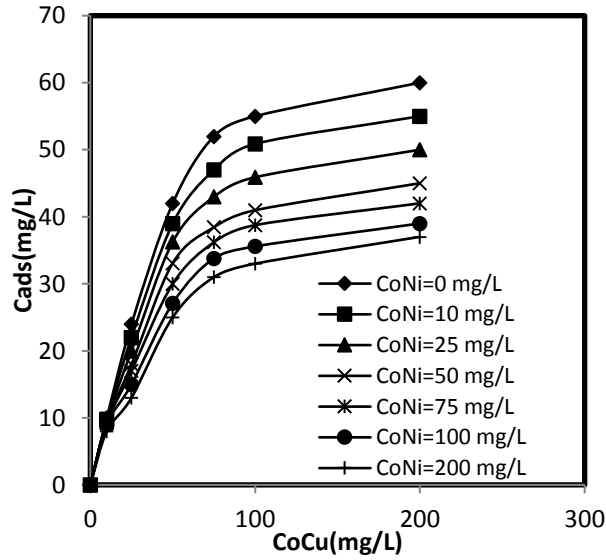
5.3.1.1 Sabit nikel(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç bakır(II) iyon Derişimlerinin Etkisi

İkili metal iyonu bakır(II)-nikel(II) karışımlarının PAN ve PAN-*Candida utilis* ‘e adsorpsiyon çalışmalarında, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 4,0’da, 10-240 dk temas süresinde yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25⁰C’de sabit tutularak, her deney seti başlangıç bakır(II) iyon derişimi 10.0-200.0 mg/L aralığında değişirken, 200.0 mg/L’ye kadar değişen nikel(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, bakır (II) başlangıç derişimin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır(II), nikel(II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon üzerinde etkisi araştırılmış, tek metal iyonu durumundaki hız ve derişim değerleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.83 pH 4,0'da PAN-*Candida utilis* kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi (T:25°C, X;1g, KH;150ppm)

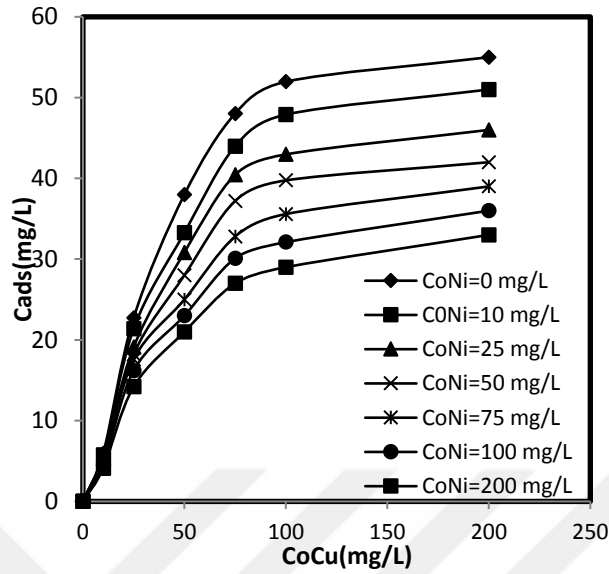
pH 4,0'da sabit başlangıç nikel(II) iyon derişimlerinde, başlangıç bakır(II) iyon derişimindeki değışimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi şekil 5.83 ve şekil 5.84 sunulmuştur.



Şekil 5.84 pH 4,0'da PAN-*Candida utilis* kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi (T:25°C, X;1g, KH;150ppm).

Bakır(II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak nikel(II) iyon derişimindeki artışın bakır(II) adsorpsiyon hızının düşürdüğü gözlenmektedir. PAN

polimeri ile kompozit malzeme (PAN-*Candida utilis*) karşılaştırıldığında kompozit malzemenin adsorpsiyon değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

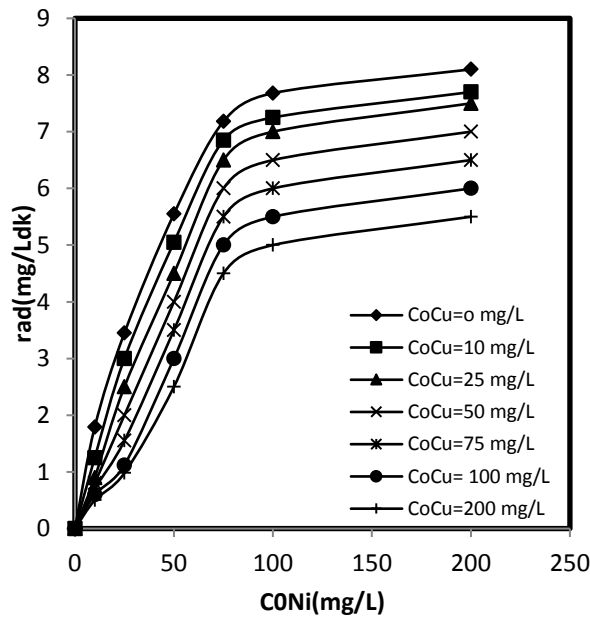


Şekil 5.85 pH 4,0'da sadece PAN polimeri ile sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi

Şekil 5.84'de görüldüğü üzere ortamdaki nikel(II) iyonunun derişimdeki artış, dengede adsorplanan bakır(II) iyonlarının derişim miktarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Şekil 5.85'e bakıldığında sadece PAN için yine ortamdaki nikel(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen bakır(II) iyonlarının giderimi miktarını azaltıcı yönde etkilediği görülmektedir. Örneğin ortamda nikel(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç bakır(II) iyonun derişimde dengede adsorplanan bakır(II) iyonu hızı $rad=8,2$ mg/Ldk iken, aynı başlangıç bakır(II) iyonu derişiminde, ortamdaki nikel(II) iyonu derişimi 200 mg/L' ye çıkarıldığında dengede adsorplanan bakır(II) iyonun hız değeri $rad=5,3$ mg/Ldk'ya kadar düşmüştür. Şekil 5.84'de PAN-*Candida utilis* kompoziti için sabit nikel(II) derişiminde başlangıç bakır(II) derişimindeki adsorplanan derişim miktarı 37,2 mg/L iken sadece PAN için bu değer 30,01 mg/L olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak nikel(II) iyonunun, bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde olduğu ve yeni elde edilen kompozitin adsoplama kapasitesinin daha iyi olduğu söylenebilir.

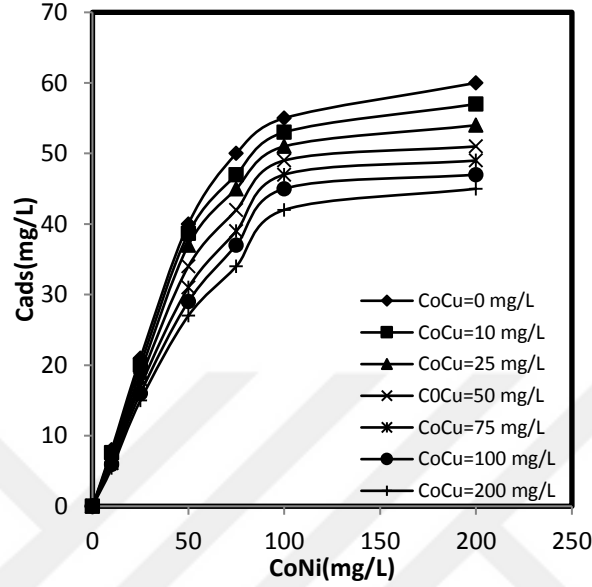
5.3.1.2 Sabit bakır(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç nikel(II) iyon Derişimlerinin Etkisi

İkili metal iyonu bakır(II)-nikel(II) karışımlarının PAN ve PAN-*Candida utilis* 'e adsorpsiyon çalışmaları, bakır (II) ve nikel(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 4,0da, 10-240 dk temas süresinde yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25⁰C'de sabit tutularak, her deney seti başlangıç nikel(II) iyon derişimi 10,0-200,0mg/L aralığında değişirken, 200,0 mg/L'ye kadar değişen bakır(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, nikel(II) başlangıç derişimin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır(II), nikel(II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon derişiminin etkisi araştırılmış, tek metal iyonu durumundaki hız ve derişimdeki değişim değerleriyle karşılaştırılmıştır. pH 4,0da sabit başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde, başlangıç nikel(II) iyon derişimindeki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi şekil 5.86'da sunulmuştur. Şekil 5.86'da görüldüğü üzere bakır(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede adsorplanan nikel(II) iyonunun hızını azaltıcı yönde etkilemiştir. Örneğin ortamda bakır(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç nikel(II) iyonunun derişimdeki dengede adsorplama hızı rad= 8,8 mg/Ldk iken, aynı başlangıç nikel(II) iyonu derişiminde, ortamdaki bakır(II) iyonu derişimini 100 mg/L'ye çıkarıldığında dengedeki hız miktarı rad=5,5 mg/Ldk 'ya düştüğü görülmektedir. Sonuç olarak nikel(II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak bakır(II) iyon derişimindeki artışın nikel(II) adsorpsiyon hızının düşürdüğü gözlenmektedir.

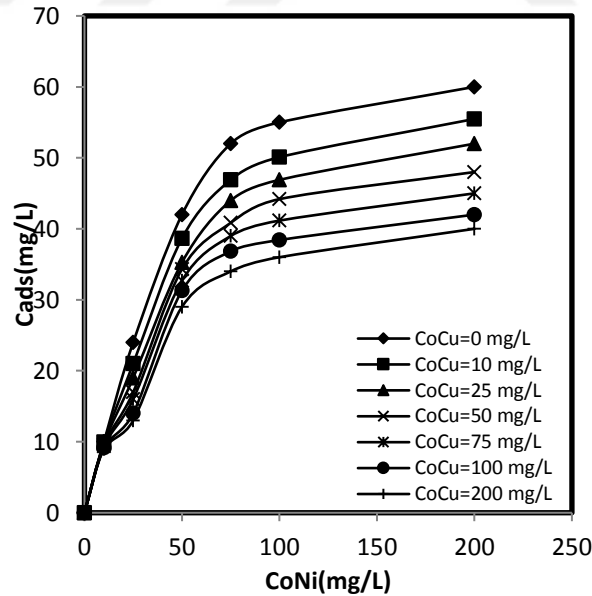


Şekil 5.86 pH 4,0'da PAN-*Candida utilis* kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi

Şekil 5.87 ve şekil 5.88’de PAN ile kompozit malzeme (PAN-*Candida utilis*) karşılaştırıldığında kompozit malzemenin sabit bakır(II) derişimindeki başlangıç nikel(II) iyonlarının derişime etkisi incelendiğinde adsorpsiyon denge değeri kompozit malzeme için daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5.87 pH 4,0’da PAN-*Candida utilis* kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon denge değeri üzerine etkisi



Şekil 5.88 pH 4,0’da sadece PAN adsorbenti ile sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon denge değeri üzerine etkisi

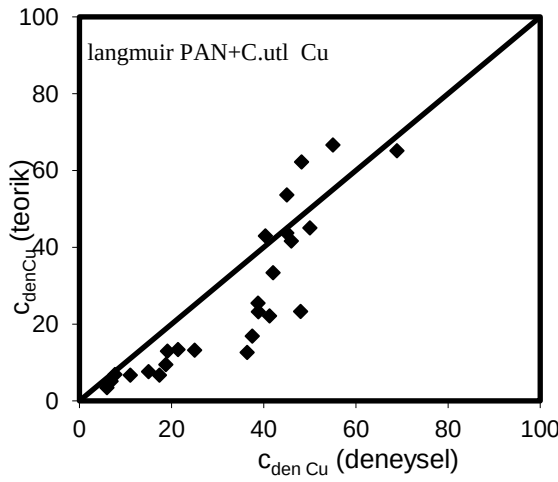
Şekil 5.87’de PAN-*Candida utilis* kompoziti için sabit bakır(II) derişiminde başlangıç nikel(II) derişimindeki adsorpsiyon denge değeri 46,2 mg/L iken, şekil

5.88'deki sadece PAN için bu değer 38,01 mg/L olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak nikel(II) iyonunun, bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde olduğu ve yeni elde edilen kompozitin adsoplama kapasitesinin daha iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca bakır(II)-nikel(II) ikilikarışımlarında da, PAN ve PAN-*Candida utilis* için bakır(II) iyonlarının nikel(II) iyonlarına oranla daha iyi adsorplandığı görülmüştür.

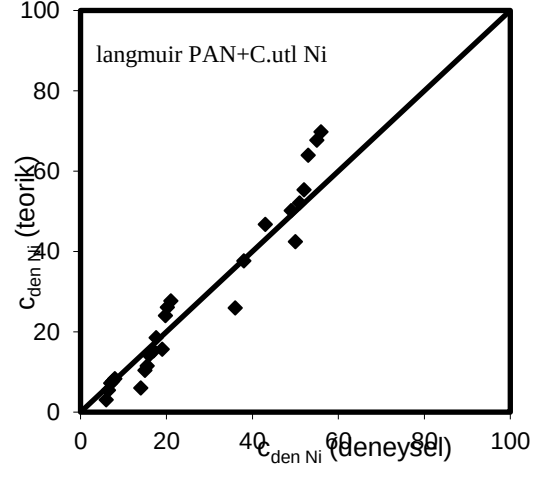
5.3.1.3 Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal İyonu Karışımlarına Langmuir Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması

Çizelge 5.25 PAN-*Candida utilis* kompozit malzeme için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sisitemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri

Langmuir Sabitleri $R^2 = 0,999$	Bakır(II)	Nikel(II)
A	0,966	1,102
B	1,532	0,922
%Hata	10,12	14,12

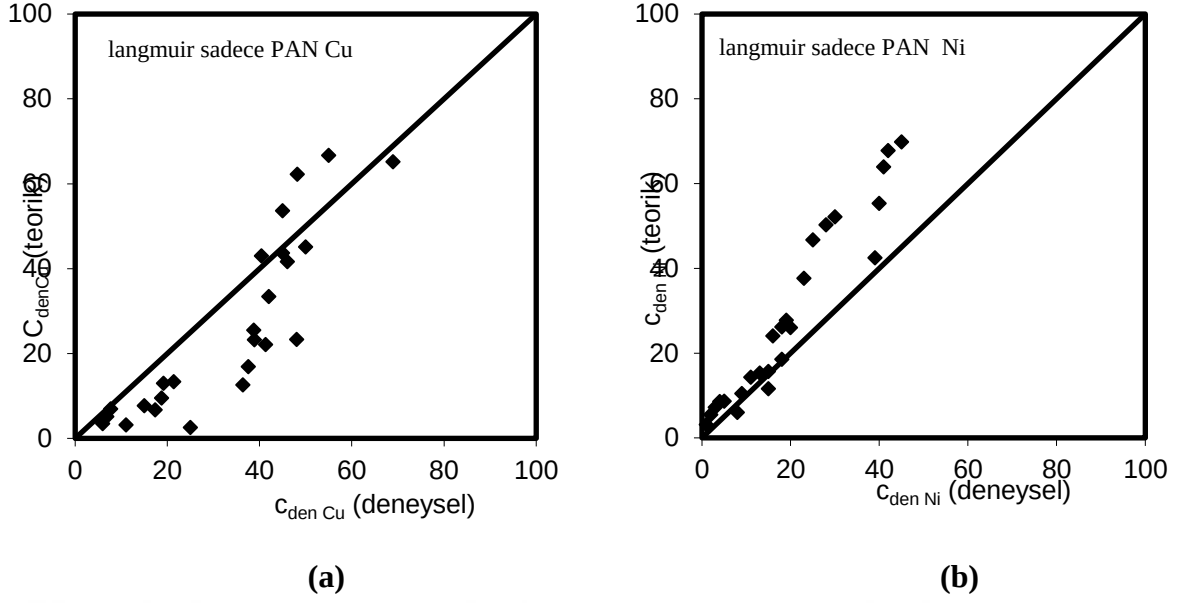


(a)



(b)

Şekil 5.89 pH 4,0'da PAN-*Candida utilis* kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



Şekil 5.90 pH 4,0'da sadece PAN polimeri için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

Çizelge 5.26 Sadece PAN polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri

Langmuir Sabitleri $R^2=0,998$	Bakır(II)	Nikel(II)
α	0,866	0,889
β	1,112	0,722
%Hata	13,12	15,12

Çizelge 5.25 ve çizelge 5.26'da görüldüğü gibi PAN-*Candida utilis* kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımının adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon sabitlerine bakıldığında sonuçlar, sadece PAN polimerinde elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

5.3.1.4 Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Freundlich Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması

pH 4.0 değerinde bakır (II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımlarının PAN ve PAN-*Candida utilis* 'e adsorpsiyonunun eşitlik 4.13'de verilen Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu varsayılabilir. Her metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon sabitleri bilgisayarda MSeXcel programı yardımıyla, deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri (şekil 5.91 ve şekil 5.92) ile K_F ve $1/n$ değerler kullanılarak, teorik q_{den} değerleri hesaplatılmış, deneysel q_{den} değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının PAN ve PAN-

Candida utilis'e adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır.

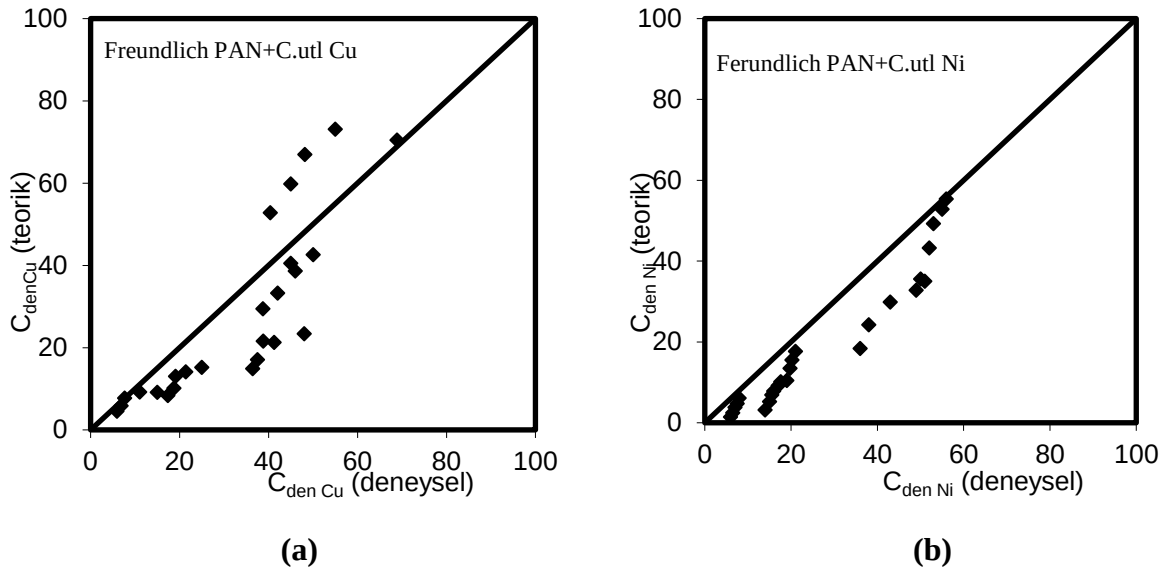
Çizelge 5.27 PAN-*Candida utilis* kompozit malzeme için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında ikibileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri

Freundlich sabitleri $R^2=0,995$	Bakır(II)	Nikel(II)
x	0,798	0,863
y	0,542	0,998
z	1,097	0,992
% Hata	14,33	11,21

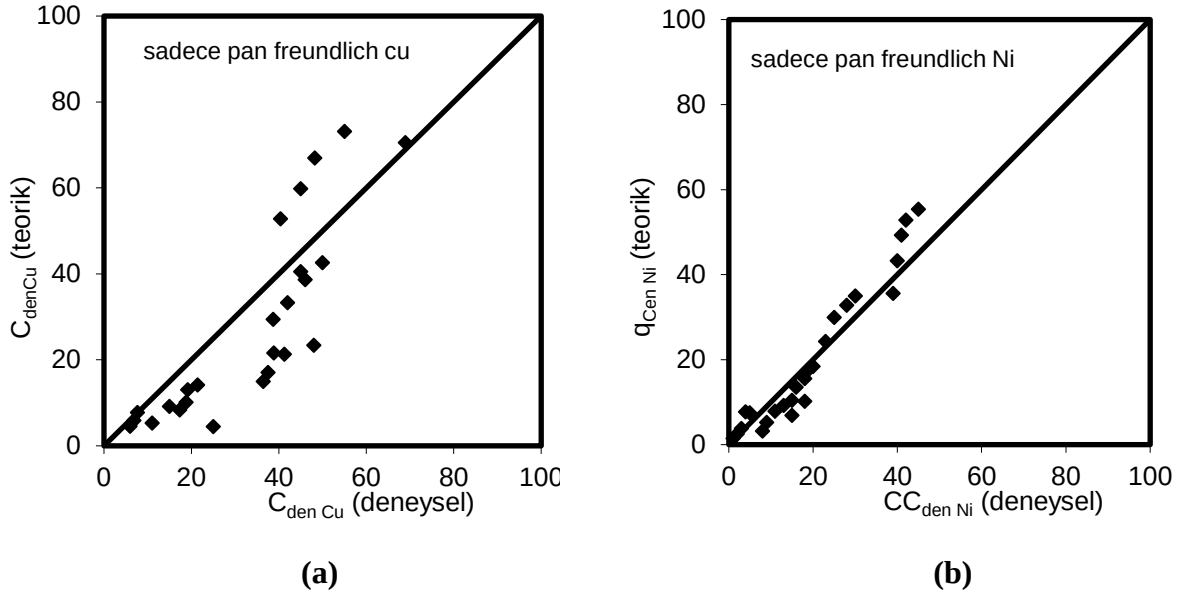
Çizelge 5.28 Sadece PAN polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri

Freundlich sabitleri $R^2=0,994$	Bakır(II)	Nikel(II)
x	0,698	0,763
y	0,042	0,598
z	0,997	0,892
% Hata	12,33	12,21

Çizelge 5.27 ve çizelge 5.28' de Freundlich izoterm sabit değerlerine bakıldığında PAN-*Candida utilis* kompozitinin PAN polimerine kıyasla daha yüksek olduğu ve Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür.



Şekil 5.91 pH 4,0'da PAN-*Candida utilis* kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

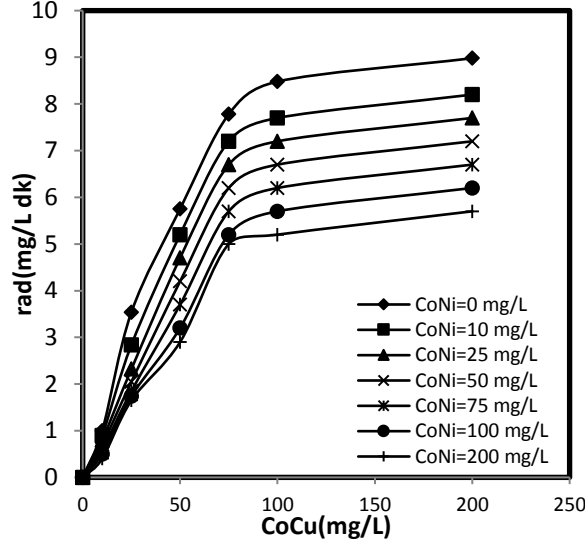


Şekil 5.92 pH 4,0’da sadece PAN polimeri için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

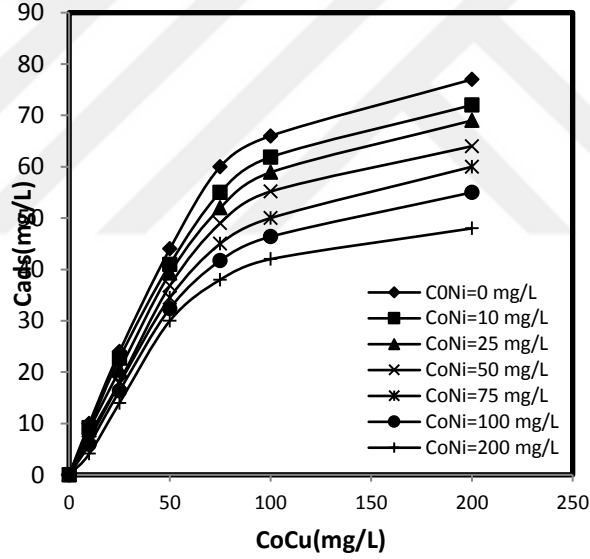
5.3.2 Bakır (II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarının Kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*’e Adsorpsiyonu

5.3.2.1 Sabit nikel(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç bakır(II) iyon Derişimlerinin Etkisi

İkili metal iyonu bakır(II)-nikel(II) karışımlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*’e adsorpsiyon çalışmaları, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 4,0’da, 10-240 dk temas süresinde yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C’de sabit tutularak, her deney seti başlangıç bakır (II) iyon derişimi 10,0-200,0 mg/L aralığında değişirken, 200,0mg/L’ye kadar değişen nikel(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır(II), nikel(II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon derişim miktarı üzerinde etkisi araştırılmış, tek metal iyonu durumundaki hız ve derişim denge değerleriyle karşılaştırılmıştır. pH 4,0’da sabit başlangıç nikel(II) iyon derişimlerinde, başlangıç bakır(II) iyon derişimindeki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi şekil 5.93 ’de sunulmuştur. Bakır(II) iyon derişiminin artmasıylaadsorpsiyon arttığı, ancak nikel(II) iyon derişimindeki artışın bakır (II) adsorpsiyon hızının düşürdüğü gözlenmektedir. Kitosan polimeri ile kompozit (Kitosan-*Candida utilis*) karşılaştırıldığında kompozit malzemenin değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



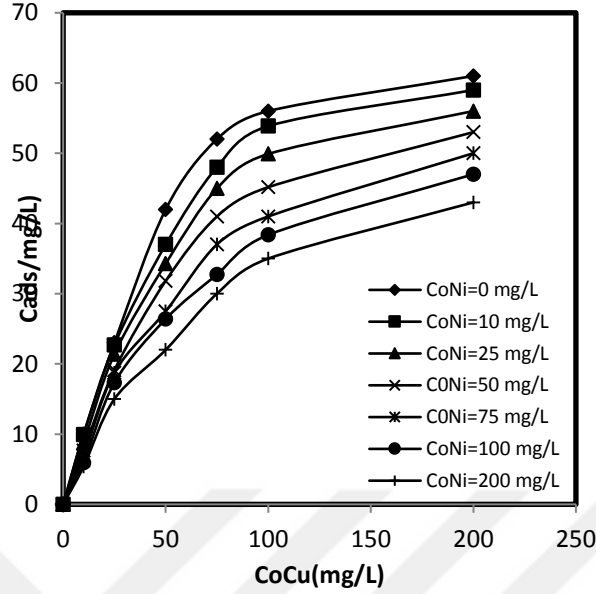
Şekil 5.93 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi (T:25°C;X;1g/L;KH;150ppm)



Şekil 5.94 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompozitinin sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi (T:25°C;X;1g;KH;150ppm)

Şekil 5.95'e bakıldığında sadece kitosan için yine ortamdaki nikel(II) iyonunun derişiminin artması ile çözeltiden giderilen bakır(II) iyonlarının giderimi miktarını azaltıcı yönde etkilediği görülmektedir. Örneğin ortamda nikel(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç bakır(II) iyonun derişimde dengede adsorplanan bakır(II) iyonu hızı $rad=9,0 \text{ mg/Ldk}$ iken, aynı başlangıç bakır(II) iyonu derişiminde, ortamdaki nikel(II)

iyonu derişimi 200 mg/L' ye çıkarıldığında dengede adsorplanan bakır(II) iyonun hız değeri $rad=6,2 \text{ mg/L dk'ya}$ kadar düşmüştür.



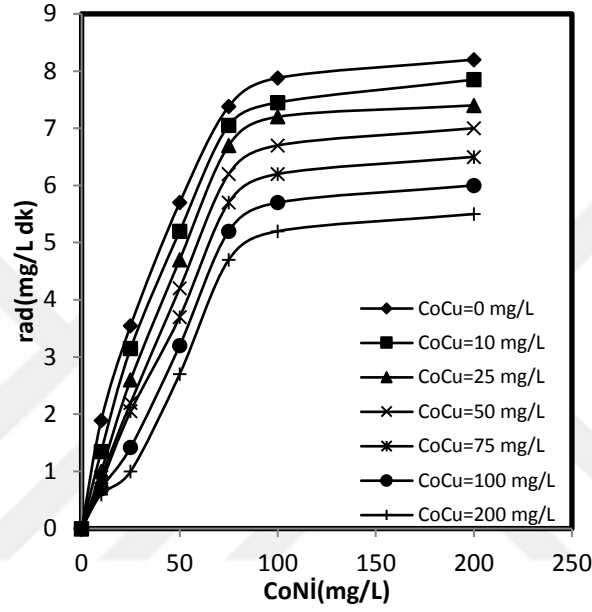
Şekil 5.95 pH 4,0'da sadece Kitosan polimeri ile sabit nikel(II) derişimlerinde başlangıç bakır(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi (T:25°C;X;1g; KH;150 ppm)

Şekil 5.94'de PAN-*Candida utilis* kompoziti için sabit nikel(II) derişiminde başlangıç bakır(II) derişimindeki adsorplanan derişim miktarı 48,2 mg/L iken şekil 5.95'de ise sadece PAN için bu değer 38,11 mg/L olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak nikel(II) iyonunun, bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde olduğu ve yeni elde edilen kompozitin adsoplama kapasitesinin daha iyi olduğu söylenebilir.

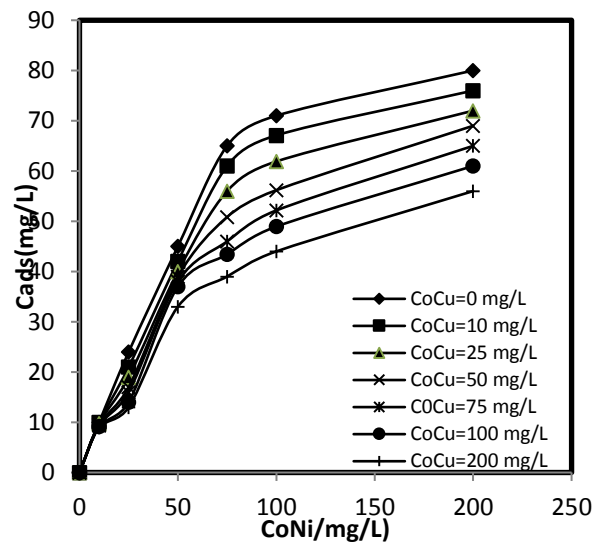
5.3.2.2 Sabit bakır(II) iyon Derişimlerinde Başlangıç nikel(II) iyon Derişimlerinin Etkisi

İkili metal iyonu bakır(II)-nikel(II) karışımlarının kitosan ve kitosan-*Candida utilis*'e adsorpsiyon çalışmaları, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 4,0'da, 0-240 dk temas süresinde yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C'de sabit tutularak, her deney seti başlangıç nikel (II) iyon derişimi 10,0-200,0 mg/L aralığında değişirken, 200,0 mg/L'ye kadar değişen bakır(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, nikel(II) iyonu başlangıç derişimin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır (II), nikel(II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri üzerinde etkisi araştırılmış, tek metal iyonu durumundaki hız ve derişimdeki denge değerleriyle karşılaştırılmıştır. pH 4,0'da sabit başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde, başlangıç nikel(II) iyon derişimindeki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi şekil 5.94 'de sunulmuştur. Şekil 5.96'da görüldüğü üzere bakır(II) iyonunun derişimindeki artış, dengede

adsorplanan nikel(II) iyonunun hızını azaltıcı yönde etkilemiştir. Örneğin ortamda bakır(II) iyonu bulunmazken 100 mg/L başlangıç nikel(II) iyonunun derişimdeki dengede adsorplama hızı $rad=8,3$ mg/Ldk iken, aynı başlangıç nikel(II) iyonu derişiminde, ortamdaki bakır(II) iyonu derişimini 100 mg/L'ye çıkarıldığında dengedeki hız miktarı $rad=5,6$ mg/Ldk 'ya düştüğü görülmektedir. Sonuç olarak nikel(II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak bakır(II) iyon derişimindeki artışın nikel(II) adsorpsiyon hızının düşürdüğü gözlenmektedir.

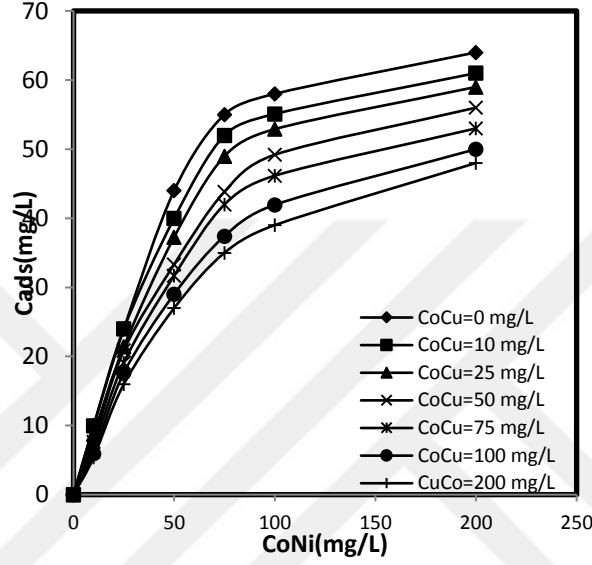


Şekil 5.96 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorpsiyon hızına etkisi (T:25°C; X:1g; KH;150ppm)



Şekil 5.97 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompozitinin sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi (T:25°C; X:1g; KH;150ppm)

Şekil 5.97’de Kitosan-*Candida utilis* kompoziti için sabit bakır(II) derişiminde başlangıç nikel(II) derişimindeki adsorplanan dengedeki derişim miktarı (Cads) 48,2 mg/L iken, şekil 5.98’deki sadece kitosan için bu değer 42,01 mg/L olarak gözlenmiştir. Nikel(II) iyonunun, bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde olduğu ve yeni elde edilen kompozitin adsoplama kapasitesinin daha iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca bakır(II)-nikel(II) ikili karışımlarında da, kitosan ve Kitosan-*Candida utilis* için bakır(II) iyonlarının nikel(II) iyonlarına oranla daha iyi adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 5.98 pH 4,0’da sadece Kitosan polimer malzeme ile sabit bakır(II) derişimlerinde başlangıç nikel(II) derişiminin adsorplanan bakır(II) iyon derişimi üzerine etkisi (T:25°C;X;1g/L;KH;150ppm)

Şekil 5.97-98’de kitosan ile kompozit malzeme (Kitosan-*Candida utilis*) ve şekil 5.87-88 PAN ve kompozit malzeme (PAN-*Candida utilis*) karşılaştırıldığında kitosan ile hazırlanan yeni kompozit malzemenin sabit bakır(II) derişimindeki başlangıç nikel(II) iyonlarının derişime etkisi incelendiğinde adsorpsiyon denge değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

5.3.2.3 Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Langmuir Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması

pH 4.0 değerinde bakır (II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*’e adsorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında karışım içerisindeki nikel(II) iyonunun varlığının bakır(II) iyonunun adsorpsiyonu zalatıcı yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu karışımın eşitlik 4.12’de verilen Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu varsayılarak, her metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon sabitleri bilgisayarda

MSEExcel programı yardımıyla, deneysel C_{den} değerleri (şekil 5.99 ve şekil 5.100) ve tek metal iyonu durumunda bulunan değerler kullanılarak teorik q_{den} değerleri hesaplatılmış, deneysel q_{den} değerleriyle kıyaslanarak ikilimetal iyonu karışımlarının kitosan ve kitosan-*Candida utilis*'e adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır.

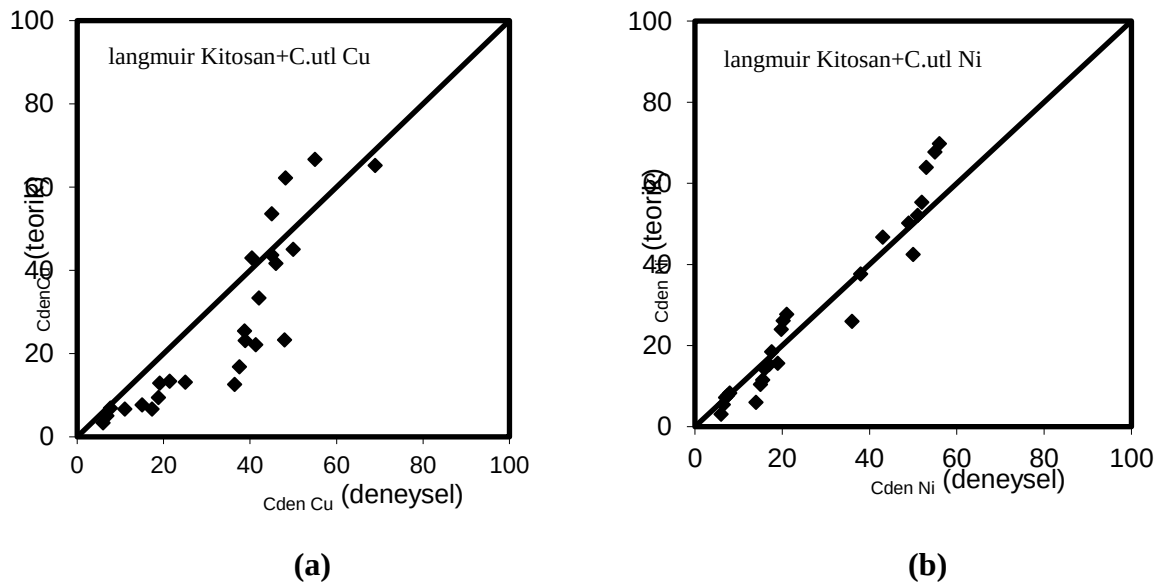
Çizelge 5.29 Kitosan- *Candida utilis* kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sisitemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri

Langmuir Sabitleri $R^2=0,997$	Bakır(II)	Nikel(II)
α	0,766	1,992
β	1,532	0,922
%Hata	10,12	11,82

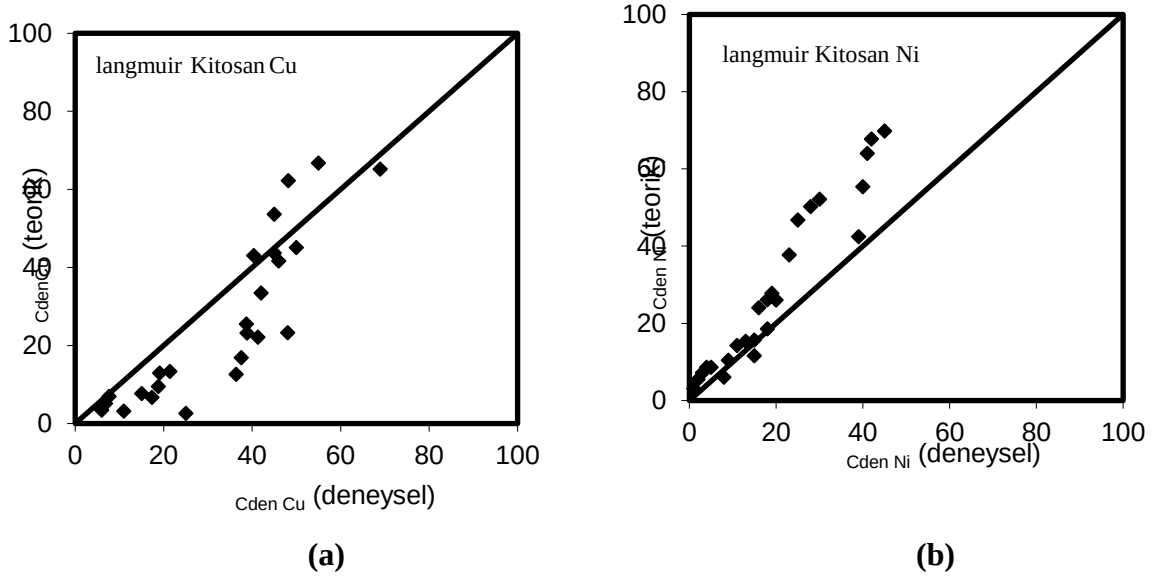
Çizelge 5.30 Sadece Kitosan polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan α, β adsorpsiyon sabitleri ve % hata değerleri

Langmuir Sabitleri $R^2=0,999$	Bakır(II)	Nikel(II)
α	0,567	0,993
β	1,438	0,886
%Hata	11,26	13,12

Çizelge 5.29 ve çizelge 5.30 karşılaştırdığımızda Kitosan-*Candida utilis* kompoziti için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında Langmuir izoterm sabitlerinin değerleri daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 5.99 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompoziti ile sabit (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik C_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması.



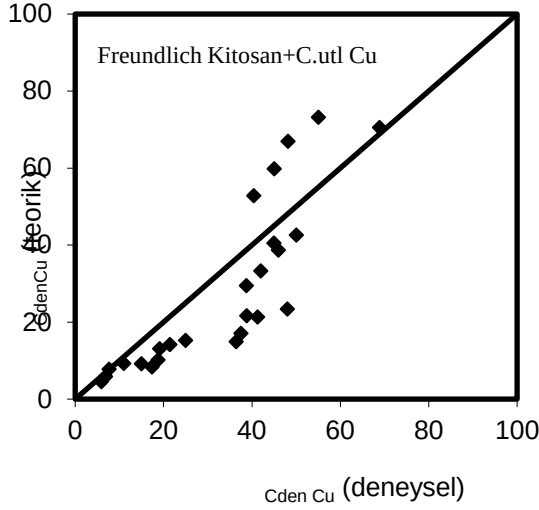
Şekil 5.100 pH 4,0’da sadece Kitosan polimer ile sabit (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik C_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

5.3.2.4 Bakır(II)-Nikel(II) ikili Metal iyonu Karışımlarına Freundlich Adsorpsiyon Eşitliğinin Uygulanması

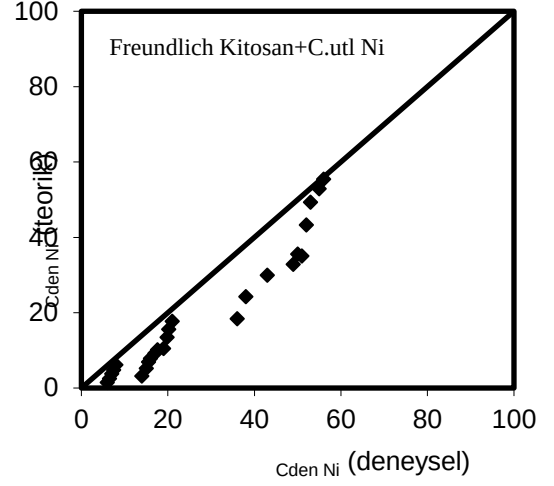
Sabit pH değerinde bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*’e adsorpsiyonunun eşitlik 4.13’de verilen Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu varsayılarak her metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon sabitleri bilgisayarda MSEXcel programı yardımıyla, deneysel C_{den} değerleri (şekil 5.101 ve şekil 5.102) ile K_F ve $1/n$ değerler kullanılarak, teorik q_{den} değerleri hesaplatılmış, deneysel C_{den} değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının kitosan ve Kitosan-*Candida utilis*’e adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır.

Çizelge 5.31 Kitosan-*Candida utilis* kompozit malzeme için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri

Freundlich sabitleri $R^2=0,995$	Bakır(II)	Nikel(II)
x	1,213	0,588
y	1,432	0,137
z	4,314	0,988
% Hata	15,67	9,21

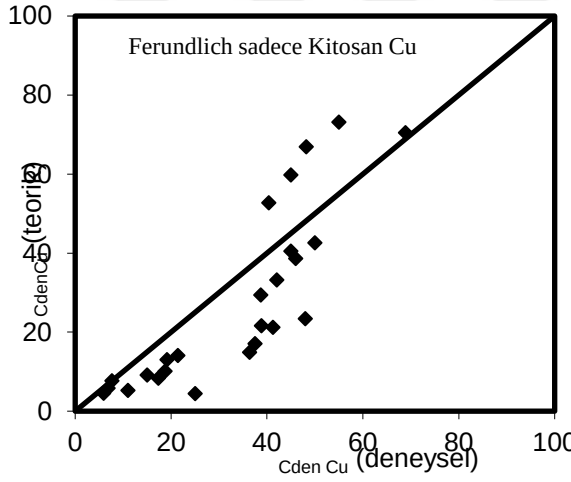


(a)

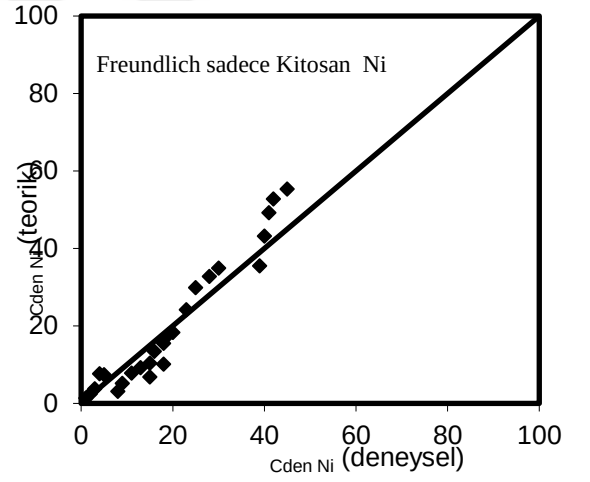


(b)

Şekil 5.101 pH 4,0'da Kitosan-*Candida utilis* kompoziti için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik C_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması



(a)



(b)

Şekil 5.102 pH 4,0'da sadece Kitosan için (a) bakır(II), (b) nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik C_{den} değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması

Çizelge 5.32 Kitosan polimeri için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x,y,z adsorpsiyon sabitleri

Freundlich sabitleri $R^2=0,994$	Bakır(II)	Nikel(II)
x	0,898	0,863
y	0,442	0,798
z	0,997	0,812
% Hata	12,03	12,11

6.TARTIŞMA

Yapılan tez çalışmasında atık sulardaki bakır(II), nikel(II), (asitorange74) boyar madde, (tetrasiklin) ilaç karışımlarının yapay PAN polimeri ile doğal Kitosan polimerinin *Candida* türü mikroorganizmalara tutuklanmasıyla elde edilen sırasıyla; *PAN-Candida lipolytica*, *PAN-Candida membranaefaciens*, *PAN-Candida tropicalis*, *PAN-Candida utilis*, *PAN-Rhizopus delemar* ve *Kitosan-Candida lipolytica*, *Kitosan-Candida membranaefaciens*, *Kitosan-Candida tropicalis*, *Kitosan-Candida utilis*, *Kitosan-Rhizopus delemar* kompozitlerin adsorpsiyonu kesikli düzenli çalışan karıştırmalı kapta başlangıç pH'ının, adsorbent derişiminin ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak incelendi ve optimum pH 4,0 olarak bulundu. Genelde ağır metal kirliliği içeren atık sulardan ağır metal giderimi 20⁰C-25⁰C de gerçekleştirildiğinden ve sıcaklıklar artırılarak (25⁰C-55⁰C) sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkisi incelendiğinde ise uygun deney ortam sıcaklığı 25⁰C olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında tekli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel veriler ile adsorpsiyon hızları (r_{ad} ; mg metal iyonu/g adsorbent dk), adsorpsiyon denge değerleri (q_{den} ; mg metal iyonu/g adsorbent ve C_{den} ; mg metal iyonu/L çözelti) hesaplanmıştır. Çizelge 6.1'de PAN ve *PAN-Candida membranaefaciens*, *PAN-Candida utilis*, *PAN-Candida tropicalis*, *PAN-Candida lipolytica*, *PAN-Rhizopus delemar* kompozitleri; Kitosan ve *Kitosan-Candida membranaefaciens*, *Kitosan-Candida utilis*, *Kitosan-Candida tropicalis*, *Kitosan-Candida lipolytica*, *Kitosan-Rhizopus delemar* kompozitlerinin adsorpsiyon denge değerleri bakır(II), nikel(II) metal iyonu, asitorange74 (boyar madde) ve tetrasiklin (ilaç) için sırasıyla verilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında q_{den} için bakır(II), nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin adsorplama iyon miktarları tüm adsorbentler için sırasıyla Cu(II)>Ni(II)>ASO74>Tetrasiklin olup, en yüksek adsorplama miktarı bakır(II) metal iyonu olduğu görülmüştür. Bakır(II) metaliyonu için %Abs değeri yapay PAN ve doğal kitosan polimeri ile oluşturan kompozitlere bakıldığında kitosan ile oluşturulan kompozit malzemede adsorplanan madde miktarının PAN ile oluşturulan kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Nikel(II) metal iyonu, ASO74 (boyar madde) ve tetrasiklin (ilaç) maddesi için adsorplanan madde miktarına baktığımızda adsorbent madde miktarına karşı adsorplanan iyon miktarı (q_{den}) kitosan ile oluşturulan kompozitlerin PAN ile oluşturulan kompozitlerden daha yüksek değerler bulunmuştur.

Çizelge 6.1 Bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin için Ce, qe, % Abs değerleri

Cu 100mg/L(25°C)	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs	Cu	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs
PAN+C.mbr	33,8	8,1	70,53	KİTOSAN+C.mbr	18,66	9,61	83,74
PAN+C.utl	29,5	8,6	74,31	KİTOSAN+C.utl	14,16	10,06	87,66
PAN+C.trp	31,5	8,3	72,56	KİTOSAN+C.trp	17,16	9,76	85,05
PAN+C.lyp	34,6	7,8	69,45	KİTOSAN+C.lyp	19,5	9,4	82,81
PAN+R.dlm	30,1	8,4	73,38	KİTOSAN+R.dlm	16,16	9,71	85,73
PAN	35,1	7,7	68,83	KİTOSAN	24,5	8,83	78,28
Ni 100 mg/L 25°C	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs	Ni	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs
PAN+C.mbr	62,5	7,5	54,54	KİTOSAN+C.mbr	48	8,85	64,83
PAN+C.utl	58	7,95	57,81	KİTOSAN+C.utl	43	9,5	68,84
PAN+C.trp	61	7,65	55,63	KİTOSAN+C.trp	45,5	9,2	66,90
PAN+C.lyp	71	6,65	48,36	KİTOSAN+C.lyp	56,5	8	58,60
PAN+R.dlm	59,5	7,7	56,41	KİTOSAN+R.dlm	49	8,85	64,36
PAN	75,5	6,1	44,68	KİTOSAN	65	7,15	52,38
ASO74 100 mg/L 25°C	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs	ASO74	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs
PAN+C.mbr	38,82	6,13	61,24	KİTOSAN+C.mbr	31,64	6,8	68,4
PAN+C.utl	35,41	6,47	64,65	KİTOSAN+C.utl	27,17	7,3	72,8
PAN+C.trp	37,05	6,31	63,02	KİTOSAN+C.trp	33,29	6,6	66,7
PAN+C.lyp	39,41	6,07	60,63	KİTOSAN+C.lyp	36,11	6,4	63,9
PAN+R.dlm	37,17	6,31	62,93	KİTOSAN+R.dlm	28,11	7,2	71,9
PAN	54,11	4,59	45,91	KİTOSAN	37,76	6,2	62,2
Tetrasiklin 100 mg/L 25°C	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs	Tetrasklin	Cden(mg/L)	qden(mg/g)	%Abs
PAN+C.mbr	8,67	0,94	52,15	KİTOSAN+C.mbr	7,18	1,09	60,34
PAN+C.utl	7,89	1,01	56,27	KİTOSAN+C.utl	6,25	1,17	65,36
PAN+C.trp	8,51	0,94	52,60	KİTOSAN+C.trp	6,95	1,10	61,30
PAN+C.lyp	8,90	0,89	50,21	KİTOSAN+C.lyp	7,57	1,03	57,64
PAN+R.dlm	8,20	0,97	54,34	KİTOSAN+R.dlm	6,79	1,11	62,17
PAN	9,21	0,87	48,58	KİTOSAN	8,90	0,90	50,32

Deneydeki tüm adsorbentlerde ise PAN-*Candida utilis* ve kitosan-*Candida utilis* kompozit malzemenin q_{den} değerleri yüksek olup iki malzemeyi kıyasladığımızda elde edilen verilerde kitosan-*Candida utilis*>PAN-*Candida utilis* olduğu görülmüştür. Sonuç olarak q_{den} (mg madde/g adsorbent) g adsorbent miktarına adsorplanan iyon miktarı değerleri kitosan-*Candida utilis* daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Adsorbentlerin bakır(II), nikel(II), ASO74 ve tetrasiklin için %Abs (adsorpsiyon verimi) değerlerine baktığımızda sırasıyla PAN-*Candida utilis*>PAN-*Rhizopus delemar*>PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida membranaefaciens*>PAN-*Candida lipolytica*>PAN ve Kitosan-*Candida utilis*>Kitosan-*Rhizopus delemar*>Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*>Kitosan-*Candida lipolytica*>Kitosan olarak bulunmuştur. PAN ve kitosan ile oluşturulan kompozitleri karşılaştırdığımızda ise kitosan ile oluşturulan kompozitlerin adsorpsiyon verimlerinin PAN ile oluşturulan kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.2 Bakır(II), nikel(II), asitorange74, tetrasiklin için Langmuir ve Freundlich sabitleri

	KOMPOZİTLER (ADSORBENTLER) 1g	Langmuir			Freundlich		
		Q(mg/g)	b(L/mg)	R2	(KfL/g)	n	R2
Cu(II) 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	29	0,01	0,998	0,232	1,022	0,987
	PAN+C.utl	50	0,02	0,999	0,363	1,069	0,999
	PAN+C.trp	32,85	0,007	0,999	0,255	1,006	0,997
	PAN+C.lyp	18,82	0,017	0,99	0,212	0,994	0,987
	PAN+R.dlm	33,33	0,03	0,998	0,327	1,067	0,998
	PAN	12,57	0,035	0,996	0,276	1,107	0,983
	KİTOSAN+C.mbr	26,627	0,051	0,996	0,73	1,191	0,987
	KİTOSAN+C.utl	43,478	0,023	0,999	1,152	1,165	0,988
	KİTOSAN+C.trp	29,617	0,051	0,995	0,816	1,192	0,987
	KİTOSAN+C.lyp	20,31	0,032	0,993	0,482	1,019	0,992
	KİTOSAN+R.dlm	31,25	0,033	0,998	0,791	1,138	0,984
	KİTOSAN	14,48	0,069	0,99	0,324	1,006	0,983
Ni(II) 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	19,009	0,987	0,997	1	1,173	0,989
	PAN+C.utl	20,408	0,057	0,995	2,2	1,984	0,988
	PAN+C.trp	22,222	0,038	0,994	1,72	1,831	0,987
	PAN+C.lyp	23,222	0,028	0,996	1,35	1,739	0,989
	PAN+R.dlm	19,607	0,054	0,989	1,99	1,934	0,987
	PAN	15,641	0,017	0,998	0,086	1,598	0,993
	KİTOSAN+C.mbr	25,00	0,0069	0,996	2	0,871	0,99
	KİTOSAN+C.utl	26,31	0,0608	0,999	2,6	1,834	0,98
	KİTOSAN+C.trp	24,39	0,0145	0,999	2,05	1,730	0,997
	KİTOSAN+C.lyp	28,85	0,0024	0,998	2,54	1,064	0,998
	KİTOSAN+R.dlm	25,64	0,0391	0,996	1,69	1,636	0,987
	KİTOSAN	22,50	0,0054	0,998	2,09	1,182	0,997
ASO74 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	20,40	0,0101	0,999	0,227	1,111	0,997
	PAN+C.utl	15,38	0,01794	0,999	0,306	1,162	0,998
	PAN+C.trp	17,24	0,01382	0,999	0,261	1,131	0,998
	PAN+C.lyp	28,57	0,00644	0,999	0,196	1,070	0,997
	PAN+R.dlm	25,64	0,00871	0,998	0,248	1,107	0,999
	PAN	10,00	0,01249	0,995	0,142	1,149	0,998
	KİTOSAN+C.mbr	31,25	0,00682	0,996	0,199	1,004	0,993
	KİTOSAN+C.utl	23,80	0,01129	0,993	0,251	1,017	0,984
	KİTOSAN+C.trp	17,85	0,01370	0,998	0,257	1,103	0,996
	KİTOSAN+C.lyp	25,64	0,00757	0,998	0,201	1,059	0,993
	KİTOSAN+R.dlm	25,00	0,01020	0,994	0,238	1,016	0,984
	KİTOSAN	14,92	0,01024	0,996	0,142	0,974	0,994
Tetra- siklin 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	1,587	0,129	0,986	0,194	1,394	0,995
	PAN+C.utl	1,349	0,246	0,986	0,276	1,618	0,995
	PAN+C.trp	1,234	0,257	0,978	0,272	1,745	0,997
	PAN+C.lyp	1,416	0,147	0,983	0,195	1,457	0,997
	PAN+R.dlm	1,445	0,206	0,985	0,262	1,574	0,997
	PAN	7,757	0,044	0,994	0,097	1,131	0,995
	KİTOSAN+C.mbr	2,00	0,1326	0,99	0,243	1,340	0,997
	KİTOSAN+C.utl	2,30	0,1430	0,991	0,293	1,321	0,999
	KİTOSAN+C.trp	1,63	0,2234	0,981	0,309	1,562	0,998
	KİTOSAN+C.lyp	4,60	0,0348	0,991	0,155	1,076	0,995
	KİTOSAN+R.dlm	2,15	0,1440	0,998	0,285	1,400	0,998
	KİTOSAN	1,71	0,0980	0,987	0,161	1,297	0,996

Deneysel çalışma verilerine göre çizelge 6.2’de bakır(II) metal iyonunun PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozitleri ve PAN adsorbentlerin adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında PAN-*Candida utilis* ve PAN-*Rhizopus delemar* kompozitlerin her iki Langmuir ve Freundlich izotermine, diğer kompozitler ve PAN ise Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve kitosan üzerine bakır(II) metal iyonunun adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında ise oluşturulan kompozitlerin hepsi Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Kompozitlerin bakır(II) metal iyonu için Langmuir izotermine uyum sağlaması adsorbent yüzeyin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını işaret ettiğini söyleyebiliriz. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi ifade eden Q^0 değerine bakıldığında bakır(II) iyonları için en yüksek değeri PAN-*Candida tropicalis* < Kitosan-*Candida utilis* kompozit malzemede olduğunu göstermektedir.

Nikel(II) metal iyonu için yapılan çalışmalarda PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve PAN üzerine adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar* kompozitlerinin ve kitosan üzerine nikel(II) metal iyonu adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi ifade eden Q^0 değerine bakıldığında nikel(II) iyonları için en yüksek değeri PAN-*Candida lipolytica* < Kitosan-*Candida lipolytica* kompozit malzemede olduğunu göstermektedir.

Asitorange74 boyar maddesinin adsorpsiyonu için PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica* kompozit malzeme üzerine adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında Langmuir izotermine, sadece PAN ve PAN-*Rhizopus delemar* Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyum sağlaması adsorbent yüzeyinin heterojen özelliğe sahip olabileceğine ve adsorpsiyonun fiziksel olarak meydana gelebileceğini işaret eden bir durum olduğunu kabul edebiliriz. Ayrıca

Freundlich izotermine uyum sağlayan kompozit malzemele bakıldığında ise adsorpsiyon derecesini (şiddeti) gösteren n değerinin $n < 1$ şartını sağladığı görülmektedir. Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve kitosan üzerine asitorange74 adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında ise Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Her iki farklı yapay ve doğal polimer ile oluşturulan kompozit malzemenin Langmuir izotermine uyum sağlaması kompozit malzemenin yüzeyin homojen olduğunu gösterir.

Tetrasiklin (ilaç) maddesinin adsorpsiyonu için PAN-*Candida membranaefaciens*, PAN-*Candida utilis*, PAN-*Candida tropicalis*, PAN-*Candida lipolytica*, PAN-*Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve PAN üzerine adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştü. Adsorpsiyon şiddeti değerleri beklenen şartı $n > 1$ sağlamıştır. Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Rhizopus delemar* kompozit malzeme ve kitosan üzerine tetrasiklin adsorpsiyonunda korelasyon değerlerine bakıldığında Freundlich izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Her iki farklı polimerle elde edilen kompozit malzemenin Freundlich izotermine uyum sağlaması malzemenin yüzeyinin heteroğen özelliğe sahip olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel gerçekleştiğini söylebiliriz ve ayrıca adsorpsiyon şiddeti değerleri beklenen şartı $n > 1$ sağlamıştır (Başbüyük ve Foster, 2003). Sonuç olarak elde edilen kompozit malzemelerin bakır(II), nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin için oluşturulan izoterm eğrilerine bakıldığında Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu gösterilmiştir. Her iki farklı polimerle elde edilen kompozitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin birbirini doğrular nitelikte olduğu saptanmış, kapasiteler kıyaslandığında bakır(II) > Nikel(II) > Asitorange74 > tetrasiklin olarak sıralayabiliriz. Yapay (PAN)ve doğal (kitosan) polimer ile oluşturulan kompozitlerde ise adsorplama kapasitesi kıyaslandığında kitosan polimeri ile oluşturulan kompozit malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin, PAN polimerine oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bakır (II) ve nikel(II) ağır metal iyonları için ikili karışımlarda PAN-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri ve PAN-Kitosan adsorpsiyon çalışmalarında, optimum pH değerlerinin aynı olmasından dolayı pH 4,0 de yapılmıştır. İkili karışım deneylerinde nikel(II) derişimi sabit tutulup bakır(II) iyon derişimi değiştirilerek, adsorpsiyon hızı ve dengede adsorplanan metal iyonu miktarları üzerinde etkileri

araştırılmıştır. Bakır(II) ve nikel(II) ikili karışımında, bileşenlerden derişim sabit tutulup diğeri artırıldığında; artan bakır(II)/nikel(II) derişimiyle bakır(II)/nikel(II) adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan miktarının arttığını; ancak sabit tutulan bakır(II)/nikel(II) derişimindeki artışın ise bu hızı ve dengede adsorplanan miktarı düşürdüğü gözlenmektedir. Bu durumda metal iyonları ikili karışımlarında adsorbentlerden biri ve diğeri ikinci iyon tarafından kullanılmaktadır. Bu durumda ise bu karşılıklı etkileşim birbirinin adsorlanmasını azaltıcı yönde olduğunu göstermektedir. PAN-*Candida utilis*, PAN ve Kitosan-*Candida utilis*, kitosan ile yapılan ikili karışım çalışmaları sonucunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modeline uyumluluğunu araştırmak, adsorpsiyon sabitlerini saptamak amacıyla MS Excel programı kullanılmıştır. Bu program yardımıyla PAN-*Candida utilis*, PAN ve Kitosan-*Candida utilis*, kitosan adsorbentleri Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüş, hesaplanan adsorpsiyon sabitleri kullanılarak teorik q_{den} değerleri bulunmuş, bu değerler q_{den} değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.3 Bakır(II) ve nikel(II) ikili karışımlarda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

PAN			PAN+C.utl		
Langmuir Sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)	Langmuir Sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)
α	0,866	0,889	α	0,966	1,102
β	1,112	0,722	β	1,532	0,922
%Hata	13,12	15,12	%Hata	10,12	14,12
$q_e(\text{mg/g})$	5,3	4,2	$q_e(\text{mg/g})$	7,2	5,65
$C_{den}(\text{mg/L})$	40	45,5	$C_{den}(\text{mg/L})$	36	42
Freundlich sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)	Freundlich sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)
x	0,798	0,863	x	1,213	0,588
y	0,542	0,998	y	1,432	0,137
z	1,097	0,992	z	4,314	0,988
% Hata	14,33	11,21	% Hata	15,67	9,21
KİTOSAN			KİTOSAN+C.utl		
Langmuir Sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)	Langmuir Sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)
α	0,766	1,992	α	0,567	0,993
β	1,032	0,622	β	1,438	0,886
%Hata	10,12	11,82	%Hata	11,26	13,12
$q_e(\text{mg/g})$	7,61	6,12	$q_e(\text{mg/g})$	8,1	7,5
$C_{den}(\text{mg/L})$	38,3	41	$C_{den}(\text{mg/L})$	35	36
Freundlich sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)	Freundlich sabitleri	Bakır(II)	Nikel(II)
x	0,898	0,863	x	1,213	0,588
y	0,442	0,798	y	1,432	0,137
z	0,997	0,812	z	4,314	0,988
% Hata	12,03	12,11	% Hata	15,67	9,21

Bu karşılaştırma sonucunda çizelge 6.3'de elde edilen değerler oluşturulan kompozit malzemenin sadece (PAN-kitosan) polimere göre kıyasla daha yüksek değerler ve iki

kompozit malzeme karşılaştırıldığında ise Kitosan-*Candida utilis* 'in PAN-*Candida utilis* 'e göre daha yüksek değerlerde edilmiştir. Bu da ikili karışımlarda adsorplama kapasitesini sıraladığımızda Kitosan-*Candida utilis*>PAN-*Candida utilis*>kitosan>PAN şeklindedir.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen aşağıdaki tabloda, yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeline hesaplanan hız sabitleri değerlendirildiğinde bakır(II) metal iyonun adsorpsiyonun derişime ve zamana bağlı, kimyasal olduğu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum adsorbent ile çözünen arasında iyon değişimi yada kompleks oluşumunu içeren kimyasal bir sürecin hız sınırlayıcı bir basamak olduğunu ve adsorpsiyonun derişime bağlı olduğunu ifade etmektedir (Ho ve McKay, 1999). Çizelge 6.4'de PAN ve Kitosan ile yapılan kompozitleri karşılaştırdığımızda bakır(II) iyonları için; PAN ile yapılan kompozitlerin yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uygun olduğu, kitosan ile oluşturulan kompozit malzemelerde ise hepsi yalancı birinci derceden hız denkleminde uygun olduğu görülmüştür.

Nikel(II) metal iyonu için; PAN ve PAN-mikroorganizma kompozitlerinin yalancı ikinci dereceden hız modeline uygun olup, kitosan ve kitosan-mikroorganizma kompozitler ise yalancı ikinci dereceden hız modeline uygun olduğu görülmüştür. PAN ile yapılan kompozit malzemenin kitosan ile yapılan kompozit malzemeye oranla hız sabitleri (k_2) daha yüksek olduğu görülmüştür.

Asitorange74 boyar maddesi için; PAN ve kitosan ile yapılan kompozit malzeme karşılaştırıldığında ise her ikiside yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uygun olduğu, PAN ile yapılan kompozit malzemenin hız sabiti (k_2) değerleri daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tetrasiklin maddesi için; PAN ve kitosan ile yapılan kompozit malzeme karşılaştırıldığında ise her ikiside yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uygun olduğu kitosan ile oluşturulan kompozit malzemenin hız sabiti değeri daha büyüktür. Çizelge 6.4'de görüldüğü gibi, yalancı birinci ve ikinci derecede kinetik hız modellerinin hesaplanan teorik ve deneysel q değerleri yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 6.4 Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik hız modeli sabitleri

	KOMPOZİTLER	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			deneysel
	ADSORBENTLER (1g)	qe(mg/g)	k ₁ (dak-1)	R ²	qe(mg/g)	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	qe(mg/g)
Cu(II) 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	4,74	0,0024	0,995	8.15	0,00238	0,996	8,1
	PAN+C.utl	5,54	0,0023	0,987	8.52	0,003	0,998	8,64
	PAN+C.trp	5,11	0,0022	0,973	8.32	0,0041	0,997	8,33
	PAN+C.ylp	4,45	0,0021	0,963	7.85	0,0068	0,999	7,88
	PAN+R.dlm	5,32	0,0023	0,939	8.33	0,1001	0,999	8,41
	PAN	4,78	0,0020	9,939	7.78	0,043	0,998	7,76
	KİTOSAN+C.mbr	7,9	0,0025	0,991	3,571	0,0122	0,979	9,61
	KİTOSAN+C.utl	8,55	0,0024	0,973	3,444	0,0111	0,964	10,06
	KİTOSAN+C.trp	8,18	0,0023	0,998	3,389	0,0119	0,997	9,76
	KİTOSAN+C.ylp	7,92	0,0022	0,978	3,597	0,0113	0,965	9,4
	KİTOSAN+R.dlm	8,49	0,0021	0,998	3,378	0,0106	0,972	9,71
	KİTOSAN	7,56	0,0022	0,994	3,984	0,0106	0,976	8,83
Ni(II) 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	2,31	0,0023	0,992	6,84	0,0054	0,999	7,5
	PAN+C.utl	2,01	0,0023	0,988	6,32	0,0709	0,999	7,95
	PAN+C.trp	1,37	0,0038	0,975	6,62	0,0731	0,999	7,65
	PAN+C.ylp	1,45	0,0023	0,997	6,84	0,0553	0,998	6,65
	PAN+R.dlm	2,43	0,0023	0,980	6,53	0,0595	0,999	7,7
	PAN	2,08	0,0023	0,988	6,85	0,0708	0,999	6,1
	KİTOSAN+C.mbr	2,74	0,0046	0,994	8,886	0,00358	0,995	8,85
	KİTOSAN+C.utl	5,22	0,0069	0,995	9,523	0,00308	0,996	9,5
	KİTOSAN+C.trp	2,16	0,0023	0,98	8,695	0,00651	0,991	9,2
	KİTOSAN+C.ylp	2,39	0,0023	0,986	9,174	0,00506	0,992	8
	KİTOSAN+R.dlm	3,99	0,0046	0,995	9,009	0,00431	0,997	8,85
	KİTOSAN	1,64	0,0023	0,957	9,433	0,00502	0,989	7,15
ASO 74 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	24,66	0,0046	0,989	6,21	0,0034	0,998	6,13
	PAN+C.utl	26,54	0,0046	0,994	7,61	0,0024	0,997	6,47
	PAN+C.trp	26,97	0,0092	0,996	6,5	0,0029	0,999	6,31
	PAN+C.ylp	27,74	0,0115	0,951	7,5	0,0026	0,997	6,07
	PAN+R.dlm	29,44	0,0046	0,996	7,31	0,0027	0,997	6,31
	PAN	25,52	0,0115	0,966	6,63	0,0027	0,998	4,59
	KİTOSAN+C.mbr	35,21	0,0023	0,992	6,47	0,0031	0,997	6,85
	KİTOSAN+C.utl	42,95	0,0023	0,991	7,66	0,0023	0,996	7,3
	KİTOSAN+C.trp	35,72	0,0023	0,962	6,45	0,0026	0,998	6,69
	KİTOSAN+C.ylp	34,35	0,0023	0,977	7,45	0,0027	0,998	6,4
	KİTOSAN+R.dlm	38,9	0,0023	0,978	7,57	0,0026	0,997	7,21
	KİTOSAN	32,06	0,0069	0,994	6,5	0,0022	0,997	6,22
Tetrasiklin 100 mg/L 25°C	PAN+C.mbr	8,41	0,0023	0,986	1,253	0,0801	0,996	0,94
	PAN+C.utl	8,99	0,0023	0,918	1,123	0,0843	0,998	1,01
	PAN+C.trp	8,43	0,0023	0,929	1,233	0,0931	0,998	0,94
	PAN+C.ylp	8,16	0,0023	0,954	1,283	0,0841	0,998	0,89
	PAN+R.dlm	8,85	0,0023	0,978	1,239	0,0733	0,996	0,97
	PAN	7,58	0,0023	0,968	1,322	0,0841	0,998	0,87
	KİTOSAN+C.mbr	10,16	0,0023	0,992	0,963	1,312	0,996	1,093
	KİTOSAN+C.utl	11,24	0,0023	0,998	0,925	1,3912	0,999	1,179
	KİTOSAN+C.trp	10,69	0,0023	0,992	0,962	1,2941	0,993	1,101
	KİTOSAN+C.ylp	11,24	0,0023	0,998	1,039	1,3008	0,999	1,031
	KİTOSAN+R.dlm	10,69	0,0023	0,992	0,946	1,3111	0,995	1,117
	KİTOSAN	9,79	0,0023	0,995	1,203	1,2092	0,996	0,902

En yüksek bakır(II) metali iyonu için hız sabiti (k₂) PAN-*Rhizopus delemar*, nikel(II) metali yonu için her ikisinde de hız sabiti (k₂) PAN-*Candida tropicalis*>Kitosan-*Candida tropicalis*, asitorange74 boyar maddesi için hız sabiti (k₂) PAN-*Candida membranaefaciens*>Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Tetrasiklin maddesi için ise

de hız sabiti (k_2) Kitosan-*Candida utilis* kompozit malzemelerin adsorpsiyon hız sabitleri bulunmuştur. Termodinamik değerlerinin verildiği çizelge 6.5’de görüldüğü gibi PAN-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* ve Kitosan-*Candida* (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*), *Rhizopus delemar* kompozitleri için ΔH değerlerinin $\Delta H < 0$ negatif olarak bulunmuştur. Bu araştırma için ΔH ‘ın negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon entalpi değerleri adsorpsiyon tipi hakkında bize bilgi vermektedir. Adsorpsiyon entalpi değerleri 0,5 ile 5 kcal/mol (2,1-20,9 kJ/mol) arasında ise fiziksel adsorpsiyon, entalpi değerleri (20,9-418,4 kJ/mol) arasında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir (Shuler ve Kargı 2002). Deneyler sonucunda oluşan kompozit malzeme için entalpi değerlerine bakıldığında (ΔH) adsorpsiyon sürecinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu söyleyebiliriz. Gibbs serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) kompozit malzemenin hepsinde beklenildiği gibi negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontan) olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla Gibbs serbest enerji (ΔG) değerlerinin azalması adsorpsiyon sürecinin hızlandığını, (ΔG) değerlerinin artmasıyla ise adsorpsiyon sürecinin yavaşladığını söyleyebiliriz (Smith,1987). Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan PAN-*Candida utilis* ve Kitosan-*Candida utilis* kompozit için farklı sıcaklıklarda 25°C-55°C yapılan deney sonucuna göre de Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin (ΔG) negatif olması adsorpsiyon sürecinde kendiliğinden olabileceği görülmüştür. İdeal katı-sıvı adsorpsiyonunda sıvı moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli yapıya geçişi negatif $\Delta S < 0$ entropi değişiminde gerçekleşir. PAN polimeri ile yapılan kompozit malzemede tetrasiklin adsorpsiyonunda ve sadece PAN polimeri için asitorange74 boyar madde için ve kitosan doğal polimer ile oluşturulan Kitosan-*Candida lipolytica*, Kitosan-*Candida membranaefaciens*, Kitosan-*Candida tropicalis*, Kitosan-*Rhizopus delemar* kompozitleri için entropi değerleri $\Delta S < 0$ negatif olarak bulunmuştur. Bu araştırma için entropi değerlerinin pozitif bulgusu $\Delta S > 0$; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen adsorpsiyon sürecinin bir bütün olarak değerlendirdiğimizde bu süreç katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak söyleyebiliriz. Ayrıca entropi değerlerinin $\Delta S > 0$ pozitif çıkması absorbent ile absorplanan arasında yapısal bir değişimin olabileceğinin de işaret etmektedir (Smith,1987).

Çizelge 6.5 Termodinamik denge değerleri

Termodinamik değerler 25°C-55°C , 100 mg/L Cu(II), Ni(II), ASO74, Tetrasiklin									
Cu(II)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Cu(II)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
PAN+C.mbr	4,256	-10550,195	8786,4805	-1747,603	KİTOSAN+C.mbr	4,4277712	-10975,644	5611,183	-5360
PAN+C.utl	4,305	-10673,109	9293,3355	-1214,675	KİTOSAN+C.utl	4,4724739	-11086,454	6505,633	-4587
PAN+C.trp	4,284	-10620,592	9171,094	-1380,124	KİTOSAN+C.trp	4,4432487	-11014,01	5357,7555	-5664
PAN+C.lyp	4,245	-10524,561	9051,834	-1479,892	KİTOSAN+C.lyp	4,4363994	-10997,031	5190,7915	-5808
PAN+R.dlm	4,300	-10659,939	9561,6705	-1095,785	KİTOSAN+R.dlm	4,4534355	-11039,261	9582,541	-1454
PAN	4,268	-10580,61	8100,7355	-2491,71	KİTOSAN	4,3997775	-10906,253	8571,8125	-2329
Ni(II)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Ni(II)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
PAN+C.mbr	3,995	-9905,3323	3530,096	-6374,34	KİTOSAN+C.mbr	4,1738256	-10346,159	-2465,4024	-12811
PAN+C.utl	4,057	-10057,321	6299,9095	-3766,24	KİTOSAN+C.utl	4,2301461	-10485,767	5888,4625	-4606
PAN+C.trp	3,947	-9786,0534	4177,0815	-5602,81	KİTOSAN+C.trp	4,2301461	-10275,532	-5357,7555	-15645
PAN+C.lyp	3,908	-9688,167	4200,9335	-5486,41	KİTOSAN+C.lyp	4,0759954	-10103,655	-5635,035	-15736
PAN+R.dlm	3,922	-9724,0926	3464,503	-6255,45	KİTOSAN+R.dlm	4,1645488	-10323,163	1413,8273	-8912
PAN	3,886	-9633,2832	7158,5815	-2480,06	KİTOSAN	3,9651328	-9828,847	6129,964	-3709
ASO74	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	ASO74	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
PAN+C.mbr	4,113	-10197,828	1273,1005	-8920,922	KİTOSAN+C.mbr	4,5205402	-11205,601	11100,125	-104,5
PAN+C.utl	4,168	-10332,118	1332,7305	-8995,74	KİTOSAN+C.utl	4,5307183	-11230,831	11058,384	-171,1
PAN+C.trp	4,142	-10267,938	1633,862	-8629,932	KİTOSAN+C.trp	4,5217988	-11208,721	11103,106	-104,2
PAN+C.lyp	4,104	-10173,513	393,558	-9777,26	KİTOSAN+C.lyp	4,5192383	-11202,374	11097,143	-104,6
PAN+R.dlm	4,140	-10263,387	1111,2051	-9145,4	KİTOSAN+R.dlm	4,5256322	-11218,223	11046,458	-172
PAN	3,836	-9509,7934	-1194,6871	-10700,12	KİTOSAN	4,4786887	-11101,859	10533,64	-563,6
Tetrasiklin	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Tetrasiklin	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
PAN+C.mbr	4,033	-9998,6394	-8562,868	-18556,85	KİTOSAN+C.mbr	4,1000752	-10163,345	8127,569	-2028
PAN+C.utl	4,092	-10145,575	-4570,6395	-14790,61	KİTOSAN+C.utl	4,1823133	-10367,198	8416,7745	-1936
PAN+C.trp	4,045	-10028,198	-5020,846	-15031,71	KİTOSAN+C.trp	4,1185795	-10209,214	8166,3285	-2044
PAN+C.lyp	3,970	-9842,4417	-7155,6	-17010,44	KİTOSAN+C.lyp	4,0637076	-10073,196	7903,9565	-2152
PAN+R.dlm	4,085	-10127,678	-5134,143	-15256,19	KİTOSAN+R.dlm	4,1351666	-10250,33	8249,8105	-1982
PAN	3,894	-9654,0864	-14916,445	-24592,81	KİTOSAN	3,9291174	-9739,5714	7274,86	-2449

Çalışmada, hazırlanan tüm adsorbentlerin bakır(II), nikel(II), asitorange74 ve tetrasiklin maddesi için en yüksek adsorpsiyona sahip PAN-*Candida utilis*, Kitosan-*Candida utilis* kompozitleri ile PAN, kitosan polimerlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası durumları hakkında yorum yapabilmek ve karakterizasyon analizi yapmak amacıyla FT-IR spektrumları yapılmıştır. Bakır(II) adsorpsiyonu için PAN, PAN-*Candida utilis* ve kitosan, Kitosan-*Candida utilis* örnek SEM görüntüleri çekilmiştir.

KAYNAKLAR

- Acar, F. N., and Eren, Z.,** (2006), Removal of Cu(II) Ions by Activated Poplar Sawdust (Samsun Clone) From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 909-914.
- Açikel, U., Ersan M.,** (2010), Acid phosphatase production by *Rhizopus delemar*: A role played in the Ni(II) bioaccumulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 632–639.
- Ahluwalia, S. S., Goyal, D.,** (2005), Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 114.
- Ahmad, M.F., Haydar, S.,Quraishi, T. A.,** (2013), Enhancement of biosorption of zinc ions from aqueous solution by immobilized *Candida utilis* and *Candida tropicalis* cells, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 119-128.
- Akhtar, K., Akhtar, M., Khalid, A. M.,** (2007), Removal and recovery of zirconium from its aqueous solution by *Candida tropicalis*.
- Akkaya, F.N., Malkoç, E.,** (2004), The removal chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L., *Bioresource Technology*, 94, 13-15.
- Aksu, Z.,** (1988), Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorela vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.
- Aksu, Z., Kutsal, T.,** (1990), A comparative study of the adsorption of chromium (VI) ions to *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, *Environ. Technol.*, 11, 979-987.
- Aksu, Z.,** (1998), Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems, in wastewater treatment with algae, *Landes Bioscience Publishers*, Germany.
- Aksu, Z., Dönmez, G.,** (2001), Bioaccumulation of copper (II) and nickel (II) by the non adapted and growing *Candida* Sp., *Wat. Res.*, 15(6), 1425-1434.
- Akpınar, D.,** (1998), Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi, Yüksek mühendislik tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

- Altıntaş, A.**, (2013), Organik Kimya Polimer, *Ankara Üniversitesi*, Ders Notları.
- Arslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N.**, (2007), Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 25, 2s.
- Atımtay, A., Yetiş, Ü.**, (1992), Atıksu özellikleri ve analizleri, Endüstriyel atıksu arıtım kitabı içinden, (Editörler; Tanyolaç, A., Çelebi, S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83, Ankara.
- Balcı, B.**, (2007), Atıksuların Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanarak Adsorpsiyon ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Adana, 74s.
- Başak, E., Aydemir, T., Dinçer, A., Becerik, S.**, (2015), Modifiye Edilmiş Kitosan Boncuklar Üzerine İmmobilize Edilen Ktalaz Enziminin Karakterizasyonu ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, *Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü*, Manisa.
- Bajaj, P., Paliwal, D.K., Gupta, K.**, (1993), Acrylonitrile-acrylic copolymers. I. Synthesis and characterization, *J. of Applied Polymer Science*, 49, 823-833.
- Balcioğlu Akmeahmet, I.**, (2007), Fate of veterinary drugs in the environment, *TUBİTAK-Julich Project report*.
- Barnett, J.A., Payne, R.W., Yarrow, D.**, (1990), Yeasts: Characteristics and Identification, *Cambridge University Press*.
- Baş, L., Demet, Ö.**, (1992), Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, *Ekoloji dergisi*, sayı:5
- Başbüyük, M., Forster,**(2003), C. F, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
- Becker, T., Scklaak, M., ve Strasdent, H.**, (2000), Adsorption of Nickel(II), Zinc (II) and Cadmium(II) by newchitosan derivatives, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289-298.

- Boysan, F., Şengörürü, B., Küçük islamoglu, M.,** (2008), Cu(II) İyonlarının sulu çözeltilerden Poliamin-Poliüre Reçinesi Kullanarak Giderilmesi, SAÜ., *Fen Bilimleri Dergisi*, 12.Cilt, 1.Sayı, s.43-48.
- Chatterjee, S.K., Bhattacharjee, I., Chandra, G.,** (2010), Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 117–125.
- Cheremisinoff, Paul N., Ellorbusch, Fred,** (1978), Carbon adsorption handbook, *Ann Arbor Science*, Michigan.
- Chu, H.C. and Chen, K.M.,** (2002), Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes on Biomass, *Process Bio.*, 37, 1129-1134.
- Clark, W. J., Viessman, W., Hanmer, M. J.,** (1971), Water supply and pollution control, *International Textbook Company*, 2nd ed., 285-566.
- Cojocarua, C., Diaconua, M., Cretescua, I. Savic, J., Vasic, V.,** (2009), Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects*, 335,181–188.
- Çiftçi, Ş., Özek, S., Aksoy, S.A., Aksoy, K., Göde, F.,** (2015), ‘Nanokil PVA/Kitosan Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu’, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 10, 118-128.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S.,** (2008), Sulfamethoxazole adatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 70-794.
- Demirel, G.,** (2003), Tutuklanmış *Aspergillus niger* kullanılarak sitrik asit üretimi ve sitrik asit üretimi üzerine çeşitli etkilerinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Diamadopoulos, E., Samaras, P., Sakellaropoulos, G. P.,** (1972), The effect of activated carbon properties on the adsorption of toxic substances, *Water Science and Technology.*, 25, 153-160.
- Drzymala, J., Kapusniak, J., Tomastik, P.,** (2003), Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin, *Int. J. Miner, Proces.* 70, 147-155.

- Eckenfelder, W. W.**, (1966), Industrial water pollution control, Mc Graw Hill, USA, 100-118.
- Erdik, E. Obalı M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsaoğlu, E.**, (2000), “Boyar maddeler”, Denel Organik Kimya, 3. baskı, *Ankara Üniversitesi Basımevi*, Ankara, 631-632.
- Gabr, R.M., Gad-Elrab, S.M.F., Abskharon, R.N.N., Hassan, S.H.A., Shoreit, A.A.M.**, (2009), Biosorption of hexavalent chromium using biofilm of *E. coli* supported on granulated activated carbon, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1695-1703.
- Genç, Ö., Arpa, C., Bayramoğlu, G., Arica, M.Y., Bektaş, S.**, (2002), Selective recovery of mercury by procion Brown MX 5BR immobilized poly (hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes, *Hydrometallurgy*, 67, 53-62.
- Godjevargova, T., Simeonova, A., Dimov, A.**, (2002), Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by porous polyacrylonitrile beads, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 3036-3044.
- Gönenç, I. E.**, (1991), Endüstriyel atıksuların ön arıtması, *Su Kirlenmesi Araştırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri*, No:1, İstanbul Sanayi Odası, 16-19.
- Guibal, E., Jansson-Charrier, M., Saucedo, I., ve Leclourec, P.**, (1995), Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan-effect of the structure on the diffusion properties, *Langmuir*, 591-598.
- Guler, U.A., Sarıoğlu, M.**, (2013), Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra sp.* : Equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 369–377
- Gurnham, C. F.**, (1965), Industrial waste water control, *Academic Press*, USA, 168-199, 221-285, 339-357.
- Gürbüz, M.G.**, (2006), Bakır(II) ve Nikel(II) iyonlarının Enteromorpha prolifera’ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens., *Kimya Mühendisliği ABD*, Mersin.

- Harwerd, D. ,& Trapnel, B.,** (1964), Chemisorption. USA: Butter Worts
- Hasan, S., H., Talat, M., Rai, S.,** (2007), Sorption of cadmium and zinc from aqueoussolutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipies*), *Bioresourse Trchnology*, Volume98, Issue 4, 918-928.
- Ho, Y. S.,** (1999), Adsorption oof heavy metal from waste streams by peat, PhD thesis, *University of Birmingham*, Birmingham.
- Humphrey, A., & Millis, N.,** (1973), Adsorpstion, *Biochemical Engineering*. Tokyo: Akademic Pres.
- Hung, T.C., Fu, C.C., Su, C.H.,** (2011), Immobilization of cellulase onto electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous membranes and its application to the reducing sugar production from microalgae, *Enzyme and Microbial Technology*, 49, 30–37
- Hürrem, F.,** (2010), Katalazın Çapraz Bağlı Enzim Agregatlarını (CLEA) Oluşturma yöntemiyle İmmibilizasyonu ve Karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Ensititüsü*, Adana, Türkiye.
- Inoue, K., Yoshizuka, K., Ohto, K.,** (1999), Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of cehemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, 388, 209 - 218.
- İhan, S., Çabuk, A., Filik, C., Çalışkan, F.,** (2004), Effect of pretreatment on biosortion of heavy metals by fungal biomass, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 5., Sayı 1, 11-17.
- Jin, Y.L., Speers, R.A.,** (1998), Flocculation of *Saccharomyces cerevisiae*, *Food Res Int.*, 31:421-440
- Jha I.N., Iyengar L., Rao S.P.,** (1988), 'Removal of cadmium using chitosan' , *Journal of Environmental Engineering*, 114, 962-974.
- Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S.,** (1999), Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III, *Metallurji Dergisi*, sayı : 136, 137, 138
- Kampalanonwat, P., Supaphol, P.,** (2014), The study of Competitive Adsorption of Heavy Metal ions From Aqueous Solution by Aminated Polyacrylonitrile Nonofiber Mats, *Journal of Environmental Engineering*, 142-151.

- Kapoor, A., Viararaghavan, T.,** (1997), Heavy metal biosorption sites *Aspergillus niger*, *Biores. Technol.* 61,221-227.
- Kayaalp, S.O.,** (1998), *Hacettepe yayınları*, Ankara.
- Kemper, N.,** (2008), Veterinary antibiotiks in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological indicators.* 8,1-13.
- Kim, M. S., Hong, K.-M., Chung, J. G.,** (2003), Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titaniumdioxide, *Water Research*, 37, 3524-3529.
- Kirtikumar, C., Kishor, P. Bhalchandra, M.,** (2013), Immobilization of *Candida cylindracea* lipase on poly lactic acid, polyvinyl alcohol and chitosan based ternary blend film: Characterization, activity, stability and its applicationfor N-acylation reactions, *Process Biochemistry*, 48,1335–1347
- Koçhisar, N.,** (1989), Endüstriyel atık sulardan fenol giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, *Ondokuzmayıs Üniversitesi*, Samsun.
- Köse, H.,** (2010), Polifenol Oksidaz Enziminin farklı Maddelere İmmibilizasyonu ve Bazı özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü*, Sakarya, Türkiye.
- Kumar, R.,** (2000), A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1.27.
- Kurt, Ş., ve Zorba, Ö.,** (2005), Kitin ve Kitosan türevlerinin gıdalarda kullanım olanakları, *Gıda yıl*, 30, 371-378, Van.
- Macaskie, L. E., Dean, A. C. R.,** (1989), Microbiol metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals, metal uptake by immobilized cell and aplication to the detoxification of liquid wastes, in Biological Waste Treatment, Alan, *R.Liss Inc.*, 159-210.
- Macaskie, L. E.,** (1997), Bioaccumulation of heavy metals, and application to the remediation of acid mine drainage water containing uranium, Bacterial interaction with heavy metals in the environment, *Workshop-Follow-up*, 528-530.

- Madaktaş, S., Kahraman, M, V., Şen, F., Esmer, K.,** (2013), Polipirol ve Poliakrilonitril/Kil Kompozitlerinin Hazırlanması ve Termal Özelliklerinin incelenmesi, *Fen Bilimleri dergisi*, 25(3), 134-139.
- Maral, M., El-Zawahry, Abdelghaffor, F., Abdelghaffor, A., Hassabo,** (2015), New natural biopolymer compozite was prepared using extracted cellulose from an environmentally problematic water hyacinth *Eichharnia crassipes*, 43,1,45.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L.,** (1999), Batch zinc bioadsorption by bacterial non-living *Syzyptomyces rimosus* biomass, *Water Research*, 33, 1347-1354.
- Mattiason, B.,** (1983), In immobilized cells and cellular organelles Vol. I & II, Bo Mattiason (Ed.) *CRC Press Inc.*
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N. K., Hancock, I. C.,** (2003), Sorptive flotation for metal ions recovery, *Int. J. Miner. Process*, 70,99-108 .
- McCarty, P.,** (1964), Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part (III), *Toxic Materials and Their Control Public Works.*, pp.91-94.
- McKay G., Blair H. S.,** (1999), Findon A., 'Equilibrium Studies For the Sorption of Metal-ions Onto Chitosan' *Industrial Chemistry*, 28A, 356-360.
- Monterio, O.A.C., Airoidi, C.,** (1999), Some thermodynamic data on copper-chitin and Copper-chitosan biopolymer interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 212-219.
- Monvisade, P., Siriphannon, P.,** (2009), Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, 42, 427-431.
- Musale, D. A., Kunar, A., Pleizier, G.,** (1998), formation ve characterization of (acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes, 16, 243.
- Natali, F.C., Rodrigo, B.P., Eder, C.L.,** (2011), Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, 92-103.
- Oğuz, M.,** (1986), Fizikokimyasal Arıtım, Ankara: *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası yayını*

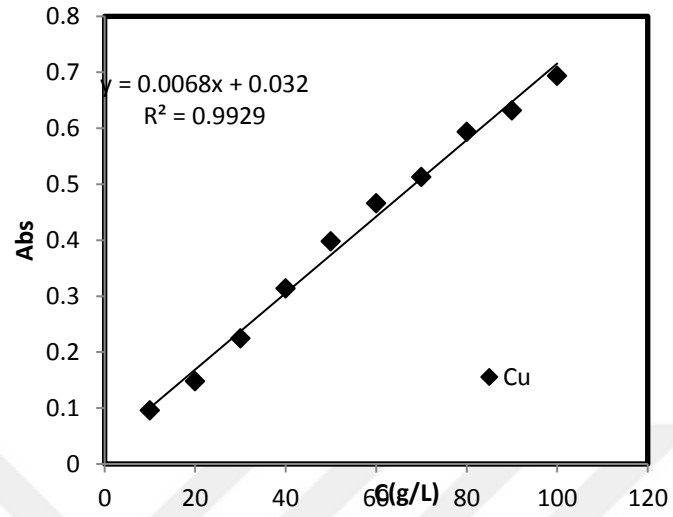
- Padmavarty, V.**, (2008), Biosorption of Nickel (II) ions by Baker's Yeast: Kinetik, Thermodynamic and Desorption Studies, *Bioresource Techonolog*, 99, 3100-3109.
- Patterson, J. W.**, (1977), Waste water treatment, *Science Publishers Inc.*, U.S.A, 43-55, 59-67, 69-81.
- Paul, D. R.**, (1978), Polymer Blends, *Acedemic Press*.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T. F.**, (2006), Biosorption of Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} and Zn^{+2} using dried marine gren macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Tenhnology*, Volume 97, Issue 18, 2312-2329.
- Pekin, B.**, (1983), Biyokimya mühendisliği (Biyoteknoloji), 2. Kitap, *E.Ü. Kim.Fak. Yayınları*, 4., İzmir, 409.
- Preetha, B., Viruthagiri, T.**, (2006), Biaccumulation of Chromium(VI), Copper(II) and Nicel(II) ions by growing *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 2.
- Polat, H.**, (2008), Kitin ve Kitosan biyosorbentlerinin pembe karides (*parapenaeus longirostsrus*) kabuk atıklarından sentezlenmesi karakterizasyonu ve karıştırılmalı zehirli metal adsorpsiyon çalışmaları, *TÜBİTAK* Proje No: 106T1111, İzmir.
- Rahim, M., Mostafa, C., Hossein, M., Yusef, K.**, (2012), Shahin, O., *Ecohydrology Hydrobiology*, Vol. 12, 191-198.
- Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D.**, (1981), Phycology and heavy metal pollution, *Biol. Rev.* 56, pp. 99–15.
- Ralph , A. L.**, (1967), Physiology and biochemistry of algae., *Academic Press*, 3, USA.
- Rapoport , A., Borovikova, B., Kokina, A., Patmalnieks, A., Polyak, N., Pavlovska, I., Mezinskis, G., Dekhtyar, Y.**, (2011), Immobilisation of yeast cells on the surface of hydroxyapatite, *Process Biochemistry*, 46, 665–670
- Ross, S., & Oliver, J.**, (1964), *On Physical adsorption*, USA: John Wiley and Sons
- Rybicki, E. P.**, (1990), The classification of organisms at the edge of life or problems with virus systematics, USA.
- Saçak, M.**, (2007), Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

- Schmuhl R., Krieg H.M., Keizer K.,** (2001), Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: *Kinetics and equilibrium studies*.
- Shuler, M. L., Kargi, F.,** (2002), *Bioprocess Engineering*, 2nd ed. Prentice Hall PTR.
- Shumate, S. E., Standberg, G. W., McWhirter, D. A., Parrot, J. R., Bagacki, G. M., Locke, B. R.,** (1980), Separation of heavy metals from aqueous solutions using biosorbent-developments of contacting devices for uranium removal, *Biotech and Bioeng Symp.*, 10, 27-34.
- Smith, J.M. and Van Ness, H.C.** (1987), Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th ed. McGraw-Hill, Singapore.
- So, C.M.,** (1999), Removal of copper ion (Cu^{2+}) from industrial effluent by immobilized microbial cells, M. Phil. Thesis, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, p. 230.
- Sponza, D., Işık, M. and Atalay, H.** (2000), EÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (3): 23-24, Ekim.
- Su Kirliliği Yönetmeliği, (1988), *Resmi Gazete*, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Sumathi, S. and Manju, B. S.,** (2000), Uptake of reactive textile dyes accumulations *Aspergillus Foetidus*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27;347-355.
- Suhong, C., Qinyan, Y., Baoyu, G., Qian, L., Xing, X.,** (2011), *Chemical Engineering Journal*, 168, 909–917 and *Actuators B* .24–25, (1995), 107.
- Şahinkaya, H.,** (1964), Metal iyonlarının mayanın çoğalması ve metabolizması üzerine yaptığı tesirler hakkında bir araştırma, Ankara.
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K.,** (2005), Study on adsorption of Cr(VI) by *Mucorhiemalls*, *Biochem.Eng.J.*, Clt 23, 185-192.
- Ting-ting, L., Yun-guo, L., Qing-qing, P., Xin-jiang, H., Ting, L., Hui, W., Ming, L.,** (2013), *Chemical Engineering Journal*, 214, 189–197.
- Ting, Y. P., Lawson, F., Prince, J.G.,** (1989), Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chorella vulgaris*; Part1. Individual ion species, *Biotech., Bioeng.*, 34, 990.
- Tsekova, K., Petrov G.,** (2002), Removal of heavy metals from aqueous solution using *Rhizopus delemar* mycelium free and polyurethane-bound form, *Zeitschrift Fur Naturforschung. C. Journal of Biosciences.*, Volume 57, issue 7-8, 629-633.

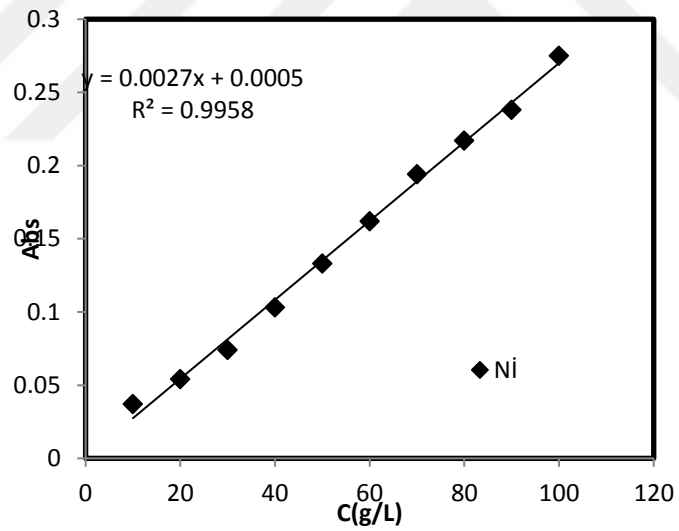
- Tsekova, K., Petrov G.,** (2003), Phosphatase production and activity in copper(II) accumulating *Rhizopus delemar*, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 33, Issue 7, 926-931.
- Tsezos, M., Volesky, B.,** (1981), Biosorption of uranium and thorium., *Biotech and Bioeng.*, 23, 583-604.
- Uslu, O., Türkman, A.,** (1987), Su kirliliği ve kontrolü, *TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları*, 1, 331-333, 336, Ankara.
- Ustaçelebi, Ş.,** (1999), Temel ve Klinik Mikrobiyoloji, *Güneş Kitapevi*, Ankara, 1082.
- Van Oss C.J., Chaudhury, M.K., Good ,R.J.,** (1988), Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interaction in macroscopic systems, *Chem Rev.*, 88: 927–941.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S.,** (2008), Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.*, 26, 266- 291.
- Wang, B., Hu, Y., Xie, L., Peng, K.,** (2007), Bioaccumulation of azo dye using immobilised beads of *Aspergillus fumigatus*, 3(67).
- Weber, J. R.,** (1972), Physicochemical Processes for Water Quality Control, *Wiley Interscience*, USA.
- Walker, Graeme, M.,** (2000), Yeast physiology and biotechnology, *Wiley and Sons*, England.
- Woodward, J.,** (1985), Immobilised cells and enzymes: a practical approach, 39-54, *Oxford*.
- Wu, Q., Chen J., Clark M., Yu., Y.,** (2014), Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures, *Applied Surface Science*, 311, 264-272.
- Xiaoli, L., Yanfeng, L., Zhengfang, Y.,** (2011), *Chemical Engineering Journal* 178, 60
- Yakartep, M.,** (1997), Genel Tekstil Terbiyesi, *Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları*, s:12, 520-600.
- www.biyindye.com ([Shaoxing](http://www.biyindye.com)) Biying Textile Technology, Co. Ltd.
- Zhu, H.Y., Jiang, R., Fu, Y. O., Jiang, J. H., Xiao, L., Zeng, G. M.,** (2011), Preparation, characterization and dye adsorption properties of α -Fe₂O₃ / SiO₂ /Chitosan composite, *Applied Surface Science*, 258, 1337-1344.

EKLER

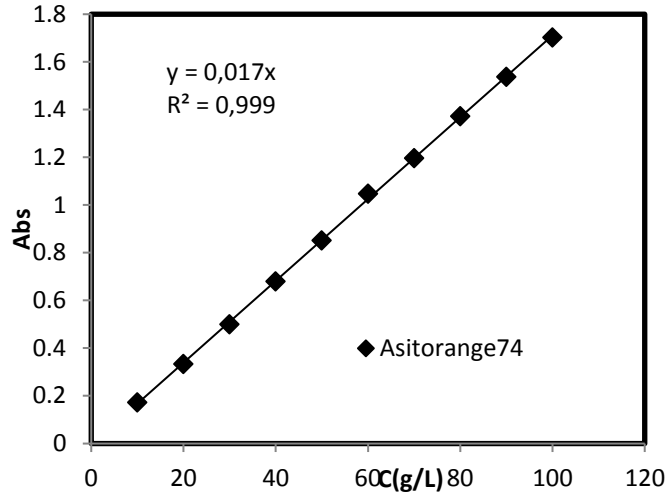
EK-1 Bakır(II), Nikel(II), Asitorange74 ve Tetrasiklin derişim tayini



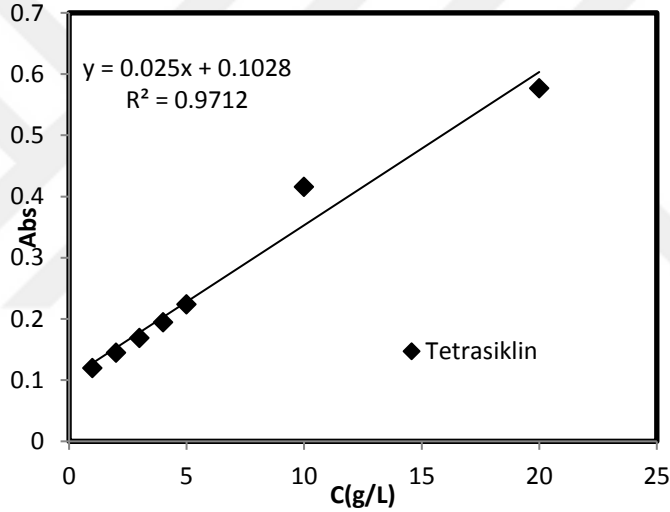
Şekil E.1 Bakır(II) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu



Şekil E.2 Nikel(II) iyon derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu



Şekil E.3 Asitorange74 derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu

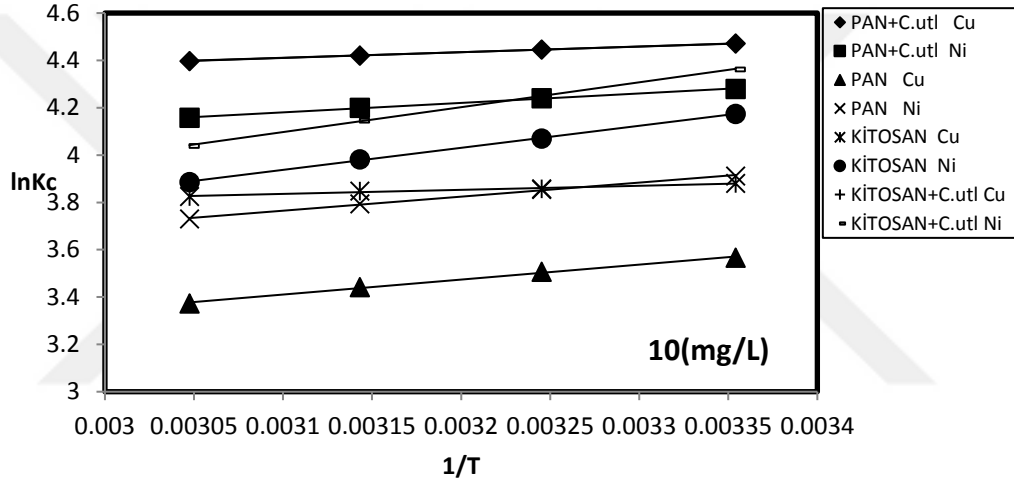


Şekil E.4 Tetrasiklin derişimi tayini için kullanılan çalışma doğrusu

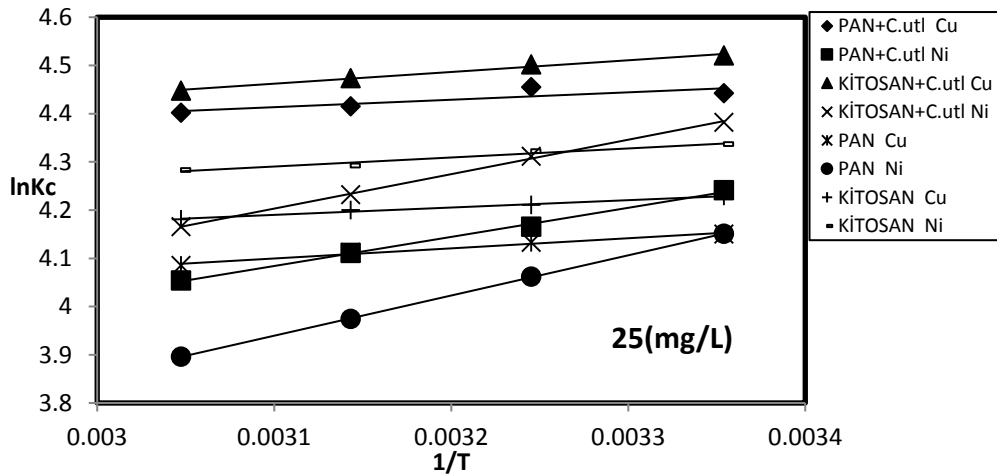
EK-2 PAN-C.utl ve Kitosan-C.utl kompozitleri ile PAN ve Kitosan ile bakır(II) ve nikel(II) ikili Karışımlardaki Termodinamik Çalışmalar

Bakır(II) ve nikel(II) metal iyonları için PAN-C.utl, PAN ve kitosan-C.utl, kitosan malzeme için farklı derişimlerde termodinamik parametrelerin hesaplanması ve karşılaştırılması. PAN-C.utl ve Kitosan-C.utl kompozitleri ile PAN ve Kitosan ile bakır(II) ve nikel(II) metallerinin tekli adsorpsiyon süreci için Gibbs serbest enerji (ΔG) hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değerini hesaplayabilmek için 4.20 'den yararlanarak Kc değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Kc değerleri çizelge E.1.2.3.4.5.6.7.8 'de gösterilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi sıcaklık ve derişim

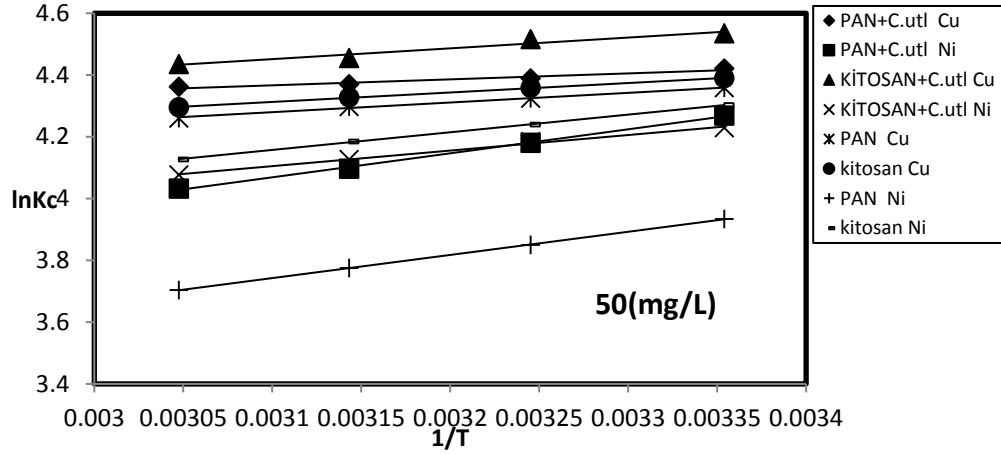
artıkça Kc değerlerinin hem bakır hemde nikel için azaldığı görülmüştür. Buda bize PAN-C.utl' in ve Kitosan-C.utl'in artan sıcaklıkla adsorpsiyon kalitesini ve verimini düştüğünü göstermektedir. Hesaplanan Kc değerleri (4.22) denklemi kullanarak artan sıcaklıkla adsorpsiyon serbest enerjilerinin değişimleri farklı derişimlerde hesaplanmıştır. PAN+C.utl ve Kitosan-C.utl kompozitleri ile PAN ve kitosan için bakır(II) ve nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde ve farklı sıcaklıklarda hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri (ΔG), (ΔS), (ΔH) değerleri çizelge E.1.2.3.4.5.6.7.8 'de sunulmuştur. Sıcaklık arttıkça (ΔG) değerleri azalma görülmüştür. Burada (ΔG) değerinin negatif çıkması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olabileceğinin ve yüksek verimle sonuçlanacağını göstermiştir.



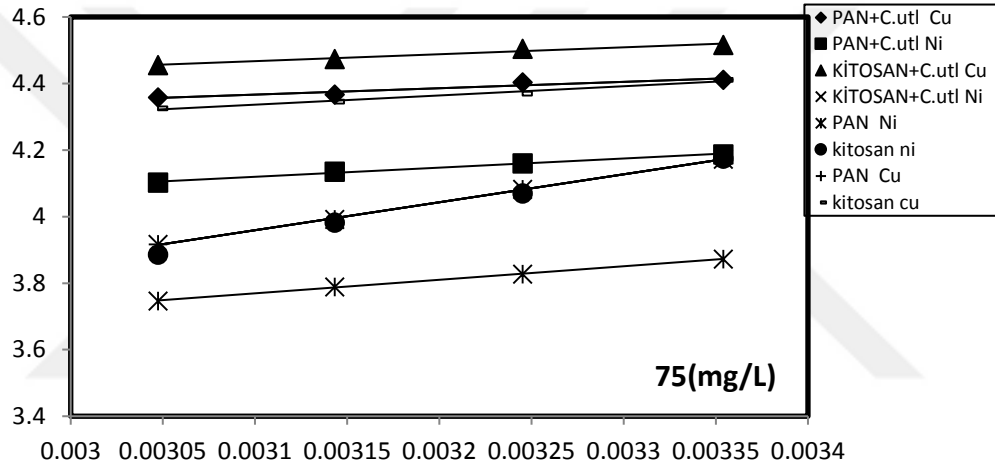
Şekil E.5 Adsorbentler için 10 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği



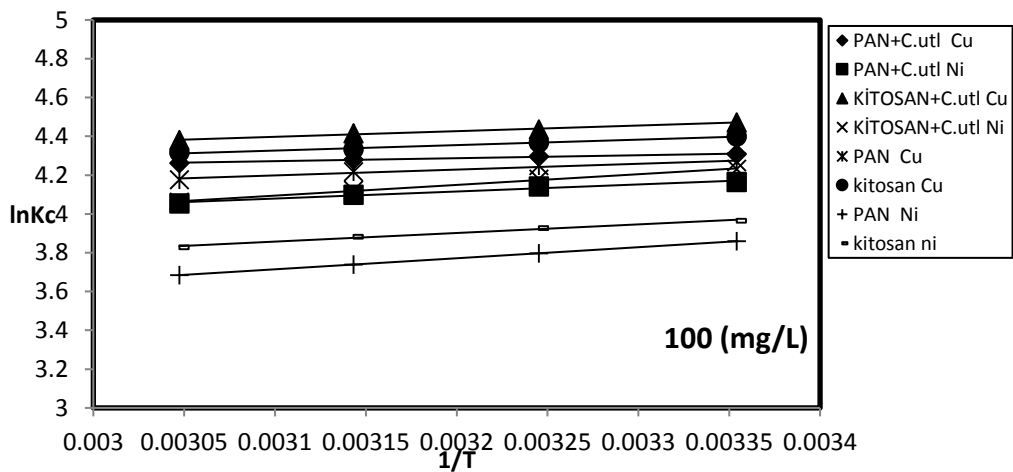
Şekil E.6 Adsorbentler için 25 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği



Şekil E.7 Adsorbentler için 50 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği



Şekil E.8 Adsorbentler için 75 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği



Şekil E.9 Adsorbentler için 100 mg/L çözelti ortamında bakır(II) ve nikel(II) iyonların adsorpsiyon çalışmasında 25°C-55°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

Çizelge E.1 PAN-C.utl kompozitinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler

PAN+C.utl ile bakır(II) adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,471639	-11084,4	9069,723	-2012	4,442019	-11011	9361,91	-1581
35	4,445742	-11389,8	9373,923		4,454597	-11412,5	9675,91	
45	4,420741	-11693,3	9678,123		4,415252	-11678,8	9989,91	
55	4,397531	-11997,5	9982,323		4,402094	-12010	10303,91	
50 ppm					75 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,420837	-10958,5	9728,635	-1309	4,41192	-10936,4	9347,003	-1596
35	4,388947	-11244,3	10054,93		4,403494	-11281,6	9660,503	
45	4,370627	-11560,7	10381,23		4,366968	-11551,1	9974,003	
55	4,361721	-11899,8	10707,53		4,358743	-11891,7	10287,5	
100 ppm								
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)				
25	4,308254	-10679,4	9409,614	-1276				
35	4,297394	-11009,7	9725,214					
45	4,279971	-11320,9	10040,81					
55	4,26196	-11627,6	10356,41					

Çizelge E.2 PAN-C.utl kompozitinin nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler

PAN+C.utl ile nikel (II) adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,279748	-10608,7	7283,805	-3329	4,241205	-10513,2	5497,886	-5003
35	4,240527	-10864,1	6098,289		4,165219	-10671,1	5682,286	
45	4,199705	-11108,6	6296,189		4,111152	-10874,4	5866,686	
55	4,157145	-11341,7	6494,089		4,053993	-11060,3	6051,086	
50 ppm					75 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,268698	-10581,3	4129,378	-6454	4,187613	-10380,3	6299,91	-2296
35	4,180729	-10710,9	4267,878		4,160676	-10659,5	6511,21	
45	4,096848	-10836,6	4406,378		4,135167	-10937,9	6722,51	
55	4,032309	-11001,1	4544,878		4,10225	-11191,9	6933,81	
100 ppm								
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)				
25	4,164549	-10323,2	7039,322	-3320				
35	4,141691	-10610,8	7275,422					
45	4,097988	-10839,6	7511,522					
55	4,054637	-11062	7747,622					

Çizelge E.3 Kitosan-C.utl kompozitinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler

Kitosan+C.utl ile bakır(II) adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,470134	-11080,7	9120,409	-1960	4,520613	-11205,8	9183,02	-2028
35	4,445742	-11389,8	9426,309		4,502222	-11534,5	9491,02	
45	4,422849	-11698,9	9732,209		4,473174	-11832	9799,02	
55	4,397531	-11997,5	10038,11		4,447409	-12133,6	10107,02	
50 ppm					75ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,534737	-11240,8	8345,219	-2907	4,516181	-11194,8	9469,244	-1735
35	4,515872	-11569,5	8625,119		4,50442	-11540,1	9786,844	
45	4,455638	-11785,6	8905,019		4,473707	-11833,4	10104,44	
55	4,435829	-12102	9184,919		4,455522	-12155,7	10422,04	
100 ppm								
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$				
25	4,472474	-11086,5	8658,276	-2423				
35	4,435936	-11364,7	8948,676					
45	4,415057	-11678,3	9239,076					
55	4,3802	-11950,2	9529,476					

Çizelge E.4 Kitosan-C.utl kompozitinin nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100 mg/L) termodinamik parametreler

Kitosan+C.utl ile nikel (II) adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,361548	-10811,5	2066,18	-8752	4,382027	-10862,3	4922,457	-5944
35	4,252349	-10894,3	2135,48		4,311822	-11046,7	5087,557	
45	4,145638	-10965,6	2204,78		4,231966	-11194	5252,657	
55	4,038775	-11018,7	2274,08		4,165219	-11363,7	5417,757	
50 ppm					75ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,389555	-10880,9	6290,965	-4200	4,41192	-10936,4	3360,151	-6979
35	4,358511	-11166,3	6501,965		4,369745	-11195,1	3472,851	
45	4,327538	-11446,8	6712,965		4,346061	-11495,8	3585,551	
55	4,295472	-11719,1	6923,965		4,325876	-11802	3698,251	
100 ppm								
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$				
25	4,399778	-10906,3	5888,463	-4606				
35	4,368083	-11190,8	6085,963					
45	4,332303	-11459,4	6283,463					
55	4,316027	-11775,2	6480,963					

Çizelge E.5 PAN'ın bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100mg/L) termodinamik parametreler

sadece PAN ile bakır (II) adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	3,567183	-8842,4	3577,8	-5272	4,150108	-10287,4	8536,035	-1757
35	3,506558	-8983,66	3697,8		4,133014	-10588,6	8822,335	
45	3,442019	-9104,48	3817,8		4,112202	-10877,2	9108,635	
55	3,373027	-9202,42	3937,8		4,085295	-11145,7	9394,935	
50 ppm					75ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	4,358511	-10804	8199,125	-2606	4,389696	-10881,3	9030,964	-1851
35	4,3242	-11078,4	8474,125		4,367454	-11189,2	9333,864	
45	4,297988	-11368,6	8749,125		4,346061	-11495,8	9636,764	
55	4,260625	-11624	9024,125		4,321092	-11789	9939,664	
100 ppm								
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)				
25	4,268408	-10580,6	8172,292	-2447				
35	4,248703	-10885	8446,392					
45	4,217711	-11156,3	8720,492					
55	4,17607	-11393,3	8994,592					

Çizelge E.6 PAN'ın nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde termodinamik parametreler

sadece PAN nikel (II)adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	3,912023	-9697,2	4755,493	-4951	4,150915	-10289,4	3360,151	-6929
35	3,854865	-9876,01	4914,993		4,061555	-10405,5	3472,851	
45	3,79424	-10036,1	5074,493		3,974543	-10513,1	3585,551	
55	3,729701	-10175,5	5233,993		3,896023	-10629,3	3698,251	
50 ppm					75 ppm			
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)
25	3,934329	-9752,49	3518,17	-6228	3,872802	-9599,98	6213,446	-3386
35	3,849503	-9862,27	3636,17		3,827184	-9805,09	6421,846	
45	3,775264	-9985,95	3754,17		3,789421	-10023,4	6630,246	
55	3,703805	-10104,9	3872,17		3,746699	-10221,9	6838,646	
100 ppm								
T(C)	K _c	ΔG(j/mol)	TΔS(j/mol)	ΔH(j/mol)				
25	3,859577	-9567,19	4833,012	-4730				
35	3,796954	-9727,64	4995,112					
45	3,73836	-9888,33	5157,212					
55	3,68525	-10054,2	5319,312					

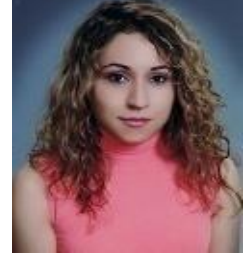
Çizelge E.7 Kitosanın bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100 mg/L) termodinamik parametreler

sadece kitosan ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	3,879935	-9617,66	8187,199	-1427	4,229001	-10482,9	9209,854	-1270
35	3,857956	-9883,92	8461,799		4,210516	-10787,2	9518,754	
45	3,847484	-10177	8736,399		4,199705	-11108,6	9827,654	
55	3,825012	-10435,5	9010,999		4,180605	-11405,7	10136,55	
50 ppm					75ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,389555	-10880,9	8330,311	-2551	4,41192	-10936,4	8637,406	-2283
35	4,358511	-11166,3	8609,711		4,369745	-11195,1	8927,106	
45	4,327538	-11446,8	8889,111		4,346061	-11495,8	9216,806	
55	4,295472	-11719,1	9168,511		4,325876	-11802	9506,506	
100 ppm								
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$				
25	4,399778	-10906,3	8571,813	-2329				
35	4,368083	-11190,8	8859,313					
45	4,332303	-11459,4	9146,813					
55	4,316027	-11775,2	9434,313					

Çizelge E.8 Kitosanın nikel(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı derişimlerde (10-100 mg/L) termodinamik parametreler

sadece kitosan ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik değerler								
10 ppm					25 ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,174387	-10347,6	2598,974	-7747	4,336906	-10750,4	9194,946	-1556
35	4,069652	-10426,3	2686,144		4,322307	-11073,6	9503,346	
45	3,982641	-10534,5	2773,314		4,292298	-11353,6	9811,746	
55	3,886048	-10602,1	2860,484		4,283087	-11685,3	10120,15	
50 ppm					75ppm			
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$
25	4,30245	-10665	5909,333	-4754	4,018359	-10665	5909,333	-4754
35	4,23993	-10862,5	6107,533		3,941011	-10862,5	6107,533	
45	4,184667	-11068,9	6305,733		3,87728	-11068,9	6305,733	
55	4,126171	-11257,2	6503,933		3,815746	-11257,2	6503,933	
100 ppm								
T(C)	Kc	$\Delta G(j/mol)$	$T\Delta S(j/mol)$	$\Delta H(j/mol)$				
25	4,018359	-9960,78	4493,121	-5460				
35	3,941011	-10096,7	4643,821					
45	3,87728	-10255,8	4794,521					
55	3,815746	-10410,3	4945,221					

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Feray KİP
Doğum Yeri ve Tarihi	02.03.1981- SİVAS
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
E-posta Adresi	feray.kip@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Doktora	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği