

**AĞIR METALLERİN *Saccharomyces cerevisiae* MİKROORGANİZMASIYLA
BİYOSORPSİYONUNUN ORTAM KOŞULLARINA BAĞLI OLARAK
İNCELENMESİ**

Öznur AKÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Öznur AKÇELİK tarafından hazırlanan AĞIR METALLERİN *Saccharomyces cerevisiae* MİKROORGANİZMASIYLA BİYOSORPSİYONUNUN ORTAM KOŞULLARINA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Yavuz BEYATLI

Biyoloji Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ferda MUTLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 25/06/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Öznur AKÇELİK

**AĞIR METALLERİN *Saccharomyces cerevisiae* MİKROORGANİZMASIYLA
BİYOSORPSİYONUNUN ORTAM KOŞULLARINA BAĞLI OLARAK
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Öznur AKÇELİK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2008**

ÖZET

Saccharomyces cerevisiae mayası ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu ortam koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Cu(II) iyonu için, belirlenen en uygun ortam koşulları pH 5,0, 30 °C sıcaklık, 75 ppm başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi ve 3 g/L biyokütle derişimi şeklindedir. Bu koşullarda, en yüksek Cu(II) kazanımı 11,6 mg/g'dır. 0,1 M EDTA çözeltisi Cu(II) yüklenmiş biyokütleden Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu için etkili bir kimyasal olarak bulunmuştur. Biyokütlenin etanol ve sodyum hidroksit ile işlem görmesi, Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan biyokütle, durağan fazından alınan biyokütleyle göre daha yüksek Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Cr(VI) iyonu için en yüksek metal kazanımı, pH 2,0, 30 °C sıcaklık, 60 ppm başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimi ve 8 g/L biyokütle derişimi koşulunda 4,76 mg/g olarak belirlenmiştir.

Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının *S. cerevisiae* ile biyosorpsiyonu Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise ikinci derecemsi (pseudo – second order) hız modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için biyosorpsiyon ısıları, sırasıyla 3,30 ve 2,50 kcal.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu metal iyonları için, aktivasyon enerjileri ise, sırasıyla 1,456 ve 1,463 kcal.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : *Saccharomyces cerevisiae*, biyosorpsiyon, Cu(II) ve Cr(VI) iyonları
Sayfa Sayısı : 209
Tez Y öneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

**BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY *Saccharomyces cerevisiae* AS A
FUNCTION OF MEDIUM CONDITIONS**

(M.Sc. Thesis)

Öznur AKÇELİK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

Biosorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by the yeast *Saccharomyces cerevisiae* has been investigated as a function of medium conditions. For Cu(II) ions, designated optimum medium conditions were pH 5.0, 30 °C temperature, 75 ppm initial Cu(II) concentration and 3 g/L biomass concentration. At these conditions, maximum Cu(II) uptake was 11.6 mg/g. It was observed that, 0.1 M EDTA solution was an effective chelating agent for desorption of Cu(II) ions from Cu(II) loaded biomass. Both ethanol and sodium hydroxide treatment enhanced the Cu(II) biosorption capacity. The cells at lag phase of growth curve of *S. cerevisiae* have a higher biosorptive capacity for Cu(II) ions than that of stationary phase. Maximum metal uptake for Cr(VI) ions is reached at pH 2.0, 30 °C temperature, 60 ppm initial Cr(VI) concentration and 8 g/L biomass concentration as 4.76 mg/g.

Biosorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by *S. cerevisiae* explained well with Langmuir model and biosorption kinetics of these metal ions follows pseudo-second order rate model. Biosorption heats for Cu(II) and Cr(VI) ions were calculated as, 3.30 and 2.50 kcal.mol⁻¹, respectively. Activation energies for these metal ions were determined as 1.456 and 1.463 kcalmol⁻¹, respectively.

Science Code	: 912.1.023
Key Words	: <i>Saccharomyces cerevisiae</i>, biosorption, Cu(II) and Cr(VI) ions
Page Number	: 209
Adviser	: Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Uzman Dr. Ayşe TOSUN'a, laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Su ve Su Kirliliği	5
2.2. Su Kirliliği Kaynakları	7
2.3. Ağır Metaller	9
2.3.1. Bakır (Cu^{+2}) iyonu	12
2.3.2. Krom (Cr^{+6}) iyonu	13
2.4. Geleneksel Metal Uzaklaştırma Teknolojileri	14
2.5. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	16
2.5.1. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon	19
2.5.2. Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan mikroorganizmalar	20
2.5.3. Biyolojik arıtma yöntemlerine etki eden faktörler	26
2.5.4. Ağır metal biyosorpsiyonu mekanizmaları	32
2.5.5. Mikroorganizmaların yaşam evreleri	34

Sayfa

2.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Türleri	38
2.6.1. Fiziksel adsorpsiyon	38
2.6.2. Kimyasal adsorpsiyon	39
2.6.3. İyonik adsorpsiyon	39
2.7. Adsorpsiyon Denge İzotermi	39
2.7.1. Langmuir modeli	40
2.7.2. Freundlich modeli	41
2.7.3. Temkin modeli	42
2.8. Kinetik Modeller	42
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	45
4. MATERYAL VE YÖNTEM	73
4.1. Mikroorganizma	73
4.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı	73
4.2.1. Eğik agar ortamının hazırlanışı	73
4.2.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanışı	73
4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri	74
4.3.1. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cu(II) biyosorpsiyonu	74
4.3.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonu	78
5. DENEY SONUÇLARI	79
5.1. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cu(II) Biyosorpsiyonu Sonuçları	79
5.1.1. Cu(II) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi	79
5.1.2. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'sının belirlenmesi	82

Sayfa

5.1.3. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi	86
5.1.4. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi	89
5.1.5. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi	92
5.1.6. Cu(II) biyosorpsiyonu için belirlenen en uygun ortam koşullarında elde edilen giderim değerleri için veri analizi	96
5.1.7. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması	99
5.1.8. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyon ısının belirlenmesi	107
5.1.9. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	111
5.1.10. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	114
5.1.11. Cu(II) iyonu biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı	116
5.1.12. Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı	118
5.1.13. Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı	121
5.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cr(VI) Biyosorpsiyonu Sonuçları	123
5.2.1. Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması	123
5.2.2. Cr(VI) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi ...	124
5.2.3. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi	126
5.2.4. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması	129

Sayfa

5.2.5. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyon ısisının belirlenmesi	137
5.2.6. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	140
5.2.7. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	142
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	144
7. ÖNERİLER	147
KAYNAKLAR	148
EKLER	154
EK-1 UV ile Cr(VI) tayini.....	155
EK-2 Sadece Cu(II) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneme deneyi	156
EK-3 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cu(II) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi	157
EK-4 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'sının belirlenmesi	158
EK-5 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi	159
EK-6 20 °C'de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi	160
EK-7 30 °C'de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi	161
EK-8 40 °C'de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi	164
EK-9 50 °C'de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi	167
EK-10 30 °C'de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi	170
EK-11 50 °C'de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi	171
EK-12 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi	174
EK-13 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi	175
EK-14 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi	176
EK-15 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi	177
EK-16 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cu(II) iyonu için biyosorpsiyon ısisının hesaplanması	178
EK-17 Denge sabiti (K_c') değerleri ile Cu(II) iyonu için biyosorpsiyon ısisının hesaplanması	179
EK-18 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	180

Sayfa

Ek-19 Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	184
EK-20 Cu(II) iyonu biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı	185
EK-21 Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı	186
EK-22 Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı	187
EK-23 Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması	188
EK-24 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile Cr(VI) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi	189
EK-25 20 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi	190
EK-26 30 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi	191
EK-27 40 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi	194
EK-28 50 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi	197
EK-29 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi	200
EK-30 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi	201
EK-31 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi	202
EK-32 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi	203
EK-33 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon ıısının hesaplanması	204
EK-34 Denge sabiti (K_c) değerleri ile Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon ıısının hesaplanması	205
EK-35 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması	206
Ek-36 Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	208
ÖZGEÇMİŞ	209

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya su rezervlerinin dağılımı	5
Çizelge 2.2. Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler	8
Çizelge 2.3. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri	11
Çizelge 2.4. Geleneksel metal uzaklaştırma teknolojileri	15
Çizelge 5.1. Farklı pH değerlerinde hazırlanan 75 ppm'lik çözeltilerin sallamalı su banyosunda 2 saat bekletildikten sonra ölçülen derişimleri	82
Çizelge 5.2. Belirlenen en uygun koşullarda tekrarlanan Cu(II) biyosorpsiyon deneyleri ve elde edilen metal kazanım değerleri	96
Çizelge 5.3. Belirlenen en uygun koşullarda bulunan metal kazanımı değerleri için % hatalar	98
Çizelge 5.4. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri	101
Çizelge 5.5. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	102
Çizelge 5.6. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri	103
Çizelge 5.7. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	104
Çizelge 5.8. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri	105
Çizelge 5.9. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	106
Çizelge 5.10. Cu(II) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda denge sabitlerinden hesaplanan termodinamik parametreler	109
Çizelge 5.11. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması	113

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.12. Cu(II) biyosorpsiyonu sonucu 0,1 M EDTA çözeltisi ile geri kazanılan biyokütlenin arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri	117
Çizelge 5.13. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri	119
Çizelge 5.14. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri	122
Çizelge 5.15. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri	131
Çizelge 5.16. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	132
Çizelge 5.17. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri	133
Çizelge 5.18. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	134
Çizelge 5.19. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri	135
Çizelge 5.20. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri	136
Çizelge 5.21. Cr(VI) iyonunun <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ile biyosorpsiyonunda denge sabitlerinden hesaplanan termodinamik parametreler	139
Çizelge 5.22. Cr(VI) iyonu için 20 °C'de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması	140

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Biyolojik ayırmanın (Biyoremediasyon) çeşitli özellikleri	18
Şekil 2.2. Maya kültürünün mikroskopik görüntüsü (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) ...	24
Şekil 2.3. Biyoremediasyona etki eden faktörler	26
Şekil 2.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri	35
Şekil 5.1. 100 ppm Cu(II) çözeltisinin zamana bağlı olarak derişim değişimi	79
Şekil 5.2. 100 ppm Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimi	81
Şekil 5.3. Farklı pH değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri	84
Şekil 5.4. Farklı pH değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri	84
Şekil 5.5. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri	86
Şekil 5.6. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri	87
Şekil 5.7. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri	90
Şekil 5.8. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri	91
Şekil 5.9. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri	93
Şekil 5.10. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri	94
Şekil 5.11. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) adsorpsiyon izotermi	99

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Langmuir izotermi	100
Şekil 5.13. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Freundlich izotermi	103
Şekil 5.14. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Temkin izotermi	105
Şekil 5.15. Cu(II) iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği	107
Şekil 5.16. Cu(II) iyonu için denge sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği	109
Şekil 5.17. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemsi kinetik modeli	111
Şekil 5.18. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemsi kinetik modeli	112
Şekil 5.19. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli	112
Şekil 5.20. Cu(II) iyonu için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği	114
Şekil 5.21. Cu(II) biyosorpsiyonu sonucu 0,1 M EDTA çözeltisi ile geri kazanılan biyokütlenin arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları	116
Şekil 5.22. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları	118
Şekil 5.23. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları	121
Şekil 5.24. Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiği	123
Şekil 5.25. 100 ppm Cr(VI) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim ve pH değışımi	125

Şekil	Sayfa
Şekil 5.26. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için zamana bağı olarak derişim değışimleri	127
Şekil 5.27. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri	128
Şekil 5.28. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) adsorpsiyon izotermi	129
Şekil 5.29. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Langmuir izotermi	130
Şekil 5.30. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Freundlich izotermi	133
Şekil 5.31. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Temkin izotermi	135
Şekil 5.32. Cr(VI) iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiğı	137
Şekil 5.33. Cr(VI) iyonu için denge sabitleri kullanarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiğı	138
Şekil 5.34. Cr(VI) iyonu için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiğı.....	142

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Langmuir izotermi sabiti
A_T	Temkin izoterm sabiti
b	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit
B_T	Temkin izoterm sabiti
C₀	Başlangıç metal iyonu derişimi, ppm
C_b	Biyokütle derişimi, g/L
C_d	Dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi, ppm
E	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
k₁	Birinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, L/dk
k₂	İkinci derecemsi kinetik modeli hız sabiti, g/mg.dk
k_i	Partikül içi difüzyon modeli sabiti, mg/g.dk ^{0,5}
K_c'	Görünür denge sabiti
K_f	Freundlich izotermi sabiti
n	Freundlich izotermi sabiti
q_d	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarı, mg/g
q_s	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan metal iyonu miktarı, mg/g

Simgeler	Açıklama
q_t	t anında adsorplanan metal iyonu miktarı, mg/g
ΔG	Serbest enerji değişimi, kcal/mol
ΔH	Biyosorpsiyon ısısı, kcal/mol
ΔS	Entropi değişimi, kcal/mol

1. GİRİŞ

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

Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel – nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşturmaktadır.

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir [1].

Metal kirliliği içeren atık suları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir – çelik, bakır, çinko, krom, vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik – elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşturmaktadır [2].

Endüstriyel aktiviteler sonucunda ortaya çıkan ve doğaya bırakılan ağır metallerin miktarı her geçen gün artmaktadır. Bu metaller, zehirli olmaları, doğada belirsiz bir süre boyunca bozunmadan kalmaları, besin zinciri boyunca dolaşmaları ve birikmeleri dolayısıyla çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [3]. İnsan vücudu metalleri işleyemez ve kullanamaz. Bunun sonucu olarak metaller çeşitli organlarda birikmektedir [4]. Metallerin zehirli etkileri her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak metallerin hepsi birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Zehirli ağır metaller; sinirlere ve kemiklere zarar vermekte, vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte ve kansere neden olmaktadır [5]. Bununla birlikte ağır metaller böbrek işlevselliğinin son bulmasına, karaciğer,

beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine de neden olmaktadır [6]. Bu nedenlerle, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalar artan bir ilgi görmektedir.

Ağır metallerin, yukarıda belirtilen zehirli etkilerinin yanı sıra, ticari değerleri nedeniyle de atık sulardan geri kazanılması gereği gündemdedir. Başlıca geri kazanım teknikleri; kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgeme ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektro-kimyasal arıtım, ters osmos ve buharlaştırmadır. Bu geleneksel metal arıtım teknikleri, düşük derişimlerde (1 – 100 mg/L) çözünmüş metal içeren atık suların arıtılmasında yetersiz olmaktadır. Bu yöntemler genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri ve oluşan katı atık çamurlarının zor işlenir olmasından dolayı ticari olarak uygulanabilir değildir. Çok miktarda kimyasal gereksinimi ve önceden öngörülemeyen metal giderimi bu teknikler için söz konusu olan bazı dezavantajlardır. Ayrıca, desorpsiyon için güçlü ve kontamine olmamış kimyasalların kullanımı, oluşan zehirli çamurların depolanacağı özel bölgelerin gerekmesi, ikincil çevre kirlenmesine neden olmaktadır. Bu dezavantajlar özellikle düşük metal derişimi içeren büyük hacimli endüstriyel atık suların işlenmesi sırasında daha belirgin olmaktadır ve proses maliyetini arttırmaktadır. Dolayısıyla, atık sulardaki metal derişiminin çevre açısından kabul edilebilir düzeylere indirilmesini karşılanabilir maliyetlerle sağlayacak teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir [3, 7].

Biyoremediasyon; bakteri, bitki, mantar gibi doğal organizmalar kullanarak, zararlı organik kirlilikleri yıkma, zararlı inorganik kirlilikleri ise daha az zehirli olan ya da zehirli olmayan bileşiklere dönüştürme yöntemidir. Aslında biyoremediasyon yeni bir teknoloji değildir. Ancak 1980’li yıllara kadar, bilimsel literatürde biyoremediasyon kavramı pek görülmemektedir [8].

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin arıtımında diğer geleneksel yöntemlere alternatif olarak mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılması son yıllarda geliştirilen ve ümit verici sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Çözünmüş metallerin mikrobiyal biyokütlenin kimyasal aktivitesine bağlı olarak

mikroorganizmalar tarafından adsorplanması ve/veya kompleks oluşturmasına dayanan bu yeni yöntem biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Her ne kadar birbirlerinin yerine kullanılsalar da; biyoakümülasyon, metallerin canlı mikrobiyal hücreler tarafından aktif olarak tutulması veya hücre içinde biriktirilmesi olayı; biyosorpsiyon ise, aktif olmayan ya da l hücrelerle pasif olarak genellikle hücre yüzeyinde gerçekleşen metal tutunumudur. Aynı zamanda araştırmacılar, biyosorpsiyonun geleneksel yöntemlerle birlikte, daha iyi sonuçlar elde etmek üzere ileri bir adım olarak kullanılmasının da kuvvetle muhtemel olduğunu belirtmektedir [9, 10].

Canlı hücrelerle yapılan birçok çalışma, önce hızlı biyosorpsiyon basamağı, sonra daha yavaş metabolizmaya bağımlı aktif giderim içen iki fazlı mekanizmanın varlığından söz etmektedir. İlk olarak, hücre yüzeyinde bulunan karboksil, fosfat, hidroksil, amino, sülfür ve sülfite gibi fonksiyonel gruplarla metaller arasındaki etkileşimler sonucu, metal iyonları hücre yüzeyine adsorplanır. Aynı zamanda pasif biyosorpsiyon olarak da adlandırılan bu ilk aşama, metabolizmadan bağımsızdır ve kompleks oluşumu, iyon değişimi, fiziksel adsorpsiyon veya mikro çöktürme gibi metal bağlama mekanizmalarının bir veya birkaçının birleşimi ile çok kısa bir süre içinde hızlıca gerçekleşmektedir. Pasif biyosorpsiyon, geri dönüşümlü bir adsorpsiyon – desorpsiyon sisteminin dengesidir. Yüzeye bağlanan metal iyonları, başka iyonlar veya asitler tarafından yüzeyden ayrılabilir. İkinci aşamada metal iyonları hücre membranını geçerek hücreye girerler. Bu aşama, aktif biyosorpsiyon (biyoakümülasyon) olarak da adlandırılır. l hücreler tarafından metal kazanımı temel olarak pasif biyosorpsiyonla gerçekleşir [10].

Metallerin mikroorganizmalar tarafından tutulma mekanizması tam olarak açık olmasa da, hem yaşayan ve hem de l mikroorganizmaların biyosorpsiyon prosesinde kullanılabileceği araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Değişik çalışmalarda, pek çok mikroorganizma kullanılmış ve çeşitli metallerin biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Bazı araştırmacılar, fermentasyon endüstrisi atık biyokütlesini kullanırken, bazıları metal adsorpsiyonu amacına yönelik olarak büyütülmesi gereken mikroorganizmaları kullanmışlardır.

Bu çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* mayası kullanılarak, atık sularda sıkça rastlanan Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile en yüksek Cu(II) biyosorpsiyonu elde etmek amacıyla, biyosorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişim ve başlangıç biyokütle derişimi faktörleri için en uygun değerler belirlenmiştir. Kullanılan biyosorbentin giderim kapasitesini artırmak amacıyla, biyokütle metanol, ısı, etanol ve sodyum hidroksit ile işlem görerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Biyokütlenin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan maya örneklerinin biyosorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılarak, biyokütle yaşının biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Ayrıca, biyosorpsiyon deneyi sonunda biyokütle yüzeyine tutunan bakır iyonlarının EDTA çözeltisi ile desorpsiyonu ve yeniden biyosorpsiyonda kullanımı da araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde, *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi ile Cr(VI) biyosorpsiyonu incelenerek, en yüksek metal iyonu gideriminin elde edilebileceği sıcaklık ve metal iyonu derişimi belirlenmiştir.

Her iki metal iyonu için biyosorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen örnek çözeltiler, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve görünür bölge (ultraviyole) spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

Her iki çalışmadan elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izotermi ile birinci derecemi, ikinci derecemi ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır. Bu şekilde, her iki metal iyonu için biyosorpsiyon doğası aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su ve Su Kirliliği

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2,6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, atmosferde buhar, yerkabuğunda yüzey ve yeraltı suyu şeklindedir. Dünyamızdaki mevcut suların yaklaşık miktarı ve dağılımı Çizelge 2.1'de verilmektedir [11].

Çizelge 2.1. Dünya su rezervlerinin dağılımı [11]

Su kaynağı	Miktar (km ³)	%
Denizler	1 384 000 000	97,39
Tatlı sular		
1) Kutuplardaki buzullar	27 820 000	2,01
2) Yeraltı suları	8 062 000	0,58
3) Göller ve nehirler	225 000	0,02
Atmosferdeki buhar	13 000	0,0001
TOPLAM	1 384 120 000	100

Su yalnız yaşamın değil, atmosferde meydana gelen bütün meteorolojik olayların da temelini oluşturur. Atmosferde bulunan diğer bütün gazlar homojen olarak dağılırken, su buharı homojen dağılmaz. Bu farklılık ve enerji alışverişi ile birlikte yürüyen faz değişimleri ekolojik dengenin kurulmasında önemli rol oynar.

Özgül ısı ve buharlaşma entalpisi oldukça yüksek bir akışkan olan su, aynı zamanda yeryüzüne düşen güneş enerjisinin gündüzden geceye ve yazdan kışa aktarımında ve böylece iklim koşullarının yumuşatılmasında da etkili olur.

Su yeryüzünde sürekli hareket halindedir. Su kullanılır, fakat tüketilemez. Kullanılmış olan su genellikle aynı miktarda, kirlenmiş olarak yeniden çevreye verilir. Suların ana deposu denizdir. Denizlerden buharlaşarak atmosfere karışan su, yağışlarla yeryüzüne taşınır. Yeryüzüne düşen yağışın bir kısmı yeraltına süzülürken, bir kısmı da akış halinde yeniden denizlere döner. Yer kabuğu tarafından tutulan su da, buharlaşma ve bitkilerin terlemesi yoluyla atmosfere karışır. “Hidrolojik çevrim” olarak adlandırılan bu olaylar zinciri milyonlarca yılda kurulmuş olup, yaşamın temelini oluşturur.

Yeryüzünde bulunan suyun tüm insanlığın gereksinimlerini karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla hiçbir zaman tükenmez bir kaynak oluşturacağını düşünmek yanlıştır. Bilindiği gibi insanların içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi gereksinimlerini karşıladıktan sonra su değişik oranlarda kirletilerek yeniden doğaya verilmektedir. Böylece dünya temiz su kaynakları gittikçe azalmaktadır. Diğer taraftan nüfus artışı, kentleşme ve endüstrileşme sonucu temiz su tüketiminde hızlı bir artış olmaktadır. Temiz su kaynakları yeterli olsa bile, bunların yeryüzündeki dağılımı düzenli değildir.

Geçtiğimiz yüzyılın sonlarına doğru yeryüzü ikliminde hissedilir değişimler ortaya çıkmış ve temiz su kaynaklarının zamanla azalacağına dair kuşkular ortaya atılmıştır. Diğer taraftan su kaynaklarındaki önlenemeyen kirlenmeler de, yakın zamanda bütün dünyada bir su sorununun ortaya çıkacağına işaretleri olarak görülmektedir [11].

Dünya nüfusunun hızla artmasına rağmen su kaynaklarının sabit olması, bu kaynakların kirlenmemesini ve çok iyi kullanılmasını gerektirmektedir. Atıkların arıtılmadan su yataklarına verilmesi, katı atıkların düzensiz olarak alıcı ortama bırakılması, ayrıca bilinçsizce yapılan tarımsal ilaçlama ve gübrelemeden dolayı yüzey suları kirlenmektedir.

Sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkisi diğer faktörlerden çok daha fazladır. Sanayi kuruluşlarının; sıvı atıkları ile su kirliliğine, buna bağlı olarak gelişen toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve doğa tahribine yol açtığı

bilinmektedir. Ayrıca son yıllarda sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesi sonucu köyden kente göç olayı artmış, bu durum hızlı ve düzensiz yapılaşmaya yol açmıştır.

Tarımsal mücadele için yapılan ilaçlamalarda, havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla sulara taşınması veya tarım ilaçları üretimi yapan fabrikaların atıklarının su kaynaklarına arıtılmadan verilmesi nedeniyle sular kirlenmektedir. Diğer yandan kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı kullanımı da zamanla toprağı çoraklaştırmakta, bunun sonucunda hem toprağın verimi düşmekte, hem de yeraltı sularına sızması ve yüzey su akışlarıyla birlikte yüzey sularına karışması sonucunda su kirliliğine neden olmaktadır [12].

Atık suların kirliliğı, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir. Fiziksel kirlilik, renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıda maddeler ve köpüklenmeyle kendini gösterir. Atık suyun kimyasal özelliklerini ise içerdiği çözünmüş organik maddeler, zehirli maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Bu anlamda kimyasal kirliliğı, organik ve inorganik atıklarla gazlar neden olur. Ağır metaller, inorganik atıklar içinde başlıca kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. Hayvansal ve bitkisel atıklarla organik atıkların etkisiyle üreyen bakteriler, alg, fungus ve virüsler biyolojik kirliliğı neden olurlar [13].

2.2. Su Kirliliğı Kaynakları

Hızlı sanayileşme ve şehirleşme sonucunda zehirli metal miktarındaki artma ekosistem için potansiyel bir risk haline gelmiştir. Madenciliğın ve akımla kaplamanın yer aldığı pek çok endüstride uranyum, kadmiyum, kurşun, civa ve bakır gibi ağır metaller yüksek seviyede dışarıya verilmektedir. Bu üretim süreçleri sonucu oluşan işlenmemiş atıkların çevre üzerinde olumsuz etkileri vardır [4]. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda, bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara boşaltılması, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için zehirli etki yaratmaktadır. Ayrıca, arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanmayan bu maddeler, temel arıtımda etkin olan; özellikle biyolojik arıtım

süreçlerinde önemli görevi bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb) için de çok küçük miktarlarda bile zehirli etki yaptığı için arıtımın gerçekleşmediği görülmektedir [1].

Ağır metal kirliliğine neden olan proseslerden bazıları, metal kaplamacılığı, metal cilalama prosesleri, madencilik ve maden cevheri prosesleri, metal prosesleri, pil ve akümülatör üretim prosesleri, termal güç üretimi (kısmen kömür yakan fabrikalar), nükleer güç üretimi vb. olarak sıralanabilir [4]. Bunların yanı sıra, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik – elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri de metal kirliliği içeren atık sulara sahiptir. Çizelge 2.2’de atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler [14]

Endüstri	Metaller	Bulunması olası diğer maddeler
Maden prosesleri	Kasyonlar: Cu, Zn, Pb, Mn, U,... Anyonlar: Cr, As, Se, V,...	Fe, Al Sülfatlar, fosfatlar
Akım ile kaplama prosesleri	Cr, Ni, Cd, Zn	Fe, yüzey aktif maddeler
Metal işleme	Cu, Zn, Mn	Fe, Al, yüzey aktif maddeler
Yanmış kömür güç kaynakları	Cu, Cd, Mn, Zn,...	Fe, Al
Nükleer endüstri	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am,...	Fe
Özel prosesler	Hg, Au ve değerli metaller	

Ağır metal kirliliği içeren atık su kaynakları başlıca üç grupta toplanabilir.

Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları, yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} , düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır.

Metal endüstrileri: Başta demir – çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanırlar.

Sanayi kuruluşları: En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya sanayileri atık suları yer alır [15].

2.3. Ağır Metaller

Biyosorpsiyon prosesi alanında incelenen ağır metaller genellikle üç kategoride toplanır: Zehirli metaller (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn gibi), değerli metaller (Pd, Pt, Ag, Au, Ru gibi) ve özgül ağırlıkları genellikle $5,0 \text{ g/cm}^3$ 'ten büyük olan radyonüklitler (U, Th, Ra, Am gibi).

Pearson, metalik iyonları, onların F^- ve I^- ile bağlanma kuvveti şeklinde tanımlanan bir sertlik ölçütüne göre sınıflandırmıştır. Nierboer ve Ruchardson, biyolojik sistemler için, metallerin elektronegativite, yük ve iyonik yarıçaplarını göz önüne alan yeni bir metal sınıflandırması önermişlerdir. Bu sınıflandırmaya göre, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi sert metaller, genellikle zehirli değildir ve mikrobiyal gelişim için gerekli bileşenlerdir. Bunlar genellikle OH^- , HPO_4^{-2} , CO_3^{-2} , R-COO^- ve $=\text{C=O}$ gibi oksijen içeren (sert) ligandlara bağlanmayı tercih ederler. Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} gibi yumuşak metaller genellikle yüksek zehirlilik sergilerler ve CN^- , R-S^- , $-\text{SH}^-$, NH_2^- ve imidazol gibi azot veya kükürt içeren (yumuşak) ligandlarla kararlı bağlar

oluştururlar. Orta veya ara metaller daha az zehirlidirler ve bazı biyomoleküllerde özel biyokimyasal reaksiyonlara katılmak için bulunurlar [16].

Ağır metallerin zehirli karakterleri şu şekilde görülmektedir: 1) Zehirlilik, doğada uzun bir süre devam edebilir. 2) Bazı ağır metaller, bazı ortamlarda düşük zehirli türlerden daha yüksek zehirli türlere dönüşebilirler. 3) Ağır metallerin besin zinciri tarafından biyoakümüasyonu normal fizyolojik aktiviteye zarar verebilir ve sonunda insan yaşamını tehlikeye sokabilir. 4) Metaller yalnızca farklı türlere dönüşebilirler, ancak biyoişlemler dahil hiçbir yöntemle bozunamazlar. 5) Ağır metallerin zehirlilikleri 1,0 – 10 mg/L gibi çok düşük derişimlerde olabilir. Hg ve Cd gibi bazı kuvvetli zehirli metal iyonları, 0,001 – 0,1 mg/L gibi çok düşük derişimlerde olsalar bile yine de çok zehirlidirler [17].

Birçok ağır ve zehirli metal, sularda kirlilik oluşturarak ekolojik sistemi ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedirler. Bu metaller genel olarak incelenerek zararlı etkileri belirlenmiştir.

Çizelge 2.3'te su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre kıtaçi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri [18]

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal parametreler				
1. Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2. PH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3. Çözülmüş oksijen (mg O ₂ /l) ^a	8	6	3	< 3
4. Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5. Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /l)	25	200	400 ^b	> 400
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁼ /l)	200	200	400	> 400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/l)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/l)	5	10	20	> 20
10. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/l)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	> 5000
12. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13. Sodyum (mg Na ⁺ /l)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1. KOİ (mg/l)	25	50	70	> 70
2. BOİ (mg/l)	4	8	20	> 20
3. Organik karbon (mg/l)	5	8	12	> 12
4. Toplam Kjeldahl-azotu (mg/l)	0.5	1.5	5	> 5
5. Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri (MBAS) (mg/l)	0.05	0.2	1	> 1.5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9. Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri ^d				
1. Civa (µg Hg/l)	0.1	0.5	2	> 2
2. Kadmiyum (µg Cd/l)	3	5	10	> 10
3. Kurşun (µg Pb/l)	10	20	50	> 50
4. Arsenik (µg As/l)	20	50	100	> 100
5. Bakır (µg Cu/l)	20	50	200	> 200
6. Krom (toplam) (µg Cr/l)	20	50	200	> 200
7. Krom (µg Cr ⁺⁶ /l)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8. Kobalt (µg Co/l)	10	20	200	> 200
9. Nikel (µg Ni/l)	20	50	200	> 200
10. Çinko (µg Zn/l)	200	500	2000	> 2000
11. Siyanür (toplam) (µg CN/l)	10	50	100	> 100
12. Florür (µg F ⁻ /l)	1000	1500	2000	> 2000
13. Serbest klor (µg Cl ₂ /l)	10	10	50	> 50
14. Sülfür (µg S ⁼ /l)	2	2	10	> 10
15. Demir (µg Fe/l)	300	1000	5000	> 5000
16. Mangan (µg Mn/l)	100	500	3000	> 3000
17. Bor (µg B/l)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18. Selenyum (µg Se/l)	10	10	20	> 20
19. Baryum (µg Ba/l)	1000	2000	2000	> 2000
20. Alüminyum (mg Al/l)	0.3	0.3	1	> 1
21. Radyoaktivite (pCi/l)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyolojik parametreler				
1. Fekal koliform (EMS/100 ml)	10	200	2000	> 2000
2. Toplam koliform (EMS/100 ml)	100	20000	100000	> 100000

(a)- Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

(b) - Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.

(c) - PH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0.02 mg NH₃-N/l değerini geçmemelidir.

(d) - Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

(e) - Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/l'ye kadar düşürmek gerekebilir.

2.3.1. Bakır (Cu^{+2}) iyonu

Bakır esas itibariyle suya bakır minerallerinden geçer. Ancak bakır boru ve bağlantı parçalarının korozyonu sonucu da bir miktar bakır suya geçebilir [11]. Bakır; oksit, karbonat ve sülfid bileşikleri şeklinde endüstride çok kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sularda ise bakır (II) iyonları halinde hidroliz ürünlerinde ve CuCO_3 olarak organik bileşikleri şeklinde bulunur. Bakır (Cu^{+2}), memelilerde kırmızı kan hücrelerinin yapımında (eritropoesis) temel bir metaldir. Redoks reaksiyonlarını gerçekleştirebilir olması elektron transferi gerektiren tüm reaksiyonlarda rol almasını sağlamaktadır. Sitokrom oksidaz, katalaz, selenyuma bağlı glutatyon peroksidaz, süperoksit dismutaz (SOD), histaminaz, lysil oksidaz, tyrosinaz ve dopamine-beta hidroksilaz enzimlerinin işlevlerinde temel bir rol oynar [19].

Bakır eksikliğinde enerji üretiminde bozukluk, anormal glikoz ve kolesterol metabolizması, oksidatif strese artış, kan ve bağışıklık sistemi hücrelerinde bozukluk, anormal nöropeptit sentezi, kalp ve sinir sisteminde bozukluk gözlenmektedir.

Cu^{+2} zehirlenmesi de Cu^{+2} eksikliği gibi oksidatif stres ve doku hasarı ile kendini gösterir. Vücutta süperoksit anyonuyla hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki reaksiyonu kataliz ettiğinden, aşırı miktarlarında oksidatif stres yaratır [19].

Bakır bitkilerin yaşaması ve klorofil oluşumu başta olmak üzere birçok enzimin gelişimi için mutlaka eser miktarda bulunması gereken temel elementtir. Bakır, hayvanların metabolizması ve kandaki hemoglobin için de gerekli olan bir metaldir. Kanın oksijen taşıması mekanizması olayında da bakırın önemli rolü vardır. Biyolojik önemi demire yakındır. Az miktarda bakır enzim etkisi yapar. Fazla miktarda bakır zehir etkisi yapar. Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağından kan formülü bozulur ve kansızlık gelişir.

Doğal sularda bulunan az miktardaki bakırın insana zararlı etkisi yoktur. Suda 1,0 mg/L'den fazla bakır bulunması tadında değişme yapar. İçme ve kullanma sularında 1,0 mg/L'den fazla bakır bulunması istenilmez. Dünya Sağlık Teşkilatının belirlediği sınır 0,05 – 1,5 mg/L olup, bazı ülkelerde böyle bir sınırlama yoktur [11].

2.3.2. Krom (Cr^{+6}) iyonu

Krom doğal sularda (+3) değerlikli halde bulunur. Bu iyon $\text{pH} < 4$ olduğu zaman kararlı haldedir. Daha yüksek pH değerlerinde hidroliz olur. (+6) değerlikli krom ancak endüstri atık suları ile suya karışabilir. Cr^{+6} çok yükseltgen bir maddedir. Cr^{+6} 'nın zehirli etkisi Cr^{+3} 'nın yaklaşık yüz katı fazladır. Cr^{+3} insan ve hayvanlarda temel bir elementtir. Temel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi, fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak zehirli etki oluşturabilirler. Krom eksikliğinin kurşun zehirlenmesini arttırdığı bilinmektedir.

Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında zehirli olabilir, ancak Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e göre daha zehirlidir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikayetleri ve ülser, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Ciltle etkileşiminde cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir [19].

Krom insan vücudu için gerekli olan bir elementtir. Krom gıdalar içinde yeterli miktarda bulunmadığı için, insanlarda krom eksikliği söz konusu olabilir. Çünkü insanlar üriner sistem ile, günde yaklaşık 5 μg krom kaybederler. Bu kromun yerine konulması gerekir. İçme ve kullanma sularında krom limit değeri, 50 $\mu\text{g/L}$ 'dir [11].

2.4. Geleneksel Metal Uzaklaştırma Teknolojileri

Ağır metal içeren atık suların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atık su debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli, kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır [20].

Kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve indirgenme, elektrokimyasal yöntemler, buharlaştırma yoluyla geri kazanım, filtrasyon, iyon değişimi, membran teknolojisi ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon gibi yöntemler, atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan bazı yöntemlerdir.

Geleneksel yöntemlerin çok pahalı olmaları, tamamen uzaklaştırma yapmamaları, seçiciliklerinin düşük olması, uygulamada fazla enerji harcamaları, pahalı ekipmana gereksinim duymaları, ağır metal kirliliğinin yüksek derişimlerde olması durumunda etkin olmaları ve zehir etkisi oluşturmaları gibi dezavantajları vardır [19]. Bu yöntemler, özellikle, sulu çözeltilerdeki metal iyonu derişimi 1 – 100 mg/L gibi düşük derişimlerde olduğunda etkisizdir ve aynı zamanda işlenmesi gereken çok büyük miktarlarda çamur üretirler.

Emisyon standartlarının zamanla daraltılması geleneksel yöntemleri yetersiz kılmıştır. Bu geleneksel yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Geleneksel metal uzaklaştırma teknolojileri [14]

Yöntem	Dezavantaj	Avantaj
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	• Yüksek derişim için zor ayrılma • Etkin değil • Atık çamur oluşması	• Basit • Ekonomik
Kimyasal oksidasyon ve indirgenme	• Yaygın olmayan kimyasallar gerektirmesi • Ortam duyarlılığı	• İnaktivasyon
Elektrokimyasal yöntemler	• Yüksek derişim için etkin • Pahalı	• Metali geri kazanma
Ters osmoz	• Yüksek basınç • Membran boyutu önemli • Pahalı	• Saf atık (Geri dönüşüm için)
İyon değişimi	• Parçacıklara duyarlı olması • Reçinelerin pahalı olması • Küçük ölçekli uygulama	• Verimli • Saf atık metalin geri dönüşümünün mümkün olması
Adsorpsiyon	• Tüm metaller için uygulanamaması	• Geleneksel sorbentler (karbon)
Buharlaştırma	• Fazla enerji • Pahalı • Atık çamur oluşması	• Saf atık (Geri dönüşüm için)

Atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan bu yöntemler dört kısımda incelenebilir.

İndirgeme – çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilene bir şekline indirgendikten sonra, nötrale edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, yumaklaşma (flokülasyon), koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

Yükseltgeme – çökeltme yöntemi: Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma – çökeltme – süzme olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu prosese kimyasal yükseltgeme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıkların arıtımında kullanılır.

Nötralizasyon – çöktürme yöntemi: Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötrale edilir, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır.

İyon değişimi: Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır [20].

2.5. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik yöntemler günümüzde en çok başvurulana metal giderim yöntemleridir. Bu yöntemlerin en çekici yönü maliyetlerinin ucuz olması ve kullanılabilecek materyal seçeneğinin fazla olmasıdır [4].

Biyoremediasyon; bakteri, bitki, mantar gibi doğal organizmalar kullanarak zararlı organik kirlilikleri yıkma, zararlı inorganik kirlilikleri daha az zehirli olan ya da zehirli olmayan bileşiklere dönüştürme yöntemidir.

Biyoremediasyon çalışmalarında çoğunlukla bakteriler olmak üzere mantar, alg ve bitki gibi organizmalar kullanılmaktadır. Aslında biyoremediasyon yeni bir teknoloji değildir. Ancak 1980'li yıllara kadar bilimsel literatürde biyoremediasyon kavramı pek görülmemektedir.

Biyoremediasyon *in situ* (kirleticinin olduğu bölge) ve *ex situ* (kirleticisi maddelerin kirlenmiş bölgeden alınıp başka yerde muamele edilmesi) olarak iki farklı yaklaşımı içermektedir. Bunların birbirine avantaj ve dezavantajları vardır.

Ex situ biyoremediasyon kirliliklerin çıkarımını ve bunların özel bir bölgeye yerleştirilmesini içerir. Bu özel bölge, çevre koşulların sağlanabilmesi ve işlemlerin daha kolay izlenebilmesi avantajını sağlar. Böylece biyoremediasyon süreci daha hızlı gerçekleşmektedir. Buna rağmen, kirlilik giderimi zaman alıcı ve pahalıdır. Bunun dışında, yüzeyden kirliliklerin giderilmesi, çalışanların ve genel halkın zehirli materyalden olumsuz etkilenmesini arttırabilir.

Bunun tersine *in situ* biyoremediasyon kirlenmiş bölgeden kirliliklerin çıkarılmasını gerektirmez. *In situ* biyoremediasyonun bir avantajı kirliliklerin çıkarılmasına gerek duyulmamasıdır. İşte bu nedenle çalışanların kirliliklerden etkilenmesi ve yöntemin maliyeti *ex situ* biyoremediasyona göre daha azdır. Yine de bu yöntemin de birtakım dezavantajları vardır. Özel biyoremediasyon bölgesi içermediğinden koşulların denetlenmesi ve işlemlerin izlenebilmesi diğer yöntemlere göre çok daha zordur [8].

Biyoarıtım (Biyoremediasyon) diğer yöntemlerden daha ekonomik olması, proses sonunda atık madde üretmemesi ve diğer teknolojilerle birleştirilebilmesi nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Dezavantajları arasında ise filtrelerin veya enjeksiyon kanallarının mikroorganizmalarca tıkanabilmesi, düşük geçirgenli akiferlere (yer altı suyunu tutan ve ileten kayaçlar) uygulanmasının zor olması, uygulanan akiferlerde sadece fazla geçirgen tabakaların temizlenebilmesi, sürekli izlenme ve bakım gerektirmesi sayılabilir [19].

Şekil 2.1’de biyolojik arıtımın genel özellikleri gösterilmektedir.

Biyolojik Arıtım (Bioremediation)	
Tanımlama	:Kirleticilerin tamamen inaktive edilmesi
Gerekenler	: • Mikroorganizmalar • Sübstrat (gıda) • Elektron alıcıları - aerob: O_2 - anaerob: nitrat, sülfat vs. • Yeterli besin - nitrojen, potasyum, fosfat

Avantajları	Kısıtlayıcılar (Yetersiz Sübstrat)
• Bütün hidrokarbonlar ve çoğu organik bileşikler inaktive edilebilir. • Mikroplar çoğunlukla kirliliğe ortamı alışabilmektedirler.	• Elektron alıcıları yada besinler biyoaktiviteyi engeller. • Yüksek seviyedeki organik kirlenimler mikroplar için toksik olabilirler. • Ağır metaller mikrobiyal aktiviteyi engelleyebilir. • Kirlenme, sulu ortamlarda olmalıdır. • Düşük sıcaklık, yavaş ayrışım getirir.

Tercih edilen Biyolojik Arıtım (Bioremediation)Metodları
Aerobik (yeterli oksijene gereksinim vardır) - hızlıdır - metan üretmez - ilave O_2 gerektirebilir In-situ - kontamine olmuş materyal hareketsizdir - doğru koşullarda, yeterli zaman verildiğinde bulunduğu doğal ortamında biyolojik ayırma seçeneği

Biyolojik Arıtımın (Bioremediation)Alternatif Metodları
Anerobik In-situ biyolojik ayırma (Bioremediation) - ilave O_2 gerektirmez, bu sebeple enerji girişi düşüktür - yavaştır - metan üretebilir Aerobik Ex-situ biyolojik arıtım (Biyoremediasyon) - maddenin işlenmesini ve arıtım tesisinin kurulmasını gerektirir - materyallerin kullanım kolaylıkları - pahalıdır - besin ve O_2 arttığından hızlıdır

Şekil 2.1. Biyolojik ayırmanın (Biyoremediasyon) çeşitli özellikleri [4]

2.5.1. Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon

Son yıllarda ağır metal içeren atıksuların arıtımında biyolojik yöntemler; etkili, uygulanabilir ve ekonomik olmaları nedeniyle geleneksel fiziksel – kimyasal arıtım yöntemlerine tercih edilmekte ve bilimsel araştırmalar bu yönde ağırlık kazanmaktadır. Biyolojik süreçlerle metal arıtımı, özellikle mikropsal hücrelerle yapılan metal biyosorpsiyonu etkili ve alternatif bir teknoloji oluşturacak güçtedir. Metallerle biyosorpsiyon sürecinin temelde iki hedef vardır. Birincisi altın, gümüş ve platin gibi değere sahip paslanmaz metallerin geri kazanımını; ikincisi ise canlı sistemleri ve çevresi için çok küçük derişimlerde bile son derece zehirli olan civa, bakır, demir, kurşun, krom, kadmiyum, nikel ve çinko gibi ağır metallerin kirli sulardan uzaklaştırılmasıdır [1].

Hem ölü hem de canlı mikroorganizmalar metalleri tutma özelliğine sahiptir. 1990'lı yıllardan itibaren biyolojik kökenli maddelerle sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasına dayanan çalışmalar başlamıştır. Bakteri, mantar ve alglerin zehirli metalleri birçok uzaklaştırma yolları tanımlanmıştır [19]. Ağır metaller, hücre duvarındaki selüloz yapı içine tutulabilirler ve takiben selüloz yapı içinde bulunan bağlanma bölgelerine biyosorbe olurlar. Çözeltideki metal iyonları, hücre duvarındaki biyopolimerlerde bulunan kimyasal, fonksiyonel gruplarla tutulurlar. Yüzeydeki bu bağlanmalar amid, amid imidazol, hidroksil, karboksil, fosfat tiyoeter ve diğer fonksiyonel gruplarla gerçekleşir.

Bu uzaklaştırma yolu, metabolik çevrimden bağımsız, biyosorpsiyon veya pasif arıtım olarak bilinir. Ayrıca hücre zarından geçerek, metabolik çevrim içine katılabilir. Düşük derişimlerde birçok ağır metal, mikrobiyal büyüme ve metabolizma için gereklidir. Fakat yüksek derişimler, canlı hücrelerde zehirli etki gösterir. Ağır metal alımındaki, hücre zarından içeri taşınımı içeren daha yavaş hücre içi giderim basamağına aktif giderim veya biyoakümülyasyon (biyobirikim) denir. Canlı hücrelerle yapılan birçok çalışma, önce hızlı biyosorpsiyon basamağı, sonra daha yavaş metabolizmaya bağımlı aktif giderim içeren iki fazlı mekanizmanın varlığından söz etmektedir [21].

Genellikle, ölü biyokütlenin kullanımı daha kolay ve uygulanabilir. Çünkü canlı biyokütle hücreleri, genellikle besin ortamının eklenmesini gerektirirler ve böylece biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) artmaktadır. Ayrıca, ölü biyokütle metal iyonlarının zehirliliğinden etkilenmez ve ölü biyokütlenin performansını geliştirmek için birçok fiziksel ve kimyasal işlem uygulanabilir. Bunların yanı sıra, adsorbe edilen metaller birçok fiziksel ve kimyasal yöntemle biyokütleden geri kazanılabilir ve böylece biyokütle yeniden kullanılarak proses ekonomisi iyileştirilebilir [22].

Canlı hücrelerle biyoarıtımın dezavantajlı yönleri ise; pH ve yüksek metal ve tuz derişimine duyarlılık ve dış metabolik enerji kaynağını gerektirmesidir. Bu zorluklar, tür seçimi ve ucuz organik atıkların C kaynağı olarak kullanımı ile aşılabılır. Ağır metale dayanıklı türlerin izolasyonu ve seçimi, canlı hücre kullanılan biyoarıtım sistemlerinin geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadır [19].

2.5.2. Ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan mikroorganizmalar

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir.

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

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

b. 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.

ii. Bitkiler

iii. Hayvanlar

İkinci ve üçüncü gruptakiler gelişmiş canlılardır. Biyokimya mühendisliği açısından diğer gruptakiler önem taşır. Ancak mikroskop altında görülebilen ve çoğunlukla tek hücreli olan bu canlılar, mikroorganizma olarak adlandırılırlar. Mikroorganizmalar doğada, su ve toprakta, bazı gıda maddelerinde, gelişmiş canlıların deri ve bağırsaklarında, organik maddelerde bulunurlar [13, 23].

Biyosorbentler geleneksel yöntemlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Biyosorbent terimi yaşayan bitki ve mikroorganizma gibi canlıları kapsadığı gibi ölü biyokütleleri de içine almaktadır [19].

Mikrobiyal hücreler (canlı ya da ölü) ve onun ürünleri, metalin hem çözünen hem de katı hali için etkin bir biyoakümülatördür. Yüksek metal bağlayan yeni biyokütle çeşitlerinin keşfedilmesi, metal biyosorpsiyonunda düşük maliyet ve yüksek verimliliğe sahip biyosorbent ürünlerinin potansiyel olarak tanıtılmasına olanak sağlamıştır.

Metal arıtımı için kullanılacak cansız biyokütleler doğal olarak sık bulunan veya atık halde elde edilebilen algler, funguslar ve bakterilerden hazırlanır. Biyokütle, herhangi bir endüstriyel prosesin yan ürünü olarak daha az maliyet ile temin edilebilmektedir [4].

Metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır. Bu nedenle algler ve küfler daha etkili olmakla birlikte bakteriler ve mayalar da kullanılırlar. Bazı durumlarda organizmalar, adsorplama kapasitesi yönünden aktif karbon / iyon değiştiricilerden daha etkilidirler [24].

Metal biyosorpsiyonunda etkin olarak kullanılacak biyolojik moleküller oldukça geniş bir spektruma sahiptir. Özellikle mikroorganizma grubu içerisinde algler de dahil olmak üzere çeşitli bakteri, maya, mantar türlerini saymak mümkündür. Örnek olarak bakterilerden *Arthrobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter* ve *Pseudomonas*; mayalardan *Saccharomyces*, *Kluyveromyces* ve *Candida*; mantarlardan *Neurospora*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus* ve *Pleurotus*; alglerden *Chlorella*, *Microcystis*,

Scenedesmus, *Anabeana*, *Ascophyllum* türleri başlıcalarıdır. Ayrıca bazı sucul bitkilerden *Eichhornia crassipes*, *Ipomoea aquatica*, *Iris pseudocorus*, *Azolla pinnata*, *Lemna minor* L. ve *Salvina molesta* metal biyosorpsiyonu yeteneklerine sahiptir [1].

Tüm mikroorganizmaların hücre yüzeyi, çeşitli anyonik yapılar nedeniyle negatif yüke sahiptir. Bu durum, bakteriye metal katyon bağlama yeteneği vermektedir. Çeşitli mikrobiyal türlerin doğal ve tutuklanmış (immobilize) hücrelerinin, kirli atıklardaki kurşun, bakır ve diğer metal iyonlarının biyosorpsiyonu için oldukça verimli oldukları görülmüştür. Mayalar içinde, fermentasyon yan ürünü olarak elde edilebilen *Saccharomyces cerevisiae*'nin, hücre duvarlarına metal bağlama yeteneğinin, amino, karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklandığı öne sürülmüştür. *Zigomycetes* taksonom grubuna ait fungal türler, hücre duvarındaki chitin, chitosan ve glukan nedeniyle etkin biyosorbentlerdir. *Aspergillus niger* ve *Mucor rouxii*, ağır metal arıtımı için sıkça kullanılan iki önemli fungal biyokütledir [4].

Ağır metallerin uzaklaştırılması ve metal biriktirme yetenekleri yönünden, bu sözü edilen organizma grupları arasında maya ve özellikle mantarlarla yapılan biyosorpsiyon çalışmaları daha verimli bulunmuştur. Ayrıca fungal kitlelerin fermentasyon endüstrilerinden büyük miktarlarda hazır elde edilmesi, genetik ve morfolojik manipülasyon çalışmalarında kolaylıklar içermesi, özellikle zehirli metallerin yüksek derişimlerine karşı dirençlilik yetenekleri ve mikoriza üretmeleri tercih nedenleridir. Bunun yanında yine saprofit özellikteki mantarların metal biyosorpsiyon yeteneklerinin yüksek olduğu da gözlenmiştir.

Biyolojik moleküllerle yapılan ileri metal biyosorpsiyon çalışmalarında tutuklanmış hücre tekniklerinin (alg, maya, bakteri, mantar immobilizasyonu) metal bağlama ve metal uzaklaştırılmasında serbest moleküllere kıyasla daha etkin oldukları gözlenmiştir. Alglar ve mantarlar ucuz polimerik desteklere tutuklanarak metal biyosorpsiyonunda kullanılabilmektedir [1].

Mayaların ağır metal biyosorpsiyonunda kullanımı

Doğada hava, toprak, su ve organik maddeler üzerinde yaygın olarak bulunan fungusların, ökaryotik, heterotrof mikroorganizmalar olduğu bilinmektedir. Hücre büyüklüğü, yapı ve metabolik aktiviteleri yönünden önemli farklılıklar göstermektedirler.

Mayalar fungusların en önemli alt gruplarından biridir. Funguslar doğada yaygındır. Güneş enerjisini kullanamazlar. Fungusların çoğu karmaşık morfolojiye sahip olmalarına rağmen mayalar tek hücrelidirler. Yuvarlak, oval ve silindirik biçiminde bir görünüme sahiptirler. Yaklaşık 5 – 10 µm uzunluğunda, 1 – 5 µm genişliğindedirler. Bazı koşullarda, çok sayıda hücre yan yana gelerek uzun zincirler (pseudohifa) oluşturabilirler. Boyutları, genellikle bakterilerden daha büyüktür. Hücre duvarı, maya hücrelerine şekil verir ve oldukça sert bir kimyasal yapıdadır. Bileşiminde glikoz ve mannoz polimerleri (mannan) ile birlikte az oranda lipid, protein ve kitin bulunmaktadır. Hücre duvarında, kalınlıkları değişik olan üç tabakanın varlığı belirtilmektedir.

Stoplazmik membran, birim membran özelliği taşır ve geçirgenliği oldukça fazladır. Ayrıca, stoplazmik membran enzimlerce de oldukça zengindir.

Maya hücrelerinde, çevresinde delikli bir membrana (nükleer membran) sahip ve çapı 1 µm dolaylarında olan bir çekirdek bulunur.

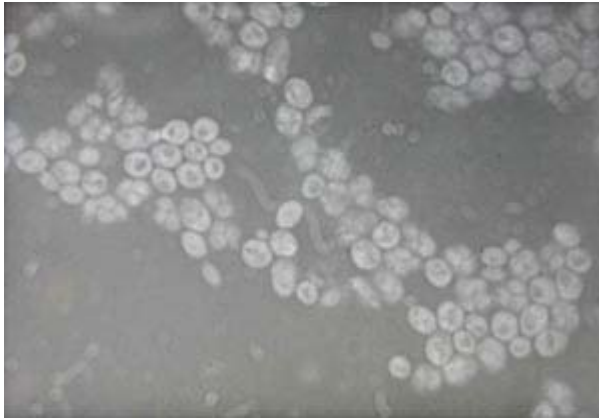
Hücre içinde, üremenin aktif olduğu dönemde sayıları az olan ve üremenin sonuna doğru artan sayıda granül ve globüllere rastlanılmaktadır. İçlerinde saydam bir sıvı bulunan büyükçe vakuoller, boyutları 0,25 x 0,5 µm kadar olan mitokondriler ve çok sayıda ribozomlar da yer almaktadır.

Mayalar toprakta, havada ve hayvanların sindirim sistemlerinde yaşarlar. Mayaların üremesi aseksüel (tomurcuklanma, budding) ve seksüeldir.

Aseksüel üreme küçük bir tomurcuğun olgun hücrenin yüzeyinde oluşmasıyla başlar. Tomurcuk büyürken içi ana hücreden gelen stoplazma ve çekirdek ile dolar. Tomurcuk ana hücreyle aynı büyüklüğe ulaştığı zaman her iki hücre birbirinden ayrılır. Tomurcuğun ana hücreden fiziksel olarak ayrılması hemen gerçekleşmeyebilir. Seksüel üreme iki haploid hücrenin (her biri tek kromozoma sahip) birleşmesi yoluyla olur. Aradaki hücre duvarının çözünmesiyle diploid hücre (iki kromozoma sahip) olan zigot oluşur. Diploid hücredeki çekirdek bölünmeye uğrayarak askosporlar oluşturur. Bu askosporlar zamanla yeni bir haploid hücre oluşturur [23].

Düşük pH'da ağır metal uzaklaştırmak için her yerde kullanılabilen biyokütle çeşitlerinden birisi mayalardır. Mayalar pahalı değildir ve biyokütle kaynağı olarak kolayca bulunabilirler. Bunun yanında maya hücrelerinin ağır metal tutabilme aralığı dış koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [21].

Mayalar içinde, fermentasyon yan ürünü olarak elde edilebilen *Saccharomyces cerevisiae*'nin, hücre duvarlarına metal bağlama yeteneğinin, amino, karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklandığı öne sürülmüştür [4].



Şekil 2.2. Maya kültürünün mikroskopik görüntüsü (*Saccharomyces cerevisiae*) [8]

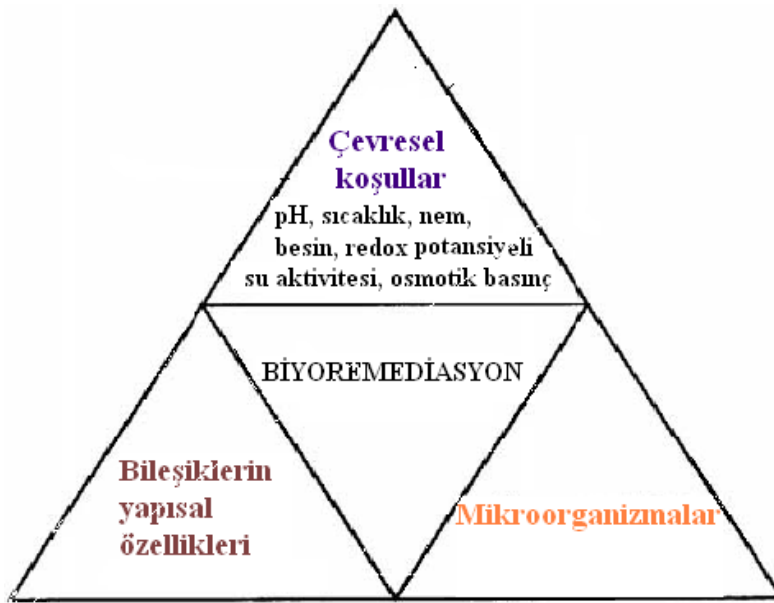
Saccharomyces cerevisiae, biyosorpsiyon için mayalar içerisinde en çok tercih edilen mikroorganizmadır. Fermentasyon yan ürünü olan *S. cerevisiae*'nin biyosorbent olarak kullanımının bir takım avantajları vardır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- *S. cerevisiae* geniş boyutlarda kolaylıkla üretilebilir. Bu maya, basit fermentasyon teknikleri ve ucuz büyüme ortamları kullanılarak kolaylıkla geliştirilebilir. Ayrıca, biyokütle verimi de daha yüksektir.
- *S. cerevisiae* biyokütlesi farklı yiyecek ve içecek endüstrilerinden elde edilebilir. *S. cerevisiae* diğer atık mikrobiyal biyokütlelerle karşılaştırıldığında, fermentasyon endüstrisinin bir yan ürünü olduğu için daha kolay elde edilebilmektedir.
- *S. cerevisiae* genellikle güvenilir kabul edilmektedir. Bu yüzden, *S. cerevisiae*'den elde edilen biyosorbentler, uygulamada kullanılmaya başlandığında kamu tarafından kolaylıkla kabul edilecektir.
- Biyosorpsiyonla metal iyonu giderim mekanizmasının belirlenmesinde ve özellikle moleküler seviyede metal ile mikroorganizma arasındaki etkileşimin araştırılmasında, *S. cerevisiae* ideal bir organizmadır.
- *S. cerevisiae*, metal gideriminde farklı amaçlar için daha uygun formlara genetik ve morfolojik olarak kolaylıkla modifiye edilebilir.

Farklı amaçlarla yapılan çalışmalarda, *S. cerevisiae*'nin farklı formları incelenmiştir. Örneğin; canlı hücre / ölü hücre; bozulmamış (sağlam) hücre / aktivitesini kaybetmiş hücre; tutuklanmış hücre / serbest hücre; hammadde / fizikokimyasal proseslerle ön işlemden geçirilmiş hücre; doğal hücre / mutasyona uğramış hücre; laboratuvar kültürü / endüstriyel atık hücre, ve farklı endüstrilerden elde edilmiş hücreler gibi [25].

2.5.3. Biyolojik arıtma yöntemlerine etki eden faktörler

Mikroorganizmalar tarafından biyoremediasyonun gerçekleşebilmesi için birtakım koşulların sağlanması gereklidir. Buradaki en önemli noktalardan biri çevresel koşullardır (pH, sıcaklık, nem, redoks potansiyeli, su aktivitesi, osmotik basınç, besin...). Bunun yanında substratın yani kirletici maddenin yapısal özellikleri de biyoremediasyonu etkiler. Örneğin kirletici maddenin derişimi yani zehirli olup olmadığı önemlidir. Biyoremediasyon üçgenini tamamlayan diğer etken mikroorganizmalardır. Farklı substratlara farklı mikroorganizmalar etki eder. Mikroorganizmanın termofilik, mezofilik veya psikrofilik olup olmadığı da önemli bir etkidir [8].



Şekil 2.3. Biyoremediasyona etki eden faktörler [8]

Ağır metallerin mikroorganizmalara biyosorpsiyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bu faktörler; mikroorganizmanın yüzey özellikleri, film difüzyonu, film kalınlığı ve karıştırma hızı, biyokütlenin hücre yaşı, metal iyonlarının sulu çözeltilerdeki özellikleri (iyonun yarıçapı, değeriği, vb.), kültür ortamı koşulları (karbon kaynağı, besin kaynağı, büyüme ortamının bileşimi, vb.), biyosorpsiyon koşulları (pH,

sıcaklık, etkileşim süresi, çözeltideki farklı metal iyonları, metal iyonu ve biyokütlenin başlangıç derişimleri, vb.) ve biyokütleye uygulanan ön işlemler gibi parametreleri içerir [24, 26].

Çözelti pH'ı

Ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu için, pH en önemli çevresel faktörlerden biridir. Çözeltinin pH değeri, biyokütle yüzeyindeki site dağılımını kuvvetlice etkilediği gibi, ağır metallerin hidroliz, organik ve/veya inorganik ligandlarla kompleks oluşturma, redoks reaksiyonları ve çökelme gibi çözelti kimyalarını etkilemektedir [27].

Metal katyonlarının biyosorptif kapasiteleri, sorpsiyon sisteminin artan pH'ı ile birlikte artar. Öte taraftan, çok yüksek pH değerleri metal komplekslerinin çökmesine neden olduğu için, deneyler sırasında çok yüksek pH değerleri kullanılmamıştır. Metal iyonlarının farklı biyosorpsiyon sistemleri için, optimum pH değerleri de farklıdır. Örneğin, *S. cerevisiae* ile bakır biyosorpsiyonu için optimum pH değeri 5 – 9 arasında değişirken, uranyum biyosorpsiyonu için bu değer 4 – 5 civarındadır. Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} 'nin biyosorpsiyon kapasiteleri pH'a bağımlıdır. Düşük pH değerlerinde, maya yüzeyindeki bağlayıcı sitelerin protona karşı bağlanma ilgileri, metal iyonlarına karşı olan ilgilerinden daha yüksektir ($\text{H}^{+} \gg \text{M}^{+2}$). pH değeri arttıkça, metal iyonlarına karşı olan bağlanma ilgisi artmaktadır ($\text{M}^{+2} \gg \text{H}^{+}$).

Düşük pH değerlerinde, hücre duvarı ligandları hidronyum iyonları [H_3O^{+}] ile çevrelenmiştir ve itici kuvvetlerin bir sonucu olarak metal katyonlarının yaklaşması engellenmiştir. pH 5,0 gibi yüksek pH değerlerinde ise, +2 değerlikli iyonlar, biyokütle yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla kolaylıkla etkileşebilirler [28, 29].

Ancak, krom(VI) gibi metal anyonları, metal katyonlarından farklı pH özellikleri gösterirler. Genellikle, düşük pH değerleri metal anyonlarının biyosorpsiyonu için daha uygundur. Literatürde yapılan çalışmalar sonunda, *S. cerevisiae* tarafından

Cr(VI) biyosorpsiyonu için optimum pH 1,0 olarak belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde, sorbent yüzeyi hidronyum iyonları tarafından çevrelenmiştir ve bu da çok büyük çekici kuvvetler nedeniyle, biyosorbent yüzeyindeki bağlayıcı sitelerle krom(VI) iyonları arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Çözelti pH'ı arttıkça, hücrenin toplam yüzey yükü negatif olur ve metal anyonları için biyosorpsiyon kapasitesi azalır [30].

Sıcaklık

Sıcaklığın, metal iyonlarının biyosorpsiyonu üzerinde sınırlı bir etkisi vardır. Literatürde pek çok mikroorganizma ile yapılan çalışmalar, sıcaklığın metal biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Ayrıca, literatürde yapılan çalışmalarda, ileride endüstriyel ölçekte de kullanılabilecek uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntem geliştirmek amacıyla yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır.

Etkileşim süresi

S. cerevisiae tarafından ağır metallerin biyosorpsiyonu, genellikle çok hızlı gerçekleşmektedir. Bakır, çinko, kurşun ve uranyum gibi metallerin *S. cerevisiae* hücreleri tarafından biyosorpsiyonu, çok hızlı bir süreçtir ve genellikle birkaç saat içinde dengeye ulaşmaktadır [25].

Genellikle, metal iyonlarının *S. cerevisiae* tarafından biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim etkinliği, artan etkileşim süresi ile birlikte artmaktadır. Ancak, uygulamada, desorpsiyon etkinliği ve biyokütlenin yeniden kullanımı düşünülerek, etkileşim süresi optimize edilmelidir.

Metal iyonları ve biyokütlenin başlangıç derişimleri

Biyokütle derişimi sabit tutulduğunda, metal iyonu kazanım hızı, artan başlangıç metal iyonu derişimi ile birlikte artmakta ve belli bir derişim değerinden sonra doygunluğa ulaşarak dengeye gelmektedir. Bunun tam tersine, başlangıç metal iyonu derişimi sabit tutulduğunda, metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi biyokütle derişimi ile ters orantılı olarak değişmektedir. Metal iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi, başlangıç metal iyonu derişiminin başlangıç biyokütle derişimine oranı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Böylelikle, her iki faktörün biyosorpsiyon üzerindeki etkisi aynı anda incelenebilir [26].

Çözeltideki metal iyonlarının özellikleri

Literatürde yapılan araştırmalar sonunda, ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunun, iyonik yarıçap ile doğrusal olarak değiştiğini, ancak iyonik yük ve elektrostatik güçten bağımsız olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, Sr^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} gibi metal iyonlarının biyosorpsiyonunun kovalent indeks (X_m^2r) değeri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Burada, X_m elektronegativite ve r ise iyonik yarıçaptır. Metal iyonunun kovalent indeks değeri arttıkça, biyolojik ligandlarla kovalent bağı oluşturma potansiyeli de artmaktadır [31].

Mikroorganizmalarla çok bileşenli ağır metal adsorpsiyonu

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı zehirli etkiye sahip ağır metal iyonlarını çok miktarda içermektedirler. Mikroorganizmalarla ağır metal iyonlarının giderimi üzerine ülkemizde ve dünyada günümüze değin yapılan çalışmalar tek bileşenli sentetik sulu metal çözeltilerinin arıtımına yöneliktir. Oysa ki, metal iyonları bileşimlerinin, mikroorganizmaların çeşitli fizyolojik, biyokimyasal ve ekolojik proseslerini nasıl etkilediğini bilmek gerekmektedir.

Değişik metal bileşimlerine tek bir mikroorganizma türünün (bakteri, alg veya mantar) vereceği cevap, tek bir metal türünü içeren ortamda verdiği cevaptan farklı olabilir. Bir mikroorganizma üzerine bir metal karışımının birleştirilmiş etkisi çok karmaşık olabilir ve genellikle organizma tarafından üç tip cevap üretilir:

- i) Karışımın etkisi karışımdaki bileşenlerin tek tek etkilerinin her birinden daha büyüktür (*Synergism*),
- ii) Karışımın etkisi karışımdaki bileşenlerin tek tek etkilerinin her birinden daha küçüktür (*Antagonism*),
- iii) Karışımın etkisi karışımdaki bileşenlerin tek tek etkilerinin her birinden ne daha büyüktür, ne de daha küçüktür (*Noninteraction*)

Çok bileşenli ağır metal karışımında en önemli parametre, ortam pH'ıdır. Farklı metal iyonlarının optimum adsorplanma pH'ının farklı olması, çok bileşenli metal karışımlarından istenen ağır metal iyonlarının aşamalı ayrımı (seçicilik), aynı olması ise ek ekipman ve reaktör tasarımı gerektirmeksizin yarışmalı adsorpsiyon ayırımları için bir avantaj sağlayacaktır. Öte yandan metal iyonlarının belirli bir pH'ın üzerinde çökmeleri veya karışımdaki diğer metal iyonunun anyonu ile kompleks oluşturabilmeleri proste pH optimizasyonunu gerektirecektir [32].

Ca^{+2} , Na^{+} ve K^{+} gibi hafif metal iyonları, endüstriyel atık sularda sıkça bulunurlar. Deneysel sonuçlar, bu hafif metal iyonlarının, ağır metal biyosorpsiyonunda çok küçük bir etkisi olduğunu göstermiştir. Bu da, mayanın bu tür hafif metal iyonlarına karşı olan ilgisinin, ağır metal iyonlarına olan ilgisinden çok daha küçük olduğunu göstermektedir. Alkali ve toprak alkali metal iyonları maya tarafından adsorplanmamaktadır. Bu da, bu metal iyonlarının fungal biyokütle yüzeyinde bulunan farklı ligand grupları ile kompleks oluşturma yeteneğine sahip olmayışından kaynaklanabilir.

Çözeltide anyonların bulunması da, metal iyonlarının biyosorpsiyonunu etkilemektedir. Çözeltide etilen diamin tetra asetat (EDTA), sülfat, klorit, fosfat, karbonat, glutamat ve sitratın varlığının biyosorpsiyon kapasitesini azalttığı belirlenmiştir. Çözeltide bulunan bu anyonlar, metal iyonları ile kompleks oluşturarak, metal biyosorpsiyon kapasitesini önemli derecede azaltmışlardır [25].

Hücre yaşı

Hücre yaşı da metal biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genellikle, lag fazı veya büyümenin erken aşamalarında elde edilen hücreler, durağan fazdaki hücrelere göre, metal iyonları için daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahiptirler [25].

Mikroorganizmaya uygulanan ön işlemler

Farklı kimyasal ve fiziksel işlemlerle öldürülen maya hücreleri, orijinal maya ile karşılaştırıldığında, metal giderimi için çok farklı özellikler sergileyebilirler. Fiziksel yöntemler, vakum ve dondurarak kurutma, kaynatma veya ısı ve mekanik parçalanmayı içermektedir. Kimyasal yöntemler, asit, kostik, metanol ve formaldehit gibi farklı organik ve inorganik kimyasallarla işlemi içermektedir. Bu yöntemlerin metal biyosorpsiyonunu bir dereceye kadar artırdığı belirlenmiştir. Fungal biyokütlenin alkali ile işlem görmesi, metal kazanım kapasitesini belirgin ölçüde artırırken, biyokütlenin asitle işlem görmesi metal biyosorpsiyonunda neredeyse hiçbir etki yaratmamıştır [25, 33].

Metal biyosorpsiyonunda hücre duvarının çok önemli bir rolü olduğu için, metal biyosorpsiyonu ısı veya kimyasal sterilizasyon veya öğütme gibi işlemlerle artabilir. Böylelikle, çok daha fazla yüzey alanı oluşturarak biyosorpsiyon etkinliği artırılabilir.

2.5.4. Ağır metal biyosorpsiyonu mekanizmaları

Mikroorganizmanın yapısının karmaşıklığı, hücreler tarafından metallerin tutulması için birçok yol olduğunu gösterir. Biyosorpsiyon mekanizmaları çeşitlidir ve anlaşılması zordur. Biyosorpsiyon mekanizmaları temel olarak iki farklı kritere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmanın ilki hücre metabolizmasına bağlı olarak, ikincisi ise çözeltiden uzaklaştırılan metalin bulunduğu yere bağlı olarak yapılır [10].

Hücre metabolizmasına bağlılığına göre biyosorpsiyon mekanizmaları ikiye ayrılır:

- a. Metabolizmaya bağlı
- b. Metabolizmadan bağımsız

Metabolizmaya bağlı biyosorpsiyonla, metabolizmadan bağımsız biyosorpsiyon arasındaki en önemli fark, metabolizmaya bağlı biyosorpsiyonun, belli bir reaksiyon süresi gerektirmesi, hemen olmamasıdır. Oysa metabolizmadan bağımsız biyosorpsiyon oldukça hızlıdır ve tersinir olabilir.

Konuma göre; çözeltiden metalin mikroorganizmanın hangi kısmında uzaklaştırıldığına göre biyosorpsiyon mekanizmaları

- a. Hücre dışı akümülayon / çökelme
- b. Hücre yüzeyi sorpsiyonu / çökelme
- c. Hücre içi akümülayon

Hücre dışı akümülayon / çökelme

Bazı prokaryotik (bakteri, arke) ve ökaryotik (alg, küf) mikroorganizmalar, polisakkaritler, glukoprotein, lipopolisakkarit, çözülebilir peptit gibi hücre dışı polimerik maddeler (EPS) üretebilir veya salgılayabilirler. Bu maddeler, metal iyonlarını adsorplayabilen, önemli miktarda anyon fonksiyonel gruplar içerirler. Zehirli metallere karşı mikroorganizma, çökmeyi kolaylaştırıcı bileşikler salgıladığı

için, bu mekanizma metabolizmaya bağımlıdır. EPS ile metal biyosorpsiyonu üzerine yapılan araştırmalar, genellikle *Bacillus megaterium*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas aeruginosa*, sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) ve cyanobacteria gibi bakteriyel organizmalar veya aktif çamur ile gerçekleştirilmektedir. Ancak, küf ve alg ile EPS çalışmaları sınırlıdır. Özellikle küf ve maya ile yapılan çalışmalarda, metal gideriminde EPS'nin rolü genellikle ihmal edilmiş veya önemsenmemiştir [19, 34].

Hücre yüzeyine sorpsiyon / çökelme

Hücre duvarı, metal iyonları ile etkileşen ilk hücresel yapıdır. Hücre yüzeyine biyosorpsiyon metabolizmadan bağımsız, hızlı ve tersinirdir. Hücre duvarı tarafından metal kazanımının iki temel mekanizması vardır. Bunlar; hücre duvarı bileşimindeki fosfat, sülfat, karboksil, amin ve fosfodiester gibi fonksiyonel gruplarla stokiyometrik etkileşim ve adsorpsiyon veya inorganik çökelme yolu ile fizikokimyasal bağlanmadır. Organizmalar tarafından metal giderimini açıklamak için kompleks oluşumu, iyon değişimi, adsorpsiyon (elektrostatik etkileşim veya Van der Waals kuvveti), inorganik çökelme ve oksidasyon ve/veya indirgenme gibi mekanizmalar incelenmektedir. Bu mekanizmaların birçoğu biyosorpsiyon sırasında bir arada gerçekleşebilir [19, 35].

Hücre içi akümülyasyon

Hücre dışındaki metal iyonu derişimi hücre içindekinden daha yüksek olduğunda, metal iyonları serbest difüzyon ile biyokütlenin hücre duvarı ve membranını geçerek hücre içine girebilirler. Ayrıca, hücre duvarı doğal bir kuvvetle (örneğin, otoliz) veya yapay bir kuvvetle (örneğin, mekanik kuvvet veya alkali işlemi) parçalandığında da, metal iyonları hücre içine girebilir. Bu ikinci proses metabolizmadan bağımsızdır. Ancak, hücre içi akümülyasyon prosesi, canlı hücrelerde gerçekleşen, enerji ve metabolizmaya bağımlı ve oldukça yavaş bir prosestir. Hücre membranından taşınan metal iyonları hücre içinde farklı türlere dönüştürülürler veya çökeltilirler. Farklı çalışmalar, hücre içine alınan metallerin, hücre içinde farklı bölgelere yerleştiğini ve

mikroorganizmanın cinsi ile farklılık gösterdiğini belirtmektedir. Hücre içi akümülyasyonun gerçek mekanizması tam olarak bilinmemektedir [19].

2.5.5. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

Besiyeri ortamında bulunan mikroorganizmalar sabit pH, sıcaklık ve basınç gibi koşullar altında gelişme ve üremeleri çeşitli evrelerden oluşmaktadır. Genel olarak üreme hızı;

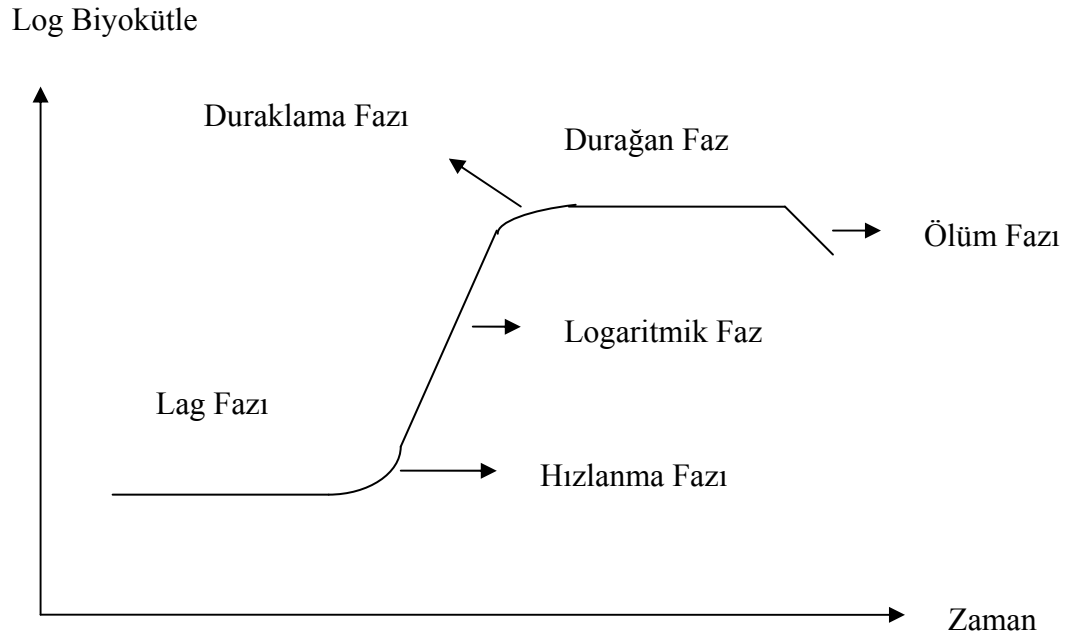
$$dx/dt = \mu x$$

μ =Spesifik Üreme Hızı

x = Mikroorganizma Derişimi

$$dx/dt = \text{Üreme Hızı}$$

Mikroorganizmaların yaşam evreleri altı evreden oluşur. Bunlar; gecikme, hızlanma, logaritmik, duraklama, sabit ve ölüm evreleridir. Bu evreler Şekil 2.4'te gösterilmektedir [36].



Şekil 2.4. Mikroorganizmaların yaşam evreleri [36]

Gecikme (Lag) Fazı

Mikroorganizmaların kültür ortamına uyum gösterip çoğalmaya başlamasına kadar belirli bir süre geçmesi gerekir. Bu sırada mikroorganizma sayısında hemen hemen hiçbir artış görülmez. İşte bu süre mikroorganizma için gecikme evresi (lag faz) olarak adlandırılır. Bu evre yeni ortama uyum; onarım, besinlerin hidrolizi, aktarım ve özütlenmesi, enzim sentezi için gerekli faz olup biyoteknolojik tasarımlarda kısa olması istenir. Mikrobiyal teknolojide bu sürenin kısaltılması ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla aşı mikroorganizmalar, biyolojik reaktörlerin koşullarına uygun bir biçimde hazırlanmalı ve ayrıca mikroorganizmaların bu evrenin büyük bir kısmını laboratuvar kültürlerinde geçirmeleri ve kültür genişletme işlemleri ile de mikroorganizmaların reaktör koşullarına uyumu sağlanmalıdır. Gecikme evresinin reaktör dışında geçirilmesinin diğer bir önemi ise; Fermentasyon sırasında en önemli sorunlardan biri olan sterilizasyondur. Sterilizasyon oldukça güç ve pahalı bir işlemdir. Bu nedenle fermentasyon süresi ne kadar kısa olursa, kirlenme o denli az olacak ve sterilizasyon işlemi için fazla enerji ve emek harcanmayacaktır.

Fermentörde bu evrenin kısaltılabilmesi için ayrıca, aşı kültüründen daha fazla miktarda mikroorganizma alınmalıdır. Örneğin; mayalarda bu oran yaklaşık %5'dir. Lag fazında üreme olmadığı için; $\mu=0$; $dx/dt = 0$ ' dır.

Hızlanma Fazı

Gelişme evresinden sonra mikroorganizma sayısında yavaş yavaş artış başlar bu safhaya hızlanma evresi denilmektedir.

Logaritmik Faz

Hızlanma safhasında artmaya başlayan mikroorganizma sayısı belirli bir düzeye ulaşınca logaritmik evreye ulaşılır. Logaritmik evrede, mikroorganizmalar exponansiyel olarak arttığı için kesikli kültürleme yönteminde ortamdaki besinler giderek azalır. Ayrıca ortamda inhibisyon etkisi yaratabilecek ürünler oluşabileceği için mikroorganizmaların ideal ve en yüksek derişimine erişilemez. Sürekli kültürlemede, ortama sürekli olarak taze besin eklendiği ve oluşan ürünler de ortamdan uzaklaştırıldığı için ideal logaritmik evreye ulaşılabilir. Logaritmik evrede biyo-kütle artış hızı dx/dt , mikroorganizma derişimi x ile orantılıdır. Buna göre logaritmik üreme hızı:

$$dx/dt = \mu x$$

bağıntısı ile gösterilmekte olup, birinci dereceden bir reaksiyon eşitliği oluşturur. Bu eşitlikten μ :

$$\mu = 1/x (dx/dt)$$

spesifik üreme hızı olup üstteki eşitlikte görüldüğü gibi, birim derişimdeki biyokütle fraksiyonel artış hızını verir. Birim (saat^{-1}) dir. Bu eşitliğin;

$$t = 0 \text{ için } x = x_0 \text{ ve}$$

$$t = t \text{ için } x = x$$

sınır koşulları kullanılarak integrali alınırsa ;

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \mu \int_0^t dt$$

$$\ln x = \ln x_0 + \mu t$$

$$x = x_0 e^{\mu t}$$

eşitliği elde edilir. Burada x_0 , başlangıçta ($t=0$ anında) kültür ortamına aşılana mikroorganizma derişimi, x ise herhangi bir t ($t = t$) anındaki mikroorganizma derişimidir. En son eşitlik bir doğru denklemi olup ordinatı kesme noktası x_0 , eğim ise μ 'yü verir. Logaritmik fazda besin maddeleri azalırken biyokütlede artış görülür, dolayısıyla ürün miktarında da artış olur.

Duraklama Fazı

Logaritmik fazda hızlı bir artış gösteren mikroorganizmalarda yavaş yavaş yaşlanma ve ölüm olaylarının belirginleşmeye başlaması nedeniyle, çoğalma yavaşlar ve üreme hızında azalma gözlenir. Bu nedenle bu evre duraklama fazı olarak adlandırılır.

Sabit Faz

Duraklama fazını takiben, kesikli kültürleme işleminde sabit faz gözlenir. Kesikli kültürde besin maddelerindeki azalma, inhibisyon etkisi olan ürünlerin artışı gibi nedenlerle, mikroorganizmaların bazıları üremeye devam ederken, bazıları ölür bazıları da üremeden ancak yaşamlarını sürdürür. Bu üç faktör birbirini öylesine dengelemektedir ki, mikroorganizma miktarında zamana göre net artış veya azalma görülmez. Bu evrede mikroorganizmalar, depo maddelerinden ve proteinlerinden yararlanabildiği sürece yaşamaya devam eder. Substrat azalması ve ürün inhibisyonu sınırlayıcı etkindir.

$$dx/dt = 0$$

$$\ln(x/x_0) = \text{Sabit}$$

Durağan fazda genellikle $x = x_{\max}$ olur.

Ölüm Fazı

Mikroorganizma yaşam kinetiğinin son aşamasında, mikroorganizmaların ölüm hızları arttığı için zamanla derişimlerinde azalma gözlenir. Bu evreye ölüm fazı denilmektedir. Bu fazda mikroorganizmaların, ortama salgıladıkları enzimlerden dolayı hücre zarlarında hidroliz ve parçalanma olayları belirginleşir. Mikroorganizmaların yaşam kinetiğinin bağıntıları genellikle bakteriler üzerindeki incelemelere dayanarak türetilmiştir. Ancak bu bağıntılar genellikle tüm mikroorganizmalar için geçerli sayılmaktadır, ölüm hızı;

$$-dx/dt = \mu_d x_{max}$$

μ_d = Spesifik ölüm hızı sabiti

x_{max} = Durağan faz biyokütle derişimidir.

2.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.6.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

2.6.2. 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.

2.6.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihlili olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç mekanizma birlikte veya ardı ardına görülür [20].

2.7. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Biyosorbent kapasitesini değerlendirmek için en uygun yöntem adsorpsiyon izotermi geliştirmektir. Adsorpsiyon izotermi adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ampirik ifadelerdir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbent derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki adsorbent ile farklı derişimlerde adsorplanan maddeyi içeren çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon izotermi; yüzey özelliklerini, sorbentin benzerliklerini ve değişik metal iyonları için biyokütle biyosorptif kapasitesini karşılaştıran belirli sabitlerle karakterize edilirler [19].

2.7.1. Langmuir modeli

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır:

- i) Adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- ii) Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur. En yüksek adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- iii) Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.

$$q_d = \frac{a.C_d}{1 + b.C_d} \quad (2.1)$$

Burada,

$$a=q_s.b \quad (2.2)$$

ve

q_d : Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

b : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabittir ve

$$b = A . e^{-\Delta H/RT} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir.

q_s : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir modelinin doğrusallaştırılması ile;

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{C_d}{q_s} + \frac{1}{a} \quad (2.4)$$

elde edilir.

Langmuir sabitleri a ve b eğrinin y eksenini kesim noktasından, q_s ise eğimden hesaplanabilir. Langmuir izotermi, katı yüzeylerde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel adsorpsiyon mu yoksa kimyasal adsorpsiyon mu olduğunu diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır [20].

2.7.2. Freundlich modeli

Bu model Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim b 'nin, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder ve adsorplanan çözünen ile kaplı yüzey kesri, Θ ile adsorpsiyon ısısının, ΔH , logaritmik olarak azaldığı varsayımı ile türetilir.

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n} \quad (2.5)$$

K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcı ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir. K_f adsorpsiyon kapasitesinin, n ise adsorpsiyon şiddetinin ölçüsüdür. Freundlich modelinin logaritmik şekli doğrusaldır ve;

$$\ln q_d = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu doğrusal olmayan denge eşitliği, Freundlich adsorpsiyon sabitleri, eğim $1/n$ ve y eksenini kesim noktası, $C_d = 1,0$ 'de $\ln K_f$ 'i saptamak amacıyla doğrusallaştırılır. Yüksek K_f ve n değerleri istenen düzeyde bir adsorpsiyona işaret eder [20].

2.7.3. Temkin izotermi

Bu izoterm, sorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin zamana karşı doğrusal olarak değiştiğini kabul etmektedir [37].

$$q_d = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_d) \quad (2.7)$$

$$q_d = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_d \quad (2.8)$$

2.8. Kinetik Modeller

Kinetik modeller, metal biyosorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına ve metal giderimi için biyosorbentlerin performanslarının değerlendirilmesine yardımcı olurlar. Kinetik modeller üç başlık altında toplanabilir.

- a. Birinci derecemsi (pseudo – first order) kinetik modeli
- b. İkinci derecemsi (pseudo – second order) kinetik modeli
- c. Partikül içi (intraparticle) difüzyon modeli

Biyosorpsiyon mekanizmasının incelenebilmesi için, kimyasal sorpsiyonun ve partikül içi difüzyonun hız sabitlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, her üç model için eşitlikler geliştirilerek kullanılmıştır.

Birinci derecemsi kinetik modeli için;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (2.9)$$

Eş. 2.9'un, $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.10)$$

elde edilir. Burada; q_1 dengede adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g), q_t t anında adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g) ve k_1 birinci derecemsi sorpsiyon için denge hız sabiti (1/dk)'dir.

İkinci derecemsi kinetik modeli için;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Eş. 2.11'in, $t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (2.12)$$

elde edilir. Eş. 2.12 yeniden düzenlenerek doğrusal hale getirilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.13)$$

Burada; q_2 dengede adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g), q_t t anında adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g) ve k_2 ikinci derecemsi sorpsiyon için denge hız sabiti (g/mg.dk)'dir.

Partikül içi difüzyon modeli için;

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (2.14)$$

Burada; q_t t anında adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g) ve k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0.5}$)'dir.

Başlangıç sorpsiyon hızı;

$$h = kq_d^2 \quad (2.15)$$

eşitliği ile hesaplanabilir [38].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nuhoğlu ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada, kesikli adsorpsiyon tekniği kullanarak bakır(II) iyonlarının *Ulothrix zonata* üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge biyosorpsiyon derecesi, farklı başlangıç metal iyonu derişimlerine ve etkileşim süresine bağlı olarak incelenmiştir. Buna göre, Cu^{+2} 'nin başlangıç derişimi arttıkça, daha fazla metal iyonu giderilmiştir. Artan Cu^{+2} derişimiyle birlikte, biyosorbentlerin metal iyonu giderme kapasitelerinin artmasının, metal iyonları ile biyosorbent partikülleri arasındaki çarpışma ihtimalinin artmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Adsorbent derişiminin adsorbe edilen miktara etkisi de incelenmiştir. Buna göre, kurutulmuş alg derişimi $0,1 \text{ gL}^{-1}$ 'den $1,0 \text{ gL}^{-1}$ 'e arttırıldığında, adsorplanan miktar yaklaşık 160 mgg^{-1} 'den 38 mgg^{-1} 'e azalmıştır. Deneysel adsorpsiyon verileri, Langmuir adsorpsiyon modeline uymuştur. Adsorpsiyon prosesi için serbest enerji değışimi (ΔG), $-12,60 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerin negatif olması, biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuçlar, *U. zonata* biyokütlesinin, atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması için uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir [39].

Veit ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerde bakır(II) adsorpsiyon dengesini, *Pleurotus pulmonarius* CCB019 ve *Schizophyllum commune* ölü mantar biyokütleleri kullanarak kesikli sistemde çalışmışlardır. Adsorpsiyon prosesinde, sonuç değeri üzerinde etkisi olan dört faktörün (pH: 2,0 ve 4,0; sıcaklık: $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$; başlangıç metal iyonu derişimi: 4 mgL^{-1} ve 100 mgL^{-1} ; biyokütle derişimi: $0,5 \text{ gL}^{-1}$ ve $3,0 \text{ gL}^{-1}$) etkilerini tespit etmek için, 2^{4-1} fraksiyonel faktöriyel tasarım uygulanmıştır. Ölçülen sonuç değeri, *P. Pulmonarius* ve *S. commune* biyokütleleri kullanılarak, 12 saat etkileşim süresi sonunda uzaklaştırılan metal iyonu derişimidir. Fraksiyonel faktöriyel tasarım ile elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon izoterminin kurulumunda kullanılan deneysel koşullar; pH 4,0, sıcaklık $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve biyokütle derişimi 3 gL^{-1} 'dir. Başlangıç metal iyonu derişimi 5 ve 200 mgL^{-1} arasında değışmektedir. *P. Pulmonarius* biyokütlesi, *S. commune* biyokütlesi ile karşılaştırıldığında, bakır(II) iyonu biyosorpsiyonunda daha iyi bir performans

sergilemiştir. Her iki biyokütle için, deneysel veriler en iyi Langmuir modeline uymuştur [40].

Ekmekyapar ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, bakır(II) iyonu için, *Cladonia rangiformis hoffm.* liken biyokütlesinin adsorpsiyon özelliklerini, kesikli adsorpsiyon tekniği kullanarak araştırmışlardır. Başlangıç metal iyonu derişimi, başlangıç pH'ı, biyosorbent derişimi, karıştırma hızı ve etkileşim süresinin biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler sonunda, 10 mgL^{-1} başlangıç metal iyonu derişimi, pH 5,0, 150 rpm karıştırma hızı, 5 gL^{-1} liken biyokütle derişimi ve 60 dakika etkileşim süresi koşulları altında, en yüksek biyosorpsiyon etkinliği %76,5 olarak belirlenmiştir. Deneysel adsorpsiyon verileri, Langmuir adsorpsiyon modeline uymuştur. Langmuir izoterminden hesaplanan en yüksek metal giderimi değeri 15°C 'de $7,6923 \text{ mg Cu(II).g}^{-1}$ inaktif likendir. Sonuçlar, *C. rangiformis* biyokütlesinin, sulu çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir [41].

Gupta ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, yeşil alg *Spirogyra* cinsi biyokütle üzerine Cu(II) biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerini incelemek için kesikli sistemde çalışmışlardır. Biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin, pH ve alg miktarına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. 20 gL^{-1} alg miktarı, 120 dakika etkileşim süresi, 150 mgL^{-1} başlangıç Cu(II) iyonu derişimi ve pH 5,0 koşullarında, en yüksek Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesi $133,3 \text{ mg Cu(II).g}^{-1}$ biyokütle kuru ağırlığı olarak bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları, $133,3 \text{ mgg}^{-1}$ Cu(II) yüklemesi yapılan biyokütle ve HCl, EDTA, H_2SO_4 , NaCl ve H_2O gibi farklı desorpsiyon ajanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek desorpsiyon, HCl ile 15 dakikada % 95,3 olarak elde edilmiştir. Destile su (%4,4) ve NaCl (%8,6) kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon hemen hemen ihmal edilebilir düzeyde olmuştur. Elde edilen sonuçlar, yüksek metal biyosorpsiyon kapasitesi ve yeterli Cu(II) geri kazanılması avantajları ile *Spirogyra*'nın kirli sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması için etkili ve ekonomik bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir [42].

Abu Al-Rub ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, bakır biyosorpsiyonu için toz haline getirilmiş *Chlorella vulgaris* alg hücrelerinin kullanımını incelemişlerdir. Etkileşim süresi, biyosorbent miktarı, denge pH'sı ve kurşun ve/veya çinko iyonlarının varlığının, bakır biyosorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, *C. vulgaris* alg hücrelerinin sulu çözeltilerdeki bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermiştir. Bakır biyosorpsiyonu, denge pH'sına ve biyosorbent miktarına kuvvetli bir şekilde bağımlıdır. pH 4,0 değerinin altındaki değerlerde metal kazanımı neredeyse hiç gerçekleşmemiştir. pH 4,0 – 5,0 arasında bakır kazanımında keskin bir artış gerçekleşmiş ve en yüksek kazanım bu dar pH aralığında elde edilmiştir. Alg hücresi miktarı arttıkça bakır için % giderim artarken metal kazanımı azalmıştır. Sulu çözeltilerde kurşun, çinko veya her iki metalin bulunması, bakır iyonlarının uzaklaştırılmasını azaltmıştır. Bakırın alg hücreleri üzerindeki biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler, biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin – Radushkevich izoterm modelleri, deneysel verilerle çok iyi uyum sağlamıştır. Bakırın alg hücreleri üzerine biyosorpsiyonu çok hızlıdır ve 15 dakikada dengeye ulaşmıştır. Kinetik çalışmaların sonuçları, bakırın alg hücreleri üzerine biyosorpsiyonunun ikinci derecemsi kinetik modelini takip ettiğini göstermektedir [22].

Deng ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, *Cladophora fascicularis* ile Cu(II) biyosorpsiyonunu, pH, biyosorbent miktarı, başlangıç Cu(II) iyonu derişimi, sıcaklık ve diğer iyonların miktarına bağlı olarak incelemişlerdir. Adsorpsiyon dengesi, Langmuir izoterm modeli ile çok iyi tanımlanmıştır. Langmuir izotermi ile elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 1 gL⁻¹ biyosorbent derişimi için 1,48 mmolL⁻¹ ve 2 gL⁻¹ biyosorbent derişimi için 1,11 mmolL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna göre, *C. fascicularis*'in adsorpsiyon kapasitesinin diğer biyosorbentlerden daha yüksek olduğu düşünülmüştür. Langmuir sabiti b kullanılarak, biyosorpsiyon prosesi için entalpi değişimi 6,86 kJmol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Entalpi değişiminin pozitif değeri, Cu(II)'nin *C. fascicularis* üzerine biyosorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, artan sıcaklıkla birlikte biyokütlenin metal kazanım kapasitesinin artması ile de desteklenmiştir. Biyosorpsiyon prosesinin ilk 30

dakikada çok hızlı geliştiği gözlenmiştir. Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonlar ve klorid, nitrat, sülfat ve asetat gibi anyonların varlığı, Cu(II) giderimini belirgin bir şekilde etkilememiştir. Ancak 1 mmolL^{-1} EDTA'nın varlığı, bakır giderim etkinliğinin % 78 oranında azalmasına neden olmuştur. Bu olay, Cu(II)'nin EDTA ile biyokütleden daha güçlü bir şekilde birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, EDTA, Cu(II)'nin biyosorbentten geri kazanımı için etkili bir desorbent olarak kullanılmıştır. $0,01 \text{ molL}^{-1}$ EDTA çözeltisiyle, biyokütleyle bağlı Cu(II)'nin % 94,7'si geri kazanılmıştır. IR spektral analizi; amido ve hidroksinin (C=O ve C-O), Cu(II) ile güçlü bir şekilde birleştiğini önermektedir [43].

Schneider ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada, genellikle mineral işleme tesislerinden atılan bazı bileşiklerin, ağır metallerin ölü *Potamogeton lucens* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Cu(II)'nin metal iyonları, yüzey aktif maddeler, EDTA ve siyanit varlığında sorpsiyon çalışmaları, laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, biyokütle üzerinde iyon değişimi ile bakır adsorpsiyonunun, bakır iyonu ile eşit derişimlerde bulunan sodyum, kalsiyum ve demir iyonlarından etkilenmediğini göstermiştir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler (örneğin, çam yağı) biyosorpsiyonu değiştirmemişlerdir, ama anyonik yüzey aktif maddelerin negatif grupları (örneğin, sodyum oleate) çözeltideki serbest bakır iyonları için biyokütlenin yüzey gruplarıyla rekabete girmişlerdir. Eşit miktarda bakır ve EDTA kullanıldığında, çözülebilen bakır-EDTA kompleksi oluştuğu için, bakır giderimi tamamen engellenmiştir. Aynı sonuç, siyanit varlığında da elde edilmiştir. pH 5,5'te siyanit, bakır iyonları ile birleşerek çözülebilen siyanit kompleksleri oluşturmuştur [44].

Kaewsarn (2002) yaptığı çalışmada, $0,2 \text{ M CaCl}_2$ ile ön işleminden geçirilmiş deniz algı *Padina sp.* biyokütlesi ile Cu(II) biyosorpsiyonunu incelemiştir. Denge izotermi ve kinetiği, kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi çözelti pH'sına bağlıdır ve elde edilen en yüksek kapasite pH yaklaşık 5,0 iken $0,80 \text{ mmolL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin çok hızlı olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun % 90'ı 15 dakikada gerçekleşmiş ve dengeye 30. dakikada ulaşılmıştır. Cu(II) kazanımında hafif metal iyonlarının etkisi

incelenmiş ve Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi hafif metal iyonlarının varlığının Cu(II) kazanımını belirgin şekilde etkilemediği görülmüştür. Cu(II) giderimi için sabit yatak ilerleme eğrileri de elde edilmiş ve bu eğrilerin tipik S şeklinde olduğu görülmüştür. Sonuçta, CaCl_2 ile ön işleminden geçirilmiş *Padina sp.* biyokütlesinin, Cu(II) içeren atık suların işlenmesinde etkili bir biyosorbent olarak kullanılabileceği düşünülmüştür [45].

Karthikeyan ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, iki farklı deniz alginin [*Ulva fasciata* (yeşil alg) ve *Sargassum sp.* (kahverengi alg)] adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Bu iki algin, sulu çözeltilerdeki Cu(II)'ı giderme kabiliyetlerini değerlendirmek için, denge izotermi ve kinetiği çalışılmıştır. *Sargassum sp.* için pH 1,0'den 4,0'e arttırıldığında ve *U. fasciata* için pH 1,0'den 5,0'e arttırıldığında, bakır kazanımında keskin bir artış gözlenmiştir. pH $5,5 \pm 0,5$ çözelti pH'sında, en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, *U. fasciata* için $73,5 \text{ mgg}^{-1}$ ve *Sargassum sp.* için $72,5 \text{ mgg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. *U. fasciata* ve *Sargassum sp.* biyokütlelerinin derişimlerinin, bakır giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 25 – 500 mg/100 mL arasında değişen alg kütleleri kullanılmıştır. En yüksek metal kazanımı yaklaşık 100 mg/100 mL biyokütle ile elde edilmiştir. Bu olayın, yüksek biyokütle derişimlerinde, biyosorpsiyon için gereken etkin yüzey alanını azaltan biyosorbent agregatlarının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Cu(II)'nin *U. fasciata* ve *Sargassum sp.* üzerine biyosorpsiyonları en iyi Langmuir modeli ile açıklanmıştır. Toplam çözünmüş bakırın önemli bir kısmı (>%50) 30 dakika karıştırma süresinde çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Bakırın biyokütle üzerine biyosorpsiyon hızı 60. dakikaya kadar yavaşça artmış ve bu periyottan sonra belirgin adsorpsiyon gözlenmemiştir. Biyosorbentler tarafından Cu(II) kazanımı en iyi ikinci derecemsi hız modeli ile tanımlanmıştır [46].

Vijayaraghavan ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, bir kahverengi deniz algi olan *Turbinaria ornata*'nın, sulu çözeltilerden Cu(II)'nin uzaklaştırılmasında kullanımını denemiştir. Farklı pH değerlerinde kesikli sistemde gerçekleştirilen deneyler sonunda, Langmuir modeline göre, pH 6,0'da en yüksek bakır kazanımı $147,06 \text{ mgg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. pH 6,0'dan daha düşük pH değerlerinde, düşük

bakır kazanımları elde edilmesi, algal hücre duvarındaki bağlayıcı siteler için bakır iyonlarıyla protonlar arasında bir rekabet olduğunu göstermiştir. Olası bakır çökelmelerini önlemek için, pH 6,0'dan yüksek değerlerde çalışılmamıştır. 0,1 M HCl çözeltisi bakır yüklenmiş biyokütleden bakırın uzaklaştırılmasında çok iyi performans sergilemiş ve biyosorbente herhangi bir zarar vermemiştir. Ayrıca, bu çalışmada, dolgulu kolonda *T. ornata* ile bakır biyosorpsiyonu da incelenmiştir. Bu deneyler, yatak yüksekliği ve akış hızı gibi önemli tasarım parametrelerinin biyosorpsiyona etkisini incelemek için gerçekleştirilmiştir. Bakır kazanımı, yatak yüksekliğinden etkilenmeyerek, yaklaşık 68 mgg^{-1} 'de sabit kalmış ve akış hızı arttıkça bakır kazanımı azalmıştır. Deneysel verileri analiz etmek için Thomas modeli kullanılmış ve model parametreleri belirlenmiştir. Biyokütlenin yeniden kullanım deneylerinde, yedi sorpsiyon – desorpsiyon deneyinin tekrarında, azalan ilerleme zamanı ve genişleyen kütle transfer alanı, sorpsiyon performansında bir düşüş olduğunu göstermiştir. *T. ornata* için yaşam faktörü, kritik yatak yüksekliğinden $0,603 \text{ cm.cycle}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yedi sorpsiyon – desorpsiyon deneyinin tekrarında, desorbent olarak kullanılan 0,1 M HCl çözeltisi, her seferinde %98,8'den yüksek desorpsiyon etkinliği sergilemiştir [47].

Ruiz-Manríquez ve arkadaşları (1997) yaptıkları çalışmada, bakırın *Thiobacillus ferrooxidans* tarafından biyosorpsiyonuna etki eden pH, kimyasal ön işlemler, biyokütle derişimi ve sıcaklık gibi faktörleri incelemişlerdir. Başlangıç pH'ının biyosorpsiyona etkisini incelemek için yapılan deneyler pH 3,0, 4,5 ve 6,0 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek bakır biyosorpsiyon kapasitesi pH 6,0'da $41,97 \text{ mgg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca biyokütle NaOH ile ön işleme tabi tutularak aynı pH değerlerinde biyosorpsiyonda denenmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş biyokütle ile en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ise pH 6,0'da $119,54 \text{ mgg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. pH 6,0'da ön işlem görmüş ve görmemiş biyokütleler arasındaki biyosorpsiyon kapasitesi farkının $77,57 \text{ mgg}^{-1}$ olması, biyosorpsiyonda ön işlem görmüş biyokütlenin kullanımını desteklemektedir. Biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek için ön işlem görmüş biyokütlenin 0,2, 0,4 ve 0,6 mgmL^{-1} dozajları denenmiştir. Bakır adsorpsiyonu için en yüksek kapasite 0,2 mgmL^{-1} biyokütle derişiminde $119,54 \text{ mgg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. 0,4 ve 0,6 mgmL^{-1}

¹ biyokütle derişimleri için en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 97,35 ve 78,82 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. *T. ferrooxidans* ile bakır biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gözlemlemek için yapılan deneyler, 25 ve 37 °C sıcaklıkta, 0,2 mgmL⁻¹ ön işlem görmüş biyokütle derişimi ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre, sıcaklık 25 °C'den 37 °C'ye arttırıldığında, bakır adsorpsiyon kapasitesinde %68'lik bir artış gerçekleşmiştir [48].

Acosta ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, ağır metallerin, gram pozitif, patojenik veya zehirli olmayan bir bakteri olan *Paenibacillus polymyxa* P13 tarafından biyosorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada, bakır model element olarak seçilmiştir, çünkü bakır çok farklı endüstrilerden kaynaklanan bir kirleticidir. Biyosorbent olarak kullanılan bakterinin EPS (exopolysaccharide) üreten bir fenotipi, belirgin bir Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Optimum koşullarda (pH 6,0 ve 25 °C) gerçekleştirilen deneylerde, sulu çözeltilerdeki Cu(II) biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymuştur. Bu deneylerde, sağlam hücrelerle yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (112 mgg⁻¹) elde edilmiştir. Yüksek tuz derişimi (1 M NaCl) ile oluşturulan hiperozmotik koşullarda EPS üretimi artmış ve bu da sağlam hücrelerin biyosorpsiyon kapasitesinde bir artışa (150 mgg⁻¹) sebep olmuştur. Ayrıca, temizlenmiş EPS ile Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesi de incelenmiştir. En yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, 0,1 mg EPS.mL⁻¹ ile 1602 mgg⁻¹, 1,0 mg EPS.mL⁻¹ ile 583 mgg⁻¹ olarak elde edilmiştir. Son olarak, bakırın EPS üzerine biyosorpsiyonuna, çözeltide bulunan farklı metal iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Yapılan deneyler sonunda, Na, K, Ca, Mg ve Zn iyonlarının varlığının Cu(II) giderimini azalttığı belirlenmiştir. Özellikle Ca⁺² ve Zn⁺² iyonlarının varlığı Cu(II) gideriminde belirgin bir azalmaya neden olmuştur [49].

Vasudevan ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada, aktif olmayan maya (*Saccharomyces cerevisiae*) ile metal bağlama mekanizmasının anlaşılabilmesi için, kontrol edilmiş pH'da, Na⁺ ve K⁺ gibi +1 değerlikli iyonların biyosorpsiyonunu, Ca⁺² ve Mg⁺² gibi +2 değerlikli iyonların biyosorpsiyonuyla karşılaştırmışlardır. +1 ve +2 değerlikli iyonların biyosorpsiyon kazanımları, 3,0 ile 7,0 arasında artan pH ile artmış ve pH 6,75'te en yüksek biyosorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. pH arttıkça

biyokütle üzerinde bulunan negatif grupların iyonizasyon derecesi arttığı için biyosorpsiyon kazanımı da artmıştır. pH 6,75'te *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerine metal iyonlarının en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri şu sıra ile azalmaktadır: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$. Na^+ ve K^+ için, maya tarafından toplam biyosorpsiyon $0,12 \text{ meqg}^{-1}$ seviyesindedir ve proton değişimi ile gerçekleşmiştir. Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları için toplam biyosorpsiyon, sırasıyla $1,0 \text{ meqg}^{-1}$ ve $0,36 \text{ meqg}^{-1}$ seviyesindedir. Bunların dışında, $0,13 \text{ meqg}^{-1}$ seviyesinde sorpsiyon proton değişimi ile gerçekleşmiştir. Böylelikle, +1 değerlikli iyonların adsorpsiyonunun H^+ iyonlarının yüzeyden ayrılması ile gerçekleştiği, ancak, +2 değerlikli iyonlar için, proton değişimi dışında koordinasyon ve elektrostatik etkileşimler içeren ek bir mekanizma olduğu düşünülmüştür [50].

Han ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, bakır ve kurşun iyonlarının atık bira mayası üzerine biyosorpsiyonunu kesikli sistemde araştırmışlardır. Denge adsorpsiyon miktarının, çözelti pH'sı, etkileşim süresi, bira mayası derişimi, tuz derişimi ve bakır ve kurşun iyonlarının başlangıç derişimlerinin bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Etkileşim süresinin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde; bakır ve kurşun iyonlarının bira mayası üzerine adsorpsiyon miktarının, artan etkileşim süresiyle birlikte arttığı gözlenmiştir. Cu(II) ve Pb(II) 'nin atık bira mayası üzerine biyosorpsiyonu ilk 10 dakika çok hızlıdır ve yaklaşık 60 dakika sonra dengeye ulaşılmıştır. Maya miktarının biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde, biyosorbent miktarı arttıkça her iki metal için adsorplanan miktarın azaldığı görülmüştür. Çözelti pH'sının da adsorpsiyon için önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. pH 2,0'den 6,0'ya artırıldığında, her iki metal iyonu için, biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Sıcaklığın biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde; deneysel sıcaklık aralığında (293 – 323 K), sıcaklık arttıkça bira mayası tarafından adsorplanan bakır iyonu miktarının arttığı, ancak kurşun iyonu miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda, bakır iyonu için adsorpsiyon prosesinin endotermik, kurşun iyonu için ise ekzotermik olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar, Langmuir ve Freundlich model izotermine çok iyi uyum sağlamıştır. Langmuir izoterminden yararlanarak, bakır ve kurşun iyonlarının bira mayası üzerine en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, 293 K'de sırasıyla 0,0228 ve

0,0277 mmolg⁻¹ olarak bulunmuştur. Buradan kurşun iyonu için bağlanma kapasitesinin bakırinkinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu iki metal iyonunun yarışmalı biyosorpsiyonu da incelenmiştir. Rekabet eden metal iyonu derişimi arttıkça, birim ağırlıktaki biyosorbent üzerine adsorplanan metal iyonu miktarı azalmıştır. Ayrıca, serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif değerleri, prosesin kendiliğinden olma eğiliminde olduğunu göstermektedir. İyon değişiminin, adsorpsiyon prosesindeki ana mekanizmalardan biri olduğu düşünölmektedir. Sonuç olarak, diğer biyosorbentlerle karşılaştırıldığında, bira mayası üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi daha küçüktür, ancak bira mayası ucuz olduğu için, çözeltilerdeki ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmaktadır [51].

Dostalek ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, Cd⁺², Cu⁺² ve Ag⁺ iyonlarının, C-, N-, P-, S-, Mg- ve K- sınırlı ortamda gelişen *Saccharomyces cerevisiae* hücreleri ile biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Maya kültürleri arasındaki farklılıkları belirlemek için, Raman spektroskopisi ve elementel analizler kullanılmıştır. Substrat sınırlandırılması, *S. cerevisiae*'nin hücre duvarı bileşimini etkilemektedir. Cd⁺² iyonunu en çok biriktiren hücreler; K-, Mg- ve C- sınırlı ortamda gelişen hücrelerdir. Maya hücrelerinin kadmiyum için bağlama kapasiteleri şu sıra ile azalmaktadır: K- sınırlı $\geq$ Mg- sınırlı $\approx$ C- sınırlı $>$ N- sınırlı $\approx$ S- sınırlı $>$ P- sınırlı ortamda gelişen hücreler. Ag⁺ iyonlarının sorpsiyonu için farklı sonuçlar elde edilmiştir. En çok gümüş iyonu P- sınırlı ortamda gelişen hücrelerle bağlanmıştır. S- sınırlı ortamda gelişen maya, Ag⁺ iyonları için en küçük sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ag⁺ iyonu için bağlama kapasiteleri şu sıra ile değişmektedir: P- sınırlı $>$ K- sınırlı $>$ C- sınırlı $\geq$ N- sınırlı $\approx$ Mg- sınırlı $>$ S- sınırlı ortamda gelişen hücreler. Cu⁺² iyonu için denge sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, Cu⁺² iyonlarının azot ve fosfor içeren gruplardan çok, sülfür içeren gruplara daha fazla ilgiye sahip olduğu görölmüştür. Yapılan deneyde de en az miktarda Cu⁺² iyonu bağlayan hücre, S- sınırlı ortamda gelişen biyokütle olmuştur. K- sınırlı ortamda gelişen hücreler ise en fazla miktarda Cu⁺² iyonu biriktirmişlerdir. Maya hücrelerinin bakır iyonu bağlama kapasitelerinin şu sıra ile azaldığı belirlenmiştir: K- sınırlı $>$ Mg- sınırlı $\geq$ C- sınırlı $>$ N- sınırlı $\approx$ P- sınırlı $>$ S- sınırlı ortamda gelişen hücreler [52].

Ben Omar ve arkadaşları (1997) yaptıkları çalışmada, laboratuvar kültürlerinden elde edilen *Myxococcus xanthus* ve bira endüstrisinden elde edilen *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlelerinin ıslak ve kuru formları ile, La^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , UO_2^{+2} , Pb^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Her iki mikroorganizmanın kuru biyokütlelerinin kazanım kapasiteleri, test edilen her ortamda, ıslak biyokütlelerin kazanım kapasitelerinden daha büyüktür. Çalışılan bütün metaller için, *M. xanthus* biyokütlesi daha verimli biyosorbent olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, *S. cerevisiae*'nin bira endüstrisinin bir yan ürünü olduğu için düşük maliyetli olması ve iyi biyosorpsiyon dereceleri elde edebilmesi, bu biyokütlenin ağır metallerle kirlenmiş suların işlenmesinde çok etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, sodyum karbonatın desorbent ajanı olarak kullanımı da incelenmiş ve bu madde ile *M. xanthus* ve *S. cerevisiae* biyokütlelerinden UO_2^{+2} 'in % 94,53'ünün geri kazanımı gerçekleştirilmiştir [53].

Marques ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerdeki Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'nin seçimli uzaklaştırılması için, Portekiz bira fabrikalarından elde edilen iki farklı maya atığı (flocculent ve non-flocculent) kullanılmıştır. Bu çalışmanın amaçlarından biri, her bir metal iyonunun (1,0mM) uzaklaştırılması için pH profillerinin tespit edilmesi ve proses esnasında pH ayarlamasının biyokütle biyosorpsiyon kapasitesine etkisinin belirlenmesidir. Ayrıca, 0,1 - 1,0 mM derişim aralığında çoklu metal iyonlarının varlığının, metal giderim verimliliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar, pH ayarlaması yapılmadığında her iki biyokütle ile, her üç metal katyonunun uzaklaştırılması için gereken optimum başlangıç pH'nın 4,5 – 5,5 aralığında olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, uzaklaştırma prosesi esnasında, son denge pH değeri olan 7,0 – 8,0 kadar aşamalı bir pH artışı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, pH ayarlamasının metal giderimini değiştirdiğini göstermektedir. Sürekli pH kontrolü ile Cd^{+2} iyonları biyosorplanamamıştır ve Cu^{+2} giderimi yaklaşık olarak %50 azalmıştır. Bununla birlikte, Pb^{+2} iyonu her zaman yaygın olarak giderilmiş ve pH kontrolünden çok az (<%10) etkilenmiştir. Çoklu katyonlu sistemlerde metal giderimi için biyokütle etkinliği incelendiğinde, biyosorbent olarak non-flocculent maya biyokütlesi kullanıldığında, sadece Cu^{+2} 'nin çözeltideki diğer metal iyonlarının varlığından belirgin ölçüde etkilendiği

gözlemlenmiştir. Cd^{+2} iyonu, Cu^{+2} ve Pb^{+2} 'nin varlığından çok az etkilenmiştir. Pb^{+2} giderimi ise, çalışmada kullanılan her iki biyokütle için, diğer metal iyonlarının varlığından etkilenmemiştir. En yüksek ve en düşük metal giderim kapasiteleri, sırasıyla Pb^{+2} ve Cu^{+2} için elde edilmiştir [28].

Vianna ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, fermentasyonların üç yan ürünü olan *Bacillus lentus*, *Aspergillus oryzae* veya *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlelerinin Cu, Cd ve Zn adsorplama kapasitelerini test etmişlerdir. İlk olarak bu üç biyokütlenin bileşimleri belirlenmiştir. *B. lentus* ve *A. oryzae* biyokütlelerinde yüksek oranda kül bulunduğu ve bakteriyel biyokütlerde yüksek miktarda lipid bulunduğu görülmüştür. Metal iyon bağlama deneyleri, pH 4,5, 3,5 ve 2,5'te, her bir metal iyonundan 10 ila 500 mgmL^{-1} derişimde bulunduran 50 mL'lik çözeltinin 0,1 g biyokütle ile etkileşim ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Son metal iyonu derişimleri, bir plazma absorpsiyon spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir ve izoterm eğrileri için metal uzaklaştırma dereceleri Langmuir modeli kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; protonated biyokütleler kullanıldığında, Cu ve Cd için en yüksek giderimler *B. lentus* (yaklaşık 30 mgg^{-1}) ile elde edilmiştir. Protonated *S. cerevisiae* biyokütlesi kullanıldığında, Cu ve Cd için düşük giderimler ($< 5 \text{ mgg}^{-1}$) elde edilmiştir. Zn için, test edilen bütün biyokütlelerle düşük giderimler elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, *B. lentus* biyokütlesinin yüksek lipid içeriğinin metal bağlamada daha iyi sonuçlar elde edilmesine katkıda bulunmuş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, pH 4,5'te non – protonated *B. lentus* ve *A. oryzae* biyokütleleri işlem görmüş biyokütlelere göre biraz daha fazla metal uzaklaştırma kapasitesi göstermişlerdir (*B. lentus* için yaklaşık 80 mgg^{-1}). Son olarak, pH 4,5'te elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında; pH 3,5 ve 2,5'te bütün metaller ve biyokütleler için, daha düşük metal uzaklaştırma kapasiteleri gözlenmiştir [54].

Kim ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, kurşun, bakır ve kadmiyumun atık bira mayası tarafından biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Biyokütle üzerine kurşun, bakır ve kadmiyum için adsorpsiyon kapasiteleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. 308 K'de en yüksek giderimler; 0,465 mmol Pb.g⁻¹ (96,4 mgg⁻¹); 0,769 mmol Cu.g⁻¹ (48,9 mgg⁻¹) ve 0,127 mmol Cd.g⁻¹ (14,3 mgg⁻¹) olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde olası hidroksit çökmesini önlemek için pH 6,0'nın üzerinde çalışılmamıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi artan pH'la birlikte artmıştır ve pH'ın etkisi Pb > Cu > Cd sırası ile değişmektedir. Yapılan hesaplamalar sonunda; kurşun, bakır ve kadmiyum için biyosorpsiyon ısıları sırasıyla 4,06; 3,30 ve 5,35 kcalmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu üç ağır metal için biyosorpsiyon ısıları değerleri reaksiyonların endotermik olduğunu göstermektedir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcalmol⁻¹'den büyük değildir ve kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcalmol⁻¹ arasındadır. Bu çalışmada, ağır metaller için adsorpsiyon ısıları 3,3 – 5,4 kcalmol⁻¹ arasında olduğu için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir. Sonuçta, Langmuir izotermi ve ikinci derecemsi kinetik modelinin deneysel verileri çok iyi açıkladığı görülmüştür [55].

Bustard ve McHale (1998) yaptıkları çalışmada, içki fabrikasından elde edilen biyokütlenin, Cu, Zn, Fe, Pb ve Ag gibi metaller için bir biyosorbent olma yeteneğini incelemişlerdir. Biyosorpsiyon izoterm analizleri kullanılarak biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Cu, Zn ve Fe metallerinin biyosorpsiyonu incelenmiş ve biyokütle tarafından en düşük verimle giderilen metal Cu olmuştur. Fe, Zn ve Cu için en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 16,8, 16,59 ve 5,7 olarak belirlenmiştir. Literatürde, *Saccharomyces cerevisiae* ile yapılan çalışmalarda, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin, Cu için 17-40 mgg⁻¹ ve Zn için 14-40 mgg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu değerlerle karşılaştırıldığında, içki fabrikasından elde edilen biyokütle ile Cu ve Zn için elde edilen en yüksek biyosorpsiyon kapasitelerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Ancak bu biyokütle ucuz bir atık olması nedeniyle, biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olmasına rağmen ekonomiktir. Yapılan ikinci deneyde, içki fabrikasından elde edilen biyokütle ile Pb ve Ag biyosorpsiyonu incelenmiştir. Bu biyokütle ile Pb için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 189 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu değer, daha önce bu biyokütle ile

belirlenen en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinden (180 mgU.g^{-1}) daha yüksektir. Ag için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ise $58,7 \text{ mgg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon izoterm analizlerine göre, kullanılan biyokütlenin bu metallere karşı ilgisi şu sıra ile azalmaktadır: $\text{Pb} > \text{U} > \text{Ag} > \text{Zn} \geq \text{Fe} > \text{Cu}$ [56].

Marques ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, bir bira endüstrisi atığından alınan *Saccharomyces cerevisiae*'nin endüstriyel bir türünü, sulu çözeltilerdeki kurşun, kadmiyum ve bakırın uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Elde edilen biyokütlenin, metal çözeltilerinin biyosorpsiyonunda doğrudan kullanımı ile, inkübe edilip destile su ile yıkandıktan sonra biyosorpsiyonda kullanımı sonunda elde edilen metal giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Yıkanmadan kullanılan biyokütle ile yapılan tüm deneylerde ortam pH'ı 4,5'ten 7,0 – 8,0 arasına artmıştır. Bu pH artması, metal çökeltme etkisini gerçekleştirmiştir. Biyosorpsiyonda yıkanmış biyokütle kullanıldığında, Cu(II) için benzer bir giderim profili elde edilirken, Pb(II) ve Cd(II) için farklı giderim profilleri oluşmuştur. Biyosorpsiyon prosesi esnasında ortam pH'ının sürekli veya araklıkları olarak ayarlanması, metal giderimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durumda, Cd(II) biyosorplanamamış ve Cu(II) giderimi %76'dan %33'e düşmüştür. Ancak Pb(II) giderimi her zaman çok fazladır (%89) ve pH kontrolünden çok az etkilenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her bir katyon için farklı bir giderim mekanizması önermektedir. Cu(II), proses esnasında oluşan pH artmasına bağlı olarak çökeltme ve metal sorpsiyonu ile giderilirken, Cd(II) giderimi tamamen pH'taki artmaya bağlıdır. Pb(II) ise, pH 4,5'te ve biyokütle varlığında, çok hızlı bir şekilde ve tamamen giderilmiştir [29].

Chen ve Wang (2007) yaptıkları çalışmada, metal iyonik karakteristiklerinin biyosorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisini, nicel yapı – aktivite bağıntı modeli kullanarak incelemişlerdir. Atık *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi 10 çeşit metal iyonunu adsorplamak için biyosorbent olarak kullanılmış ve bu metaller için en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) Langmuir izoterm modelinden belirlenmiştir. Bu çalışmada test edilen metal iyonları, temel olarak sert (Sr^{+2} , Cs^{+2}), orta (Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) ve yumuşak (Pb^{+2} , Ag^{+}) metaller olmak üzere üç grupta toplanmışlardır. Bu metaller için q_{max} değerleri (mmolg^{-1}) şu sıra ile

azalmaktadır: Pb^{+2} (0,413) > Ag^+ (0,385) > Cr^{+3} (0,247) > Cu^{+2} (0,161) > Zn^{+2} (0,148) > Cd^{+2} (0,137) > Co^{+2} (0,128) > Sr^{+2} (0,114) > Ni^{+2} (0,108) > Cs^{+2} (0,092). Bu sıralama, biyokütlenin öncelikle yumuşak metal iyonlarını, daha sonra orta ve son olarak sert metal iyonlarını tercih ettiğini göstermiştir. Sadece, orta metal olan Ni^{+2} iyonları hiç beklenmedik şekilde sert metal olan Sr^{+2} , den daha az biyosorplanmıştır. Benzer ortam koşullarında, belirli bir biyosorbent (*S. cerevisiae*) üzerine Ag^+ , Cs^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Sr^{+2} , Cr^{+3} ve Cd^{+2} iyonlarının farklı biyosorpsiyon kapasiteleri sergilemeleri, bu metal iyonlarının farklı iyonik karakteristiklerinden kaynaklanabilir. Metal iyonlarının fizikokimyasal karakteristiğini belirleyen 22 parametre (OX, AN, r (Å), ΔIP (eV), ΔE_0 (V), X_m , $|\log K_{OH}|$, $X_m^2 r$, Z^2/r , $AN/\Delta IP$, σ_p , AR, AW, IP, AR/AW , Z/r^2 , Z/AR^2 , Z/r , Z/AR , Z^{*2}/r , Z^* , N) seçilmiş ve q_{max} ile korele edilmiştir. Lineer regresyon analizleri, kovalent indeks $X_m^2 r$ 'nin, test edilen tüm metal iyonları için, şu bağıntı yardımı ile q_{max} ile çok iyi korele edildiğini göstermiştir:

$$q_{max} = 0,029 + 0,061(X_m^2 r) \quad (R^2 = 0,70)$$

Buna göre, metal iyonunun kovalent indeks değeri ne kadar büyük olursa, biyokütle yüzeyindeki amino, karboksil, hidroksil grupları gibi biyolojik ligandlarla kovalent bağı oluşturma potansiyeli ve metal iyonu biyosorpsiyon kapasitesi o kadar büyük olur. Metal iyonlarının, +2 değerlikli veya yumuşak – sert metaller şeklinde sınıflandırılmasının model sonuçlarını geliştirebileceği ($R^2=0,89$) belirlenmiştir [31].

Huang ve arkadaşları (1990) yaptıkları çalışmada, $Cu(II)$ 'nin saf veya işlenmiş *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. $Cu(II)$ adsorpsiyonu pH'tan kuvvetli bir şekilde etkilenmiştir. Maya hücresi ile metal iyonları arasındaki etkileşimler üzerine, canlı hücreden belirli bir miktar protein ayrılmıştır. Bu olay $Cu(II)$ kazanım miktarını azaltmıştır ve özellikle yüksek pH değerlerinde çok daha belirgindir. Adsorpsiyon multi sitelerde gerçekleşmiş ve Scatchard eğrileri ile analiz edilmiştir. Scatchard eğrileri, hücre duvarının yüzey heterojenitesini göstermiştir. Canlı maya hücresi ile $Cu(II)$ kazanımı iki fazlıdır ve $Cu(II)$ 'nin başlangıçta hızlı bir yüzey bağlanması ile bunu takip eden daha yavaş

hücre içi Cu(II) kazanımından oluşmaktadır. Ölü maya hücresi ile Cu(II) kazanımı ve canlı maya hücresi ile Cd(II) ve Pb(II) kazanımları yalnızca yüzey bağlanması ile gerçekleşmektedir. Bu tür biyosorpsiyonlarda, hücre içi metal alınımı yoktur. Canlı maya hücresi tarafından biyosorplanan $30 \mu\text{molg}^{-1}$ Cu(II) kazanımının $7 \mu\text{molg}^{-1}$ 'ı hücre içi kazanımdan kaynaklanmıştır. İmmobilize *S. cerevisiae* içeren bir kolonun, kırılma noktasından önce metalleri tamamen giderebileceği belirlenmiştir. Kırılma noktasından sonra, geniş bir periyot içinde önemli miktarda Cu(II) giderimi gözlemlenmiştir. Bu olayın hücre içi kazanımın bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Desorpsiyon çalışmalarında, kuvvetli bir asitin, Cu(II) ile yüklü kolonu, yeniden kullanım için desorplayabildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Cu(II) yüklü kolonun, 20 hacim Cu(II) çözeltisine karşı 1 hacim asit (5×10^{-3} M HClO_4) ile desorplanabileceğini göstermiştir [57].

Jianlong (2002) yaptığı çalışmada, bira fermentasyon endüstrisinin atık biyokütlesi olan *Saccharomyces cerevisiae*'yi, sulu çözeltilerdeki bakır iyonunun uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Bakırın biyosorpsiyonunda, *S. cerevisiae*'nin hücre duvarındaki farklı fonksiyonel grupların rolünü inceleyebilmek için biyokütle; metanol, formaldehit ve glutaraldehit içeren farklı kimyasal maddelerle modifiye edilmiştir. Biyokütlenin metanol ile modifiye edilmesi, hücrede bulunan karboksilik asitin esterleşmesine sebep olmuş ve bunun bir sonucu olarak karboksil gruplarının metal tutma kapasitesi önemli derecede düşmüştür. Biyokütlenin formaldehit ile modifiye edilmesi, amino gruplarının metilasyonu ile sonuçlanmıştır. Bu olay, amino gruplarının metal iyonu biyosorpsiyonuna katılımını önlemiş ve böylece biyokütle üzerine metal iyonu biyosorpsiyonunu azaltmıştır. Bu sonuçlar, hem karboksilik hem de amin gruplarının bakırın biyosorpsiyonunda önemli rol oynadıklarını göstermektedir. Son olarak, glutaraldehit ile modifiye edilen biyokütle, hemen hemen orijinal biyosorpsiyon kapasitesini korumuştur [33].

Yu ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, yüksek derişimlerde K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} varlığında, Pb^{+2} ve Cu^{+2} 'nin etilendiamin tetra asetik anhidrit (EDTAD) ile modifiye edilmiş ekmek mayası üzerine biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Modifiye edilmiş biyokütlenin, Pb^{+2} ve Cu^{+2} için yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ve daha

yüksek adsorpsiyon hızlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Pb^{+2} ve Cu^{+2} 'nin adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde; adsorplanan miktarın ilk 10 dakikada çok hızlı arttığı ve yaklaşık 20 dakikada dengeye geldiği görülmüştür. Buna göre başlangıçtaki yüksek kazanım hızı ve dengeye çok kısa bir sürede gelmesi, modifiye edilmiş biyokütlenin yüzeyinin yüksek yoğunlukta aktif siteye sahip olduğunu göstermektedir. Deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir izoterminden, modifiye edilmiş biyokütlerde, Pb^{+2} ve Cu^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 192,3 ve 65,0 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. Modifiye edilmemiş biyokütle için adsorpsiyon kapasiteleri ise, Pb^{+2} ve Cu^{+2} için sırasıyla 20,0 ve 4,5 mgg^{-1} 'dir. Buna göre; modifiye edilmiş biyokütlenin kapasitesindeki artış, Pb^{+2} için yaklaşık 10 kat, Cu^{+2} için yaklaşık 14 kattır. pH'ın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde; çözelti pH'sı 6,0'dan 2,7'ye düşürüldüğünde, Pb^{+2} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 191,1'den 175,0 mgg^{-1} 'e, Cu^{+2} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise 54,7'den 35,4 mgg^{-1} 'e azalmıştır. Bu sonuca göre; EDTAD ile modifiye edilmiş biyokütle kullanıldığında, çözelti pH'sındaki azalmadan adsorpsiyonun çok az etkilenmiş olması bir avantajdır. Yarışmalı biyosorpsiyon deneylerinde, atık sularda çok fazla miktarda bulunan K^{+} , Na^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının varlığında, Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Sonuçta, bu dört metal iyonunun çok yüksek derişimde olsalar bile ($1,0 \text{ molL}^{-1}$, Pb^{+2} ve Cu^{+2} derişimlerinin yaklaşık 10^3 katı), Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda çok küçük etkileri olduğu görülmüştür. Ayrıca, desorpsiyon çalışmaları sonunda EDTA çözeltisinin ($0,2 \text{ molL}^{-1}$) Pb^{+2} ve Cu^{+2} 'nin desorpsiyonu için en etkili çözelti olduğu bulunmuştur. Buna göre; EDTA kullanıldığında desorpsiyon etkinliği her zaman % 95'in üzerindedir ve biyokütle, adsorpsiyon kapasitesinde çok küçük bir kayıp ile tekrar kullanılabilir [58].

Göksungur ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada, atık ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücrelerini Cu^{+2} biyosorpsiyonu için biyosorbent olarak kullanmışlardır. Maya hücreleri NaOH, etil alkol ve ısı ile muamele edilerek biyosorpsiyon kapasiteleri arttırılmaya çalışılmış ve bu yöntemler arasında en yüksek bakır kazanımı 21,1 mgg^{-1} ile kostikle muamele edilmiş ekmek mayası hücrelerinden elde edilmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri ile yüksek metal kazanımı

elde edilmesinin nedeni, hücre duvarında bulunan ve Cu^{+2} iyonu ile adsorplanamayan protein kompleksleri oluşturan protein gruplarının uzaklaştırılması olarak açıklanmıştır. Etanolle muamele edilmiş maya hücreleri ile elde edilen metal kazanımı $7,9 \text{ mgg}^{-1}$ 'dir. Isı ile muamele edilmiş maya hücreleri ve ön işlem görmemiş maya hücreleri ile eşit metal kazanımları ($5,2 \text{ mgg}^{-1}$) elde edilmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri ile başlangıç Cu^{+2} derişimi ve pH'ın biyosorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. pH 6,0'dan yüksek değerlerde, yüksek derişimlerdeki OH^- iyonlarının varlığı nedeniyle bakır iyonları çökelmiş ve biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilememiştir. pH 4,0 ve 6,0'da benzer kazanımlar ($21,2$ ve $19,2 \text{ mgg}^{-1}$) elde edilirken, pH 2,0'de düşük kazanım ($4,0 \text{ mgg}^{-1}$) elde edilmiştir. Cu^{+2} derişiminin biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde ise, düşük Cu^{+2} derişimlerinde biyosorpsiyon 5 dakikada tamamlanırken, yüksek Cu^{+2} derişimlerinde 30 – 60 dakikada tamamlanabildiği görülmüştür. pH 4,0'de en yüksek Cu^{+2} kazanımı $120,7 \text{ mgg}^{-1}$ ile $198,2 \text{ mgL}^{-1}$ Cu^{+2} derişimi için elde edilmiştir. Langmuir modeli ve Freundlich denkliği deneysel verilere uygulanmış ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9932 ve 0,9308 olarak bulunmuştur. Böylece Langmuir modelinin deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Langmuir sabitleri olan q_{max} (mgg^{-1}) ve b (Lmg^{-1}) sırasıyla 181,8 ve 0,0312 olarak belirlenmiştir. Kostikle muamele edilmiş maya hücreleri kalsiyum aljinat jelinde tutuklanmış ve dolgulu yatak kolonda yapılan denemelerde gerçek biyosorpsiyon kapasitesinin aljinat jelinden kaynaklandığı, immobilize maya hücrelerinin ise jelin biyosorpsiyon kapasitesini sadece bir miktar arttırdığı belirlenmiştir [59].

Yu ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, ekmek mayası biyokütlesi üzerine methacrylic asitin kopolimerizasyonunu, sulu ortamda, başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Poly(methacrylic asit) ile modifiye edilmiş biyokütlenin karakterizasyonu Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve mikroskopik analizler ile yapılmıştır. Fonksiyonel grupların sayısı potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Biyosorbent üzerine Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonunda, her üç metal iyonu için kazanım kapasiteleri artan pH'la birlikte artmış ve pH 5,5'ten sonra sabitlenmiştir. Düşük metal iyonu derişimlerinde sistem 10 dakikada dengeye

ulaşırken, yüksek metal iyonu derişimlerinde dengeye ulaşmak için gereken süre 10 dakikadan 25 dakikaya artmıştır. Biyosorpsiyonun hızlı kinetiği, pratikte daha küçük reaktör hacimleri ile daha yüksek etkinlik ve ekonomi sağlayacağı için önemlidir. Modifiye edilmiş biyokütlenin Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} için adsorpsiyon kapasitesi, fonksiyonel grupların yüksek miktarı ile, asıl biyokütleyle göre belirgin bir artış sergilemiştir. Langmuir eşitliğine göre, Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} için en yüksek kazanım kapasiteleri, sırasıyla 243,9, 108,7 ve 73,5 mgg^{-1} olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, adsorpsiyon prosesinin tamamlanabilmesi için 30 dakikanın yeterli olduğunu göstermiştir. Metal iyonu ile yüklenmiş biyosorbent 0,2 M EDTA çözeltisi kullanılarak yeniden elde edilmiş ve kazanım kapasitesindeki çok küçük bir düşüş (<%5) ile ardı ardına üç kez kullanılmıştır. Modifiye edilmiş biyokütle ile, Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} içeren simüle atık suyun arıtılmasında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Simüle atık sudan Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} giderimleri, sırasıyla % 99,7, %96,3 ve %95,2 olarak belirlenmiştir [60].

Gorobets ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile bakır iyonu biyosorpsiyonu içeren metal iyonu geri kazanımı ve çelik matrix yüzey üzerine bakır çökmesi proseslerinin birleşimini, manyetik alan içeren karıştırma ortamında incelemişlerdir. Mekanik karıştırmanın manyetik alan ile değiştirilmesiyle maya biyosorpsiyonu artmış ve çökme güçlenmiştir. Manyetik alanda Cu biyosorpsiyonu ve çökmesi ile 5 dakika ve 1 saatlik deneyler sonunda, çözeltiden Cu iyonlarının sırasıyla, %70 ve %92'si giderilmiştir. Kontrol deneyleri, biyosorpsiyon ve çökme proseslerinin birleşimi metodunun, bu proseslerin ayrı ayrı kullanıldığı yöntemlere göre çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu deneylerde, manyetik alan varlığında ve yokluğunda çökme ile çözeltiden bakır giderimi karşılaştırılmış ve manyetik alan varlığının çökme prosesinde biraz artışa neden olduğu belirlenmiştir. Manyetik alan yerine geleneksel mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılan kontrol deneyleri sonunda, *S. cerevisiae* 1968 mayasının üç saatte bakır iyonlarının %37'sini giderdiği gözlemlenmiştir. Bu değer, manyetik alan kullanılarak birleştirilen yöntem ile 5 dakikada elde edilen değerden iki kat daha düşüktür [61].

Mungasavalli ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, ölü *Aspergillus niger* biyokütlesinin ön işleme krom biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması ve bu biyokütlenin kolonda kullanımını incelemişlerdir. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) ön işlemi ile en yüksek krom giderimi elde edilmiştir. Deneylerin başlangıç faktöriyel tasarımı; çözelti pH'ı, sıcaklık ve biyokütle derişimi gibi faktörlerin çok önemli olduğunu göstermiştir. CTAB ile ön işleme tabi tutulmuş *A. niger* biyokütlesi ile en yüksek krom giderimi pH 3,0'te elde edilmiş ve pH arttıkça giderim etkinliği azalmıştır. 5 ± 2 , 15 ± 2 , 22 ± 2 ve 30 ± 2 °C'de gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmalarında, en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 14,5, 15,2, 10,6 ve 11,6 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça krom biyosorpsiyon kapasitesinin azalması, yüksek sıcaklıklarda biyokütlerdeki aktif sitelerin zarar görmesinden kaynaklanmış olabilir. Krom biyosorpsiyon kinetiğinin ikinci derecemsi kinetik modelini izlediği belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeli biyosorpsiyonu çok iyi tanımlamıştır. Termodinamik çalışmalar, biyosorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik bir doğaya sahip olduğunu göstermiştir. Entalpi değişiminin çok yüksek değeri ($-30,50$ kJmol⁻¹), krom biyosorpsiyonunun sıcaklığa çok duyarlı olduğunu ve elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra kimyasal sorpsiyon veya kompleks oluşumunu da içerebileceğini göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları ile biyokütlenin tekrar kullanımı incelenmiş ve NaOH ile biyokütleye bağlanmış kromun yaklaşık %95'i biyokütleden uzaklaştırılmıştır. CTAB ile ön işleme tabi tutulmuş ve polysulfone matrix içine immobilize edilmiş biyokütlenin kolonda kullanımından elde edilen veriler Yan's modeline uymuştur ve biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin, kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasitesinden daha küçük olduğu görülmüştür. Fourier dönüşüm infrared spektroskopi analizi, hücre duvarında bulunan çeşitli fonksiyonel grupların yanı sıra, amino gruplarının biyosorpsiyon prosesine çok önemli katkıları olduğunu göstermiştir [62].

Bazı endüstriyel atık sular, ağır metal iyonlarının yanı sıra yüksek miktarlarda tuz içerirler. Tuz iyonlarının varlığı yüksek iyonik dayanıklılığa sebep olduğu için, biyosorpsiyon prosesi performansını da belirgin bir şekilde etkileyebilir. Aksu ve Balibek (2006) yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde, tuzlu çözeltilerdeki krom(VI) iyonlarının kurutulmuş *Rhizopus arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunu, pH, başlangıç

krom(VI) derişimi ve tuz (NaCl) derişimine bağlı olarak incelemişlerdir. *R. arrhizus*'un biyosorpsiyon kapasitesi çözelti pH'sına çok kuvvetli bir şekilde bağlıdır ve sorbentin en yüksek krom(VI) sorpsiyon kapasitesi, tuz iyonlarının varlığında ve yokluğunda, pH 2,0'de elde edilmiştir. Denenen tüm tuz derişimlerinde, artan pH'la birlikte krom(VI) biyosorpsiyonu belirgin bir şekilde azalmıştır. Tuz iyonlarının yokluğunda, başlangıç krom(VI) derişimi 25'den 250 mgL⁻¹'e arttırıldığında, biyosorpsiyon kapasitesi 23,2'den 108,9 mgg⁻¹'e artmıştır. 250 mgL⁻¹'den büyük Cr(VI) derişimlerinde krom(VI) giderimi dengeye ulaşmıştır. Bu da yüksek derişimlerde bağlayıcı sitelerin doğunluğa ulaştığını gösterir. Tuz iyonlarının yokluğunda, biyosorbent krom(VI) biyosorpsiyonunda çok iyi bir performans sergilemiştir. Düşük tuz derişimlerinden, krom(VI) giderimi belirgin bir şekilde etkilenmemiştir. Ancak tuz derişimi 50 gL⁻¹'e kadar arttırıldığında, çözeltiden uzaklaştırılan metal iyonu miktarında belirgin bir azalma olmuştur. 100 mgL⁻¹ başlangıç krom(VI) derişiminde, kurutulmuş *R. arrhizus*, tuzsuz ortamda, 72 saatte 78,0 mgg⁻¹ krom(VI) biyosorplamıştır. Ancak tuz derişimi 50gL⁻¹'e arttırıldığında, krom(VI) biyosorpsiyon kapasitesi %17,9'luk bir düşüşle 64,0 mgg⁻¹ olmuştur. Tuz derişimi arttıķa krom(VI) biyosorpsiyon kapasitesinin azalması, biyosorbent yüzeyindeki bağlayıcı siteler için krom(VI) iyonlarıyla tuzda bulunan klor iyonlarının rekabetinden kaynaklanmış olabilir. Denge sorpsiyon verileri Freundlich, Langmuir, Redlich –Peterson ve Langmuir – Freundlich (Sips) gibi iki ve üç parametrelili adsorpsiyon modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve izoterm sabitleri tuz derişimine bağlı olarak belirlenmiştir. Langmuir – Freundlich (Sips) modeli, yalnızca krom(VI) bulunan ortamlardan ve tuz içeren ortamlardan krom(VI) biyosorpsiyonunu en iyi açıklayan modeldir. Birinci derecemsi, ikinci derecemsi ve doğunluk tipi kinetik modeller, tuz iyonlarının varlığında ve yokluğunda, tüm krom(VI) derişimlerinde biyosorpsiyonu tam olarak açıklamışlardır [63].

Mohanty ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderimini ölü *Eichhornia crassipes* (kökleri ve sapları) biyosorbenti kullanarak incelemişlerdir. pH, sorbent derişimi, etkileşim süresi ve başlangıç Cr(VI) derişimi gibi fizikokimyasal parametrelerin biyosorpsiyona etkileri incelenmiştir. En yüksek Cr(VI) giderimi pH 1,0'de elde edilmiştir ve pH arttıķa giderim azalmıştır.

Biyokütle derişimi 0,05'ten 0,2 g/100 mL'ye arttırıldığında, Cr(VI) giderimi, 10 mgL⁻¹ başlangıç Cr(VI) derişimi için %73'ten %89'a, 20mgL⁻¹ başlangıç Cr(VI) derişimi için %70'den %88'e, 30 mgL⁻¹ başlangıç Cr(VI) derişimi için % 67'den %87'ye artmıştır. Freundlich izotermi, biyosorpsiyon denge verilerini çok iyi açıklamıştır. Her ne kadar birinci derecemsi kinetik modeli bir kısım veriye uygulanabildiyse de, ikinci derecemsi kinetik modeli tüm verilere uygulanabilmiştir. Fourier dönüşüm infrared spektrometresi, kromun çökelmediği pH aralığında (pH 1-5), hidroksil gruplarının krom bağlayıcı siteler olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, *E. crassipes* biyokütlesinin, kimyasal proses endüstrilerinin atık sularındaki kromun giderimi için etkili bir biyosorbent olabileceğini göstermiştir [64].

Goyal ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada, *Streptococcus equisimilis*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Aspergillus niger* biyokütleleri üzerine Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonunu incelemiş ve tek metal iyonu adsorpsiyonu ile karşılaştırmışlardır. Bu üç mikroorganizmanın metal iyonlarını [Cr(VI) ve Fe(III)] adsorplama yeteneği, metal iyonu derişimi, pH, sıcaklık, büyüme ortamı bileşimi, kültür yaşı ve biyosorbentle etkileşim süresine bağlı olarak incelenmiştir. Cr(VI)'nın *S. equisimilis*, *S. cerevisiae* ve *A. niger* tarafından biyosorpsiyonu için optimum ortam pH'ı 2,0 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon ortamının pH'ı azaldıkça, Cr(VI) adsorpsiyonu artmıştır. Ortam pH'ı çok yüksek değerlere (pH 7,5) ayarlandığında, OH⁻ iyonlarının varlığından dolayı Cr(VI) çökmesi gözlemlenmiştir. Sıcaklık değişimi ile *S. equisimilis*, *S. cerevisiae* ve *A. niger* tarafından Cr(VI) biyosorpsiyon hızları çok etkilenmiştir. *S. equisimilis* ve *A. niger* ile en yüksek Cr(VI) biyosorpsiyonu, sırasıyla 35 – 40 °C ve 30 – 35 °C aralığında elde edilmiştir. *S. cerevisiae* için en yüksek biyosorpsiyon ise 45 °C'de elde edilmiştir. Metal iyonlarının *S. equisimilis*, *S. cerevisiae* ve *A. niger* tarafından denge biyosorpsiyonları, sırasıyla 200, 100 ve 250 mgL⁻¹'e kadar artan başlangıç metal iyonu derişimi ile artmıştır. Ayrıca, metal iyonlarının biyosorpsiyonunda, adsorpsiyon ortamına glikoz, fruktoz ve sakaroz gibi ekstra enerji kaynaklarının eklenmesinin, *S. cerevisiae*'nin metal bağlama kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Kesikli sistemde metal iyonlarının mikroorganizmalar tarafından kazanımı iki aşamada gerçekleşmektedir. Başlangıçta hızlı aşama (pasif kazanım) ve sonra çok

daha yavaş bir proses (aktif kazanım). Birinci aşamanın hücre yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimi olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon dengesi hızlı fiziksel adsorpsiyon ile 30 – 40 dakikada oluşmuştur. Bütün mikroorganizmalar için Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmış ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir. 30 °C, pH 2,0 ve 150 mgL⁻¹ başlangıç Cr(VI) derişiminde, *S. equisimilis*, *A. niger* ve *S. cerevisiae* için en yüksek adsorpsiyon giderimleri 80,13, 100,3 ve 34,5 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu biyosorpsiyon ortamına 50 mgL⁻¹ Fe(III) iyonu eklendiğinde, *S. equisimilis*, *A. niger* ve *S. cerevisiae* tarafından Cr(VI) denge adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 66,2, 87,9 ve 27,5 mgg⁻¹'e azalmıştır. Ayrıca, sorbentlere adsorplanan metaller 0,1 N NaOH ile yeniden kazanılmışlardır. NaOH ile *S. equisimilis*, *A. niger* ve *S. cerevisiae*'den Cr(VI) iyonu geri dönüşümü, sırasıyla %42, %38 ve %27,5 olarak belirlenmiştir [65].

Ramirez ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, +3 ve +6 değerlikli kromun sürekli sistemde biyosorpsiyonunu, volkanik kaya içine immobilize edilmiş atık bira mayası *Saccharomyces cerevisiae* ile incelemişlerdir. *S. cerevisiae*'nin yüksek gözenekliliğe sahip volkanik kaya içine immobilize edilerek kullanılması, kromun her bir oksidasyon basamağının biyosorpsiyonu için uygundur. Bu proseste, 4,5 cm çapında ve 140 cm uzunluğunda kolonlar kullanılmış ve 15 mLdk⁻¹ giriş akış hızı ile çalışılmıştır. İlerleme eğrileri, proseste mayanın biyosorpsiyon davranışını incelemek için kullanılmıştır. S şekli ve ilerleme noktasının oluşumu, sabit yataklı kolon sisteminde tipik biyosorpsiyon davranışını göstermektedir. Cr(III) ve Cr(VI) için biyosorpsiyon prosesi çok hızlı gelişmemiştir. Bu sonuç, eğrinin ilerleme noktası ile doygunluk noktası arasında lineer dikey bir davranış izlememesinden anlaşılmıştır. Cr(III) ve Cr(VI) için doygunluk süreleri (t_s), sırasıyla 21 ve 45 saat iken, ilerleme süreleri (t_b), Cr(III) için 4 saat ve Cr(VI) için 5 saattir. Cr(III) iyonları için belirlenen ilerleme noktası, Cr(VI) iyonlarınınkinden daha erken oluşmuştur. Bunun nedeni Cr(III) ve Cr(VI)'nın kimyasal özelliklerinin farklı olması ve Cr(VI)'nın Cr(III)'ten çok daha fazla zehirli olması olabilir. Biyosorbentin Cr(III) ve Cr(VI) için kazanım kapasiteleri, sırasıyla 48 ve 60 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriyi değerlendirmek için, t_0 ve σ parametrelerine sahip iki matematiksel model kullanılmıştır [66].

Bağ ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, su örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI)'nın, hızlı, hassas ve tam bir yöntem ile ayırma, yoğunlaştırma ve belirlenmeleri incelenmiştir. Krom türleri, sepiolite üzerine immobilize edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* üzerine biyosorplanarak ayrılabilir ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak belirlenebilirler. Ayırma ve yoğunlaştırma için optimum koşullar (pH, yatak yüksekliği, akış hızı ve numune çözeltisi hacmi) belirlenmiştir. Cr(III) ve Cr(VI)'nın en yüksek geri dönüşümleri, sırasıyla pH 2,0 ve 8,0'de elde edilmiştir. pH 2,0 ile 6,0 arasında, Cr(III) geri dönüşümü oldukça yüksekken, Cr(VI) geri dönüşümü %5'ten düşüktür. Bu da, pH 2,0'de Cr(III)'ün Cr(VI)'dan ayrılmasını ve Cr(III) miktarının belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Adsorbent miktarının giderime etkisi incelendiğinde, 0,3 grama kadar artan adsorbent miktarıyla Cr(III) iyon gideriminin arttığı, ancak 0,3 gramdan sonra giderimin değişmediği belirlenmiştir. Bu yüzden, yoğunlaştırma ve ayırma prosesleri için optimum adsorbent miktarı 0,3 g olarak belirlenmiştir. Akış hızının giderime etkisi incelendiğinde, Cr(III) gideriminin 3 mLdk⁻¹ akış hızına kadar belirgin bir değişiklik göstermediği, ancak bu değerden sonra azalmaya başladığı görülmüştür. Bu nedenle optimum akış hızı 3 mLdk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kromun geri dönüşümü %95 güven seviyesinde $96,3 \pm 0,2$ 'dir. Cr(III) için adsorbentin ilerleme kapasitesi 228 µolg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Her ne kadar, çözeltide krom iyonunun 20 katı kadar Zn⁺², Cu⁺², Cd⁺², Ni⁺² ve Fe⁺³ iyonları ile 100 katı kadar Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonları bulursa da, bu krom giderimini belirgin şekilde etkilememiştir. Önerilen bu yöntem, nehir suyu örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI)'nın belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [67].

Bingöl ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerdeki kromat anyonlarının (CrO₄⁻²), bir katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş maya (*Saccharomyces cerevisiae*) ile giderimini kesikli sistemde incelemişlerdir. Biyokütle modifikasyonu için cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) kullanılmıştır ve bu da esas itibarıyla biyosorpsiyon etkinliğini arttırmıştır. Çözelti pH'ı, CrO₄⁻² anyonu derişimi ve biyokütle derişiminin biyosorpsiyon etkinliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. pH'ın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde, modifiye edilmemiş biyokütle için en yüksek biyosorpsiyon etkinliği pH 2,0'de elde edilmiş ve pH

arttıkça biyosorpsiyon etkinliği azalmıştır. Bunun nedeni, düşük pH değerlerinde, H^+ iyonlarının çokluğundan dolayı mayanın yüzey potansiyelinin değişmesi olabilir. Modifiye edilmiş maya ile CrO_4^{-2} 'in sorpsiyon etkinliği denenen tüm pH değerlerinde (2,0 – 9,0), modifiye edilmemiş mayanınkinden daha büyüktür. Modifiye edilmiş hücrelerin biyosorpsiyon etkinliği, denenen tüm pH değerlerinde %80'den büyüktür ve pH 5,5'te en yüksek %99,5 değerine ulaşmıştır. Yüksek CrO_4^{-2} giderim etkinliklerinin, maya hücrelerinin CTAB ile modifikasyonunun bir sonucu olarak hücrelerin yüzey karakteristiklerinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. CrO_4^{-2} anyonu derişiminin biyosorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek için, sorpsiyon deneyleri 5,2 ile 208 mgL^{-1} arasında değişen farklı başlangıç krom iyonu derişimi değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Düşük başlangıç CrO_4^{-2} derişimlerinde ($<30mgL^{-1}$), giderim etkinlikleri %90'ın üzerindedir. Ancak başlangıç CrO_4^{-2} derişimi arttıkça, maya üzerindeki mevcut sorpsiyon siteleri dolmuş ve bu da giderim etkinliğinde bir düşüşle sonuçlanmıştır. Deneysel verileri değerlendirmek için, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. İncelenen son parametre, biyokütle derişiminin biyosorpsiyon üzerindeki etkisidir. Sorbent derişimi 0,2'den 10 gL^{-1} 'e arttırıldığında, CrO_4^{-2} anyonlarının gideriminde hızlı bir artış gerçekleşmiştir. Bu da CrO_4^{-2} anyonlarının sorpsiyonu için daha fazla sayıda bağlayıcı sitenin varlığından kaynaklanmıştır. Sorbent derişiminin daha fazla arttırılması, adsorpsiyonda bir ilerlemeye sebep olmamıştır. Ancak, krom kazanım değerleri, biyokütle derişimi arttıkça azalmıştır. Bunun nedeni, bu değerlerin birim ağırlıktaki biyokütle tarafından bağlanan kromat anyonlarının miktarının bir ölçüsü olmasıdır [68].

Park ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerdeki +6 değerlikli kromun uzaklaştırılmasını, dört fungal cinsin ölü biyokütlerini (*Aspergillus niger*, *Rhizopus oryzae*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Penicillium chrysogenum*) kullanarak, kesikli sistemde incelemiştir. İncelenen bu türler için Cr(VI)'nın başlangıç giderim hızı şu sıra ile değişmektedir: *R. oryzae* > *S. cerevisiae* > *P. chrysogenum* > *A. niger*. Çalışılan bütün fungal türlerde, Cr(VI) derişimi keskin bir şekilde azalmakta ve sonuçta sıfırlanmaktadır. *R. oryzae*, Cr(VI)'nın tamamını 48 saatte uzaklaştırmıştır, ancak diğer türlerde Cr(VI)'nın tamamen uzaklaştırılması için 218 –

254 saat etkileşim süresi gerekmektedir. Bu dört fungal biyokütle ile Cr(VI) biyosorpsiyonu incelendiğinde; sulu çözeltideki Cr(VI) derişiminin azalması ve sıfırlanması esnasında, çözeltideki Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucu Cr(III) oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, biyokütle üzerine bağlanan kromun büyük çoğunluğunun +3 değerlikli formda olduğu bulunmuştur. Bu da, sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasının temel mekanizmasının, Cr(VI) ile ölü fungal biyokütle arasındaki bir redoks reaksiyonu olduğunu desteklemektedir. Son olarak, *R. oryzae* fungal ölü biyokütlesi kullanılarak; pH, başlangıç Cr(VI) derişimi ve biyokütle derişiminin Cr(VI) giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Buna göre; pH azaldıkça veya Cr(VI) derişimi ve biyokütle derişimi arttıkça, Cr(VI)'nın uzaklaştırılma hızı artmaktadır. Ancak, Cr(VI) derişimi arttıkça, Cr(VI)'nın tamamen giderilmesi için gereken etkileşim süresi de artmaktadır. Cr(VI)'nın başlangıç giderim hızı, başlangıç Cr(VI) derişimi ve biyokütle derişimine karşı birinci derecemsi kinetik modeli ile tanımlanmıştır. Ayrıca, Cr(VI)'nın uzaklaştırılma hızı, toplam kromat derişimi [Cr(VI)] ve eşdeğer derişimdeki organik bileşikler [OC] ile orantılıdır. Bu da;

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)][OC]$$

formunda basit bir hız eşitliği ile ifade edilmiştir. Bu model, pH 2,0'de elde edilen deneysel verilerle çok iyi uyum sağlamıştır. Yapılan bu çalışma; yaygın olarak bulunan ve pahalı olmayan ölü fungal biyokütlelerin, zehirli Cr(VI)'nın daha az zehirli olan veya zehirli olmayan Cr(III)'e dönüştürülmesinde kullanılabileceğini göstermiştir [69].

Özer ve Özer (2003) yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının aktif olmayan *Saccharomyces cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonuna, başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyonu derişimi ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir. pH'ın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde; Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonları için en yüksek denge kazanımları, sırasıyla pH 5,0, 5,0 ve 1,0'de 144, 44,4 ve 23 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Pb(II) ve Ni(II) iyonları pH 5,0'te çözeltide +2 değerlikli formda bulunurlar ve biyokütle yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla etkileşirler. Ancak düşük pH değerlerinde, hücre duvarı ligandları hidronyum

iyonlarıyla $[H_3O^+]$ birleşirler ve itici kuvvetlerin bir sonucu olarak bu metal katyonlarının biyokütleyle yaklaşımı sınırlı olur. Diğer yandan, sulu çözeltilerde krom pH'a bağlı olarak farklı formlarda bulunur. Düşük pH değerlerinde, çözeltide Cr(VI) iyonlarının baskın formları $[HCrO_4]^-$, $[Cr_2O_7]^{2-}$, $[Cr_4O_{13}]^{2-}$ ve $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ 'dir. Bu kromat türleri, biyosorbent yüzeyindeki aktif sitelere kolayca biyosorplanırlar. Daha düşük pH değerlerinde, sorbentin yüzeyi hidronyum iyonları tarafından kaplanır ve bu da çok büyük çekici kuvvetler nedeniyle Cr(VI) iyonlarının biyosorbentteki bağlayıcı sitelerle etkileşimini artırır. Ancak pH arttıkça, hücrelerin toplam yüzey yükü negatif olur ve biyosorpsiyon azalır. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi incelendiğinde, her üç metal iyonu için en yüksek denge kazanımlarının 25 °C'de elde edildiği görülmüştür. Buna göre 15 – 25 °C arasında sıcaklıktaki artış, *S. cerevisiae*'nin Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) için denge kazanım kapasitesini arttırmıştır. 25 – 40 °C sıcaklık aralığında denge kazanım kapasitesindeki düşüş, bu metal iyonlarının *S. cerevisiae* tarafından biyosorpsiyonlarının ekzotermik olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklardaki bu düşüşün biyokütle üzerindeki aktif bağlayıcı sitelerin zarar görmesinden de kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) biyosorpsiyonları denge verileri Langmuir modeline uygulanmış ve optimum biyosorpsiyon sıcaklığı olan 25 °C'de en yüksek metal iyonu kazanımları, sırasıyla 270,3, 46,3 ve 32,6 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Denenen tüm sıcaklık değerlerinde (15, 25, 35 °C), deneysel olarak hesaplanan q_{eq} değerleri, Langmuir modelinden hesaplanan Q^0 değerinden küçük olarak bulunmuştur. Bu da Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının, *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini ve mikroorganizmanın yüzeyinin tam olarak kaplanmadığını gösterir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir sabiti b değerleri kullanılarak, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) için biyosorpsiyon ısıları, sırasıyla -1,125, -1,912 ve -2,89 kcalmol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu değerler, Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının *S. cerevisiae* üzerine biyosorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon içerdiğini göstermektedir [30].

Zhao ve Duncan (1998) yaptıkları çalışmada, %13'lük (w/v) formaldehit ile çapraz bağlanan *Saccharomyces cerevisiae* pelletlerini, farklı pH'lara sahip (pH 2,5 – 7,5) elektrokaplama atıklarındaki Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmak için sabit yataklı kolonlarda kullanmışlardır. Yapılan deneylerde, maya pelletleri, 30 mgL⁻¹ Cr(VI) içeren, 50 mLh⁻¹ akış hızında ve değişik pH'lara sahip elektrokaplama atıkları ile muamele edilmişlerdir. Bu çalışmalarda, maya pelletleri tarafından toplam Cr(VI) iyonlarının gideriminin, pH'a aşırı derecede bağımlı olduğu görülmüştür. Buna göre, kirletici pH'ı düştükçe, toplam krom giderimi artmaktadır. Bu da ortam pH'ı düştükçe, pelletlerin yüzeylerinin pozitif yüklenmesinden kısmen kaynaklanmaktadır. Atık su pH'ı 2,5'te, toplam krom giderim kapasitesi (%60 biyokütle doygunluğunda) 6,3 mgg⁻¹ iken, pH arttıkça daha az metal iyonu bağlanabilmiştir. Sorpsiyon prosesi sırasında Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi gerçekleşmiş ve bu da çıkış akımında Cr(III)'ün artmasıyla sonuçlanmıştır. Bir kez işlenen elektrokaplama atığındaki toplam krom derişimi 4 mgL⁻¹ olarak belirlenmiştir, ancak bu değer atıksuların çevreye deşarjında belirtilen sınır değerden yüksek olduğu için, elektrokaplama atık suyu aynı prosedür kullanılarak tekrar işlenmiştir. Ancak bu işlem kalan krom iyonu miktarını azaltmamıştır. Sorpsiyon işlemi esnasında Cr(VI)'nın +3 formuna indirgenmesi, büyük ihtimalle biyokütle yüzeyindeki bazı indirgeyici gruplardan veya çapraz bağlama prosedüründen kalan formaldehitten kaynaklanmış olabilir. Yapılan deneylerde, kolonun desorpsiyonu için farklı kimyasallar denenmiştir. Biyokütlenin 0,1 M NaOH ile desorpsiyonundan sonra, sadece %5,2 Cr(VI) (2,3 mg) geri kazanılmıştır. Ayrıca, alkali desorpsiyonu sonunda kolondan çıkan sıvının kahverengi olması, alkali ile maya bileşenlerinin de ekstrakte olabileceğini düşündürmüştür. Kolonun 1 M NaCl / 0,05 M NaOH ile desorpsiyonu, desorpsiyon etkinliğini arttırmıştır (11,6 mg), ancak geri kazanım sadece %32'dir. Formaldehit / 1 M HNO₃ ile desorpsiyon işleminde ise, sorpsiyon sırasında mayaya bağlanan Cr(VI) iyonlarının formaldehit tarafından indirgenmesi ve böylece asitler tarafından desorplanabilmesi amaçlanmıştır. Bu işlemde indirgeyici olarak formaldehit kullanılmasının iki nedeni vardır. Birincisi, ucuz ve güçlü bir indirgeyici olması, ikincisi ise ardı ardına gelen işlemler için pelletlerin mekanik kararlılıklarını arttırabilmeleridir. Formaldehit ve HNO₃ karışımı 4 °C'de, %72 geri dönüşüm ve %84 yeniden kullanım etkinliği ile en iyi desorpsiyon

kapasitesini sergilemiştir. Formaldehit ve HNO_3 'in aynı bileşimi ile, 18 °C'de daha düşük toplam krom geri dönüşümü (%38 – 56) elde edilmiştir. Buna göre, krom biyosorpsiyonu, endotermik ve kimyasal sorpsiyon içeren bir prosedür olduğu için; krom desorpsiyonu, reaksiyon sıcaklığı azaldıkça artmıştır [70].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Mikroorganizma

Bu çalışmada, Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi'nden liyofiliz stok kültürü halinde alınan 251 TP(3-2) kod nolu *Saccharomyces cerevisiae* isimli mikroorganizma kullanılmıştır.

4.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı

4.2.1. Eğik agar ortamının hazırlanışı

Eğik agar ortamı, bir litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz, 5 g malt ekstrakt ve 20 g agar içerir. Hazırlanan ortam tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121 °C'de 30 dakika sterilize edilir. Sterilizasyon işlemi sonunda tüpler hafif eğilerek ortamın eğik bir yüzey oluşturacak şekilde katılaşması sağlanır ve bu şekilde tüpler 48 saat boyunca bekletilir. Bu süre sonunda, katılaşmış eğik agar ortamına sterilize edilmiş öze yardımıyla, buzdolabında eğik agar ortamında 2 – 8 °C'de saklanan mikroorganizma ekilir ve inkübatörde 30 °C'de 48 saat süreyle üremeleri sağlanır.

4.2.2. Ön aktifleştirme ve üreme ortamlarının hazırlanışı

Mikroorganizmalar üreme ortamına aktarılmadan önce, ortam koşullarına uyum sağlayabilmeleri için ön aktifleştirme ortamına aktarılır. Ön aktifleştirme ortamı, bir litrede 5 g yeast ekstrakt, 20 g pepton, 20 g glikoz ve 5 g malt ekstrakt içeren sıvı bir ortamdır. Hazırlanan ön aktifleştirme ortamı tüplere aktarılır ve sterilizatörde 121 °C'de 30 dakika sterilize edilir. Daha sonra bu ortama sterilize edilmiş öze yardımıyla mikroorganizma aktarılır ve inkübatörde 30 °C'de 24 saat süreyle bekletilerek ön aktifleştirme işlemi gerçekleştirilir.

Üreme ortamı bir litrede 50 g glikoz, 12 g KH_2PO_4 , 5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 g yeast ekstrakt ve 0,5 g CaCl_2 içerir. Hazırlanan üreme ortamının

pH'ı HCl kullanılarak 4,5'e ayarlanır ve bu ortam sterilizatörde 121 °C'de 30 dakika sterilize edilir. Daha sonra ön aktiveleştirme ortamında 24 saat bekleyen mikroorganizma, üreme ortamına eklenerek, 30 °C sıcaklıkta, 440 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda üremeleri sağlanır. *Saccharomyces cerevisiae*'nin üreme eğrisi incelendiğinde, logaritmik evrenin 13 ile 25. saatler arasında değiştiği görülmektedir [71]. Bu nedenle, biyosorpsiyonda aktifliği yüksek mikroorganizma kullanmak için, mikroorganizmaların üreme ortamında 21 saat süreyle üremeleri sağlanır. Bu süre sonunda, üreme ortamı 2500 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek mikroorganizmanın sıvı fazdan ayrılması sağlanır. Deionize su ile santrifüj tüpleri çalkalanarak mikroorganizmalar alınır ve sterilizatörde 121 °C'de 30 dakika sterilize edilir. Daha sonra bu karışım, filtre kağıdından geçirilerek mikroorganizma elde edilir ve birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kurutulur. Kuruyan mikroorganizma öğütücüde öğütülerek yüzey alanı arttırılır ve desikatörde saklanır.

4.3. Biyosorpsiyon Deneyleri

4.3.1. *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu

Bu çalışmada, Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan Cu(II) çözeltileri CuSO₄.5H₂O tuzu ve farklı iyonların deney sonuçlarına etki etmesini önlemek için deionize su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları, olası bir metal çökmesini önlemek amacıyla 0,1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen asidin hacmi ihmal edilmiştir. Bütün biyosorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda 140 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyi sırasında, farklı zamanlarda (t = 0 - 120 dk) çözeltilerden örnekler alınarak analiz edilmiştir.

Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi

pH'in Cu(II) biyosorpsiyonuna etkisi

pH'in biyosorpsiyona etkisini incelemek için, pH 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 ve 5,0 değerleri denenmiştir. pH 5,0'ten yüksek değerlerde bakır hidroksit çökelmelerinin gerçekleştiği gözlemlendiği için bu değerlerde çalışılmamıştır. pH ayarlamaları 0,1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır. Bu deneylerde sıcaklık 30 °C, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm (Yapılan deneylerde ppm birimi mg/L birimine eşit olarak düşünülmüştür) ve biyokütle derişimi 3 g/L'dir.

Sıcaklığın Cu(II) biyosorpsiyonuna etkisi

Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini incelemek için, biyosorpsiyon deneyleri 20, 30, 40 ve 50 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde pH 5,0, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm ve biyokütle derişimi 3 g/L olarak alınmıştır.

Başlangıç Cu(II) çözeltisi derişiminin Cu(II) biyosorpsiyonuna etkisi

Başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 20 – 200 ppm aralığında değiştirilerek, başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu deneyler pH 5,0 ve biyokütle derişimi 3 g/L'de, dört farklı sıcaklıkta (20, 30, 40 ve 50 °C) gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle derişiminin Cu(II) biyosorpsiyonuna etkisi

Biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek için, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 g/L biyokütle derişimleri denenmiştir. Bu deneylerde pH 5,0 ve başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm olarak ayarlanmıştır. Bu deneyler iki farklı sıcaklıkta (30 ve 50 °C) yapılmıştır.

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan maya 0,1 M EDTA çözeltisi ile 30 dakika muamele edilerek desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda (pH=5,0; T=30 °C; başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm; biyokütle derişimi 3 g/L) ard arda dört biyosorpsiyon – desorpsiyon deneyi gerçekleştirilerek biyokütlenin biyosorpsiyonda kullanım potansiyeli incelenmiştir.

Birtakım ön işlemler uygulanmış mayaların biyosorpsiyonda kullanımı

Biyosorpsiyonda kullanılan mayanın giderim etkinliğini arttırmak için mayaya birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla maya metanol, ısı, NaOH ve etanol ile muamele edilerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Hazırlanan mayalar belirlenen en uygun koşullarda (pH=5,0; T=30 °C; başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm; biyokütle derişimi 3 g/L) biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Metanol ile işlem

25 g biyokütle, 1500 mL metanol ile karıştırılır ve sonra bu karışıma 15 mL derişik HCl eklenir. Reaksiyon karışımı, sallamalı su banyosunda 125 rpm’de 6 saat karıştırılır ve sonra karışım filtre kağıdından süzülür. Elde edilen biyokütle sırasıyla deionize su, 0,2 M sodyum karbonat ve tekrar deionize su ile yıkanır. Biyokütle 70 °C’de 10 saat boyunca kurutulur [33].

Isı ile işlem

5 g biyokütle 100 mL deionize su ile karıştırılır ve bu karışım 121 °C’de 30 dakika sterilize edilir. Isı işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm’de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır. Son olarak, biyokütle 70 °C’de 12 saat boyunca kurutulur [59].

Etanol ile işlem

5 g biyokütle, 100 mL 700 g/L etanol çözeltisinde 20 dakika bekletilir. Etanol işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve biyokütle 70 °C'de 12 saat boyunca kurutulur [59].

NaOH ile işlem

5 g biyokütle, 100 mL 1 M NaOH ile karıştırılır ve bu karışım 121 °C'de 30 dakika sterilize edilir. NaOH işleminden sonra, biyokütle 2500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilerek ayrılır ve fazla NaOH'i gidermek için birkaç kez deionize su ile yıkanır ve 70 °C'de 12 saat boyunca kurutulur [59].

Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayaların biyosorpsiyonda kullanımı

Saccharomyces cerevisiae'nin üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan mayalar biyosorpsiyonda kullanılarak giderim etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından maya alınmıştır. *Saccharomyces cerevisiae*'nin üreme eğrisinde logaritmik faz 13 ile 25. saatler arasında değişmektedir [71]. Bu yüzden, logaritmik fazdan alınan maya 21. saatte, durağan fazdan alınan mayalar ise 27. ve 48. saatlerde alınmıştır. Hazırlanan mayalar ile biyosorpsiyon deneyleri en uygun koşullarda (pH=5,0; T=30 °C; başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm; biyokütle derişimi 3 g/L) yapılmıştır.

Cu(II) örneklerinin analizi

Biyosorpsiyon deneyi sırasında farklı zamanlarda çözeltilerden alınan Cu(II) örnekleri (t = 0 – 120 dk) ATI UNİCAM 929 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) cihazı kullanılarak analiz edilmişlerdir.

4.3.2. *Saccharomyces cerevisiae* ile Cr(VI) biyosorpsiyonu

Çalışmanın bu kısmında, Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan Cr(VI) çözeltileri $K_2Cr_2O_7$ tuzu ve deionize su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları, 0,1 M HCl ile yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında eklenen asidin hacmi ihmal edilmiştir. Bütün biyosorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda 140 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon deneyi sırasında, farklı zamanlarda ($t = 0 - 300$ dk) çözeltilerden numuneler alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır.

Başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişiminin Cr(VI) biyosorpsiyonuna etkisi

Başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişiminin biyosorpsiyona etkisini incelemek için, 20 - 150 ppm derişimlerdeki Cr(VI) çözeltileri kullanılmıştır. Bu deneyler, pH 2,0 ve biyokütle derişimi 8 g/L'de ve dört farklı sıcaklıkta (20, 30, 40 ve 50 °C) yapılmıştır.

Cr(VI) örneklerinin analizi

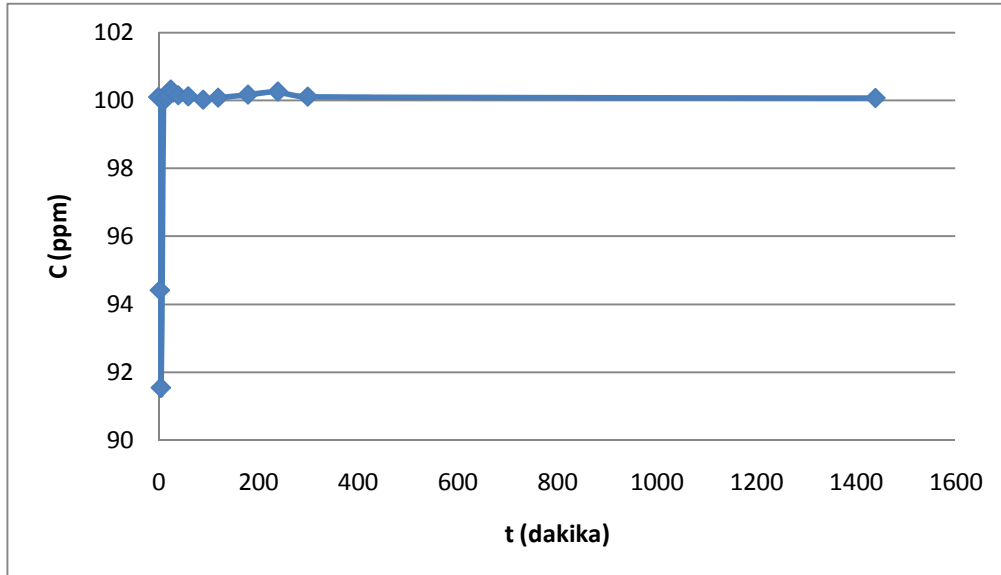
Biyosorpsiyon deneyi sırasında farklı zamanlarda çözeltilerden alınan Cr(VI) örnekleri ($t = 0 - 300$ dk), 1,5 difenil karbazit çözeltisi ile renklendirilerek 540 nm dalga boyunda PG T80 görünür bölge (UV/VIS) spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmişlerdir. Cr(VI) iyonu analizi ayrıntılı olarak Ek-1'de verilmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI

5.1. *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) Biyosorpsiyonu Sonuçları

5.1.1. Cu(II) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Bu çalışmada, Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla, ilk olarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak oluşabilecek hataları önlemek için, deney sırasında cam erlen kullanıldığında Cu(II) derişiminde azalma olup olmadığı, yani bakırın cam tarafından adsorbe edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Bu deney sonunda, cam erlende hazırlanan 100 ppm Cu(II) çözeltisinin derişiminin ilk 10 dakikada azaldığı ancak 10. dakikadan sonra çözeltideki Cu(II) iyonu derişiminin artarak başlangıç değerine ulaştığı görülmüştür. Şekil 5.1’de, bu deney için EK-2’de verilen veriler yardımıyla çizilen zamana bağlı olarak çözelti derişimindeki değişim görülmektedir.



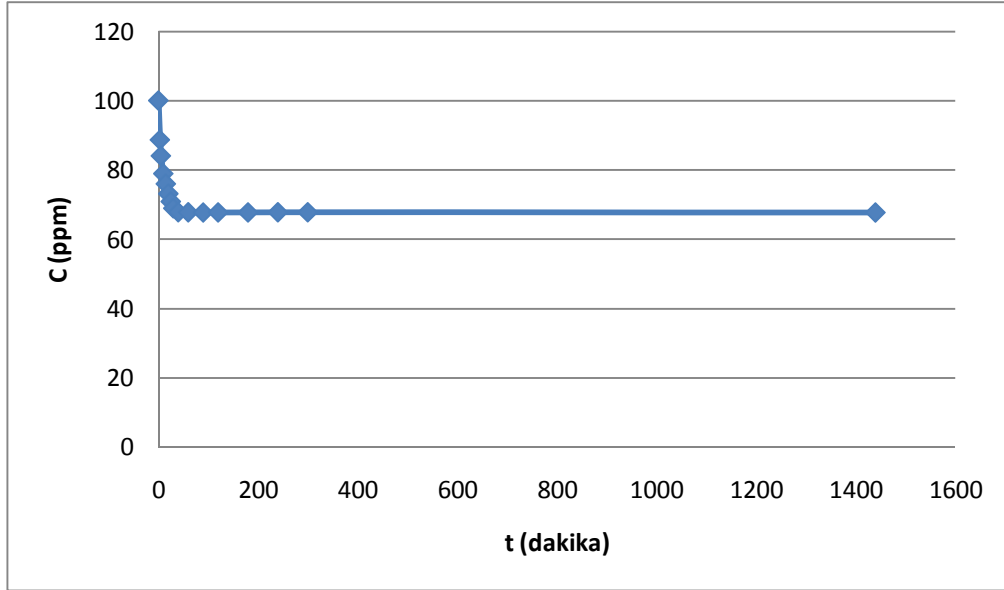
Şekil 5.1. 100 ppm Cu(II) çözeltisinin zamana bağlı olarak derişim değişimi (pH = 4,5; T = 30 °C; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Bu sonuca göre, yapılacak biyosorpsiyon deneylerinde hataya neden olmaması için Cu(II) çözeltileri plastik kaplarda hazırlanmıştır ve biyosorpsiyon deneyi için maya eklenmeden önce erlen sallamalı su banyosunda 10 dakika bekletilerek derişimin sabitlenmesi amaçlanmıştır.

Deneylerde hataya neden olabilecek bir başka nokta, kullanılan mayanın yapısından çözeltiye geçebilecek Cu(II) miktarıdır. Bu amaçla, yapılacak biyosorpsiyon deneyleri sırasında, kullanılan mayanın çözeltiye kendi yapısından Cu(II) iyonu verip vermediği incelenmiştir. 50 mL deionize suya 0,15 g maya (3 g/L maya) eklenerek yapılan deney sonunda, 30 °C’de 2 saat sonunda çözeltideki Cu(II) iyonu derişimi ölçülemeyecek kadar küçük olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, yapılacak deneylerde mayanın yapısından gelebilecek Cu(II) iyonu derişimi ihmal edilmiştir.

Bu çalışmada, literatürden Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için uygun ortam koşulları araştırılmış ve ortalama olarak belirlenen koşullarda bir deney yapılarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan ortam koşulları; pH 4,5, 30 °C sıcaklık, 100 ppm başlangıç Cu(II) iyonu derişimi, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Bu çalışma ile Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için dengeye gelme süresi yaklaşık 40 dakika olarak belirlenmiştir. Ancak bundan sonra yapılacak biyosorpsiyon deneylerinde, dengeye gelme süresinin değişen ortam parametrelerinden etkilenebileceği göz önüne alınmış ve deney süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 5.2’de, bu deney için EK-3’te verilen veriler yardımıyla çizilen zamana bağlı olarak çözelti derişimindeki değişim görülmektedir.



Şekil 5.2. 100 ppm Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi (pH = 4,5; T = 30 °C; C₀ = 100 ppm; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Maya ile yapılan bu deneme biyosorpsiyon deneyi için % giderim ve metal kazanım (q) değerleri de hesaplanmıştır.

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

$$\%Giderim = \frac{(100,1 - 67,65)}{100,1} \times 100\%$$

$$\%Giderim = \%32,42$$

$$q = \frac{(C_0 - C_d) \times V}{m} \quad (5.2)$$

$$q = \frac{(100,1 - 67,65 \text{ mg / L}) \times (0,1 \text{ L})}{(0,30 \text{ g})}$$

$$q = 10,82 \text{ mg / g}$$

5.1.2. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'sının belirlenmesi

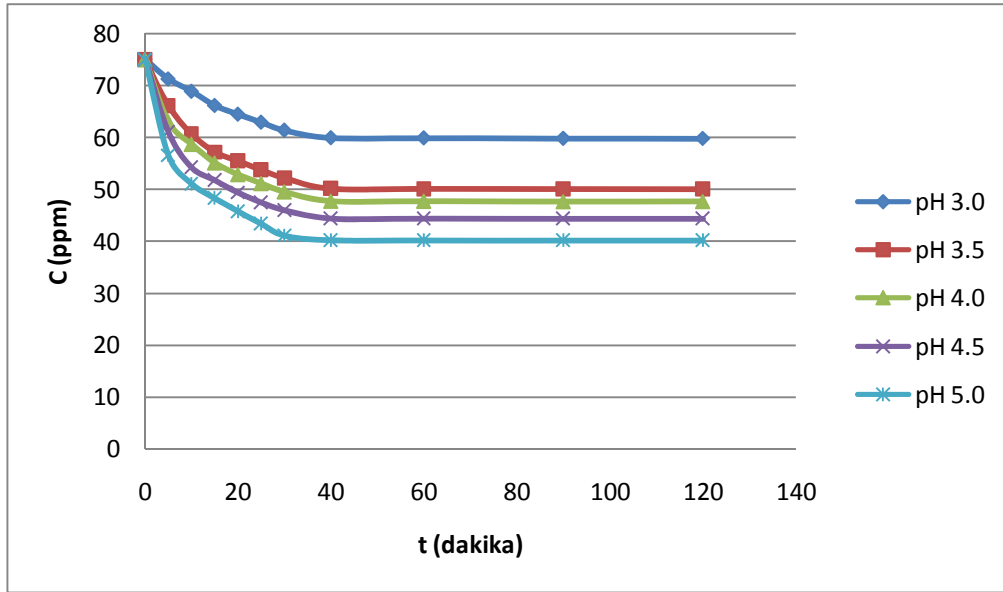
Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH'sını belirlemeden önce, literatürde yapılan araştırma sonucu, yüksek pH değerlerinde metal iyonlarının metal hidroksitleri şeklinde çökelebildiği görülmüştür. Bu nedenle ilk olarak 3,0 – 6,0 arası pH değerlerine sahip 75 ppm'lik Cu(II) çözeltileri hazırlanmış ve maya eklenmeden 2 saat boyunca sallamalı su banyosunda 30 °C sıcaklıkta bekletilmişlerdir. Bu süre sonunda her erlenden bir örnek alınarak analiz edilmiştir. Bu işlem sonunda, hangi pH değerinde metal hidroksit çökmesinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Çizelge 5.1'de farklı pH değerlerine sahip çözeltilerin sallamalı su banyosunda 2 saat bekletildikten sonra ölçülen derişimleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı pH değerlerinde hazırlanan 75 ppm'lik çözeltilerin sallamalı su banyosunda 2 saat bekletildikten sonra ölçülen derişimleri

pH	C ₀ (başlangıç derişimi) (ppm)	C (2 saat sonunda ölçülen derişim) (ppm)
3,0	74,98	74,92
3,5	74,98	74,88
4,0	74,98	74,97
4,5	74,98	74,95
5,0	74,98	74,97
5,5	74,98	59,62
6,0	74,98	30,52

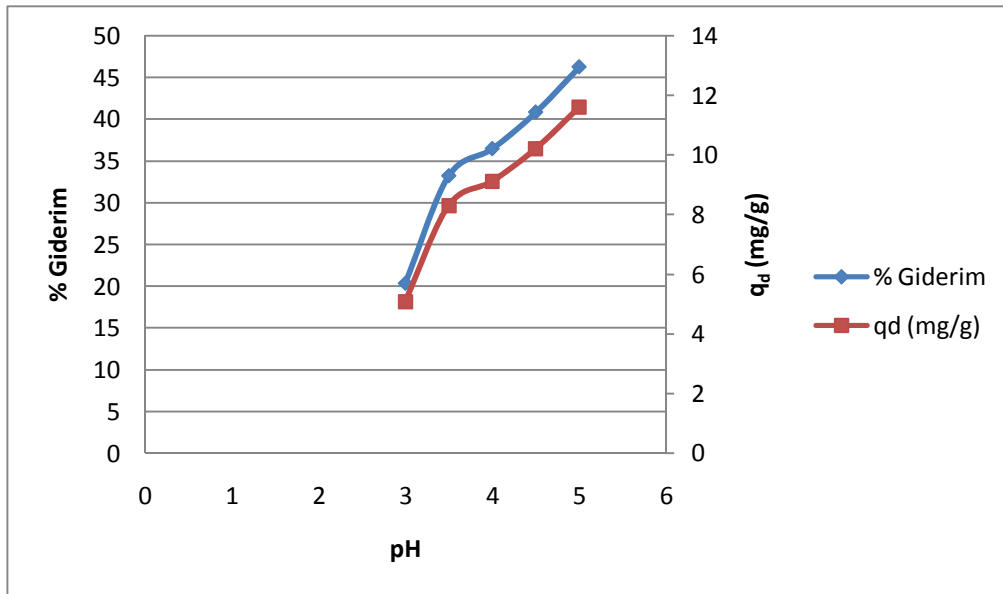
Buna göre, sadece pH 5,5 ve 6,0 değerlerinde çözelti içinde metal hidroksit çökmesi olmuştur. Yani metal hidroksit çökmesi pH 5,5 değerinde başlamıştır. Ayrıca, yüksek ortam pH'larında biyokütlenin yapısının zedelenmesinden dolayı metal adsorpsiyonunun azaldığı düşünülmüştür. Bu düşünceye göre, artan iyonizasyon ile metaller hücre duvarındaki aktif bölgelere daha sıkı bağlanmakta ve böylece tuz bağlantıları kırılmakta ve bazı organik ligandlarla oluşturulan Cu(II) kompleksleri hücreden ayrılmaktadır [3]. Bu yüzden, Cu(II) iyonu biyosorpsiyonu için en uygun ortam pH'sı belirlenirken pH 5,0'ten yüksek değerlerde çalışılmamıştır.

Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonunda pH'ın biyosorpsiyona etkisini görmek ve en uygun pH değerini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde pH 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 ve 5,0 değerleri denenmiştir. Diğer parametreler, literatürden bakılarak ortalama değerler alınmıştır. EK-4'te verilen veriler yardımıyla çizilen, farklı pH değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri, Şekil 5.3'te verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; 30 °C sıcaklık, 75 ppm başlangıç Cu(II) iyonu derişimi, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.



Şekil 5.3. Farklı pH değęerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 75\text{ ppm}$; $C_b = 3\text{ g/L}$; Karıştırma hızı $= 140\text{ rpm}$)

Farklı pH değęerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her pH değęeri için % giderim ve metal kazanımı ($q - \text{mg/g}$) değęerleri hesaplanmıştır. Farklı pH değęerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 5.4'te verilmiştir.



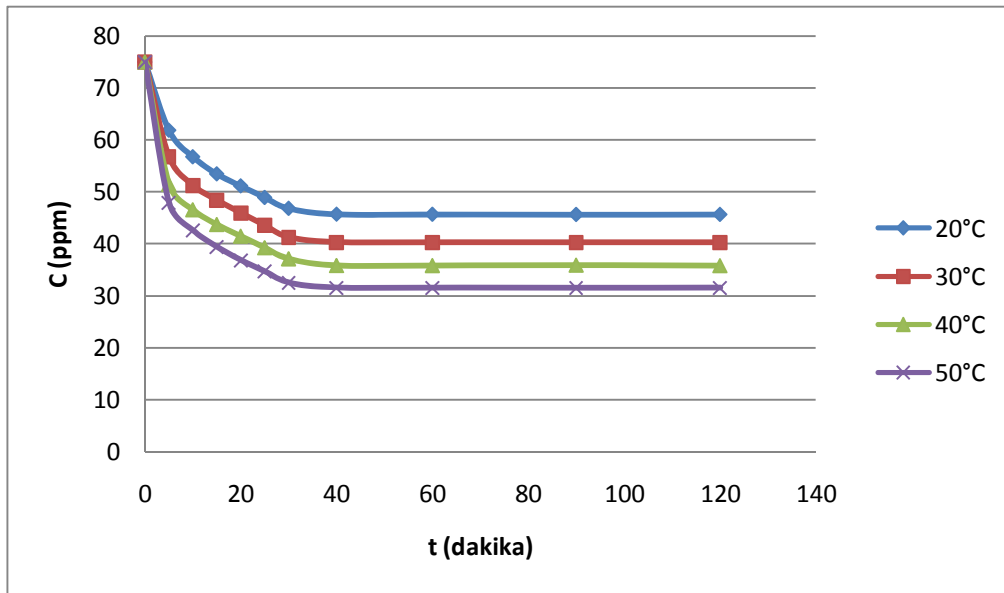
Şekil 5.4. Farklı pH değęerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değęerleri

Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve metal kazanımı (q) değerleri incelendiğinde, en yüksek değerlerin pH 5,0'te elde edildiği görülmüştür. pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, hidronyum iyonları ile metal iyonlarının bağlayıcı siteler için rekabetiyle açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde, toplam yüzey yükü pozitif olmaktadır. Bu pH değerlerinde, ortamda metale oranla daha fazla miktarda bulunan H^+ iyonları ile metal iyonları arasında yüzeydeki bağlanma yerleri için bir rekabet söz konusu olmakta ve metal adsorplama kapasitesinin düşük olmasından da anlaşıldığı üzere bu yarışmada baskın gelen taraf H^+ iyonları olmaktadır [3]. Ancak pH arttıkça toplam yüzey yükü negatif olmaktadır. Bu durumda hidronyum iyonları yavaş yavaş yüzeyden ayrılırlar ve pozitif yüklü metal iyonları serbest bağlayıcı sitelere bağlanırlar. Böylece pH'ın artmasıyla birlikte metal adsorplama kapasitesi de artmıştır ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5,0 değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle, *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun pH değeri 5,0 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, farklı pH değerlerinde biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi yaklaşık 40 dakika olarak belirlenmiştir. Bu süre pH değişiminden etkilenmemiştir.

5.1.3. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi

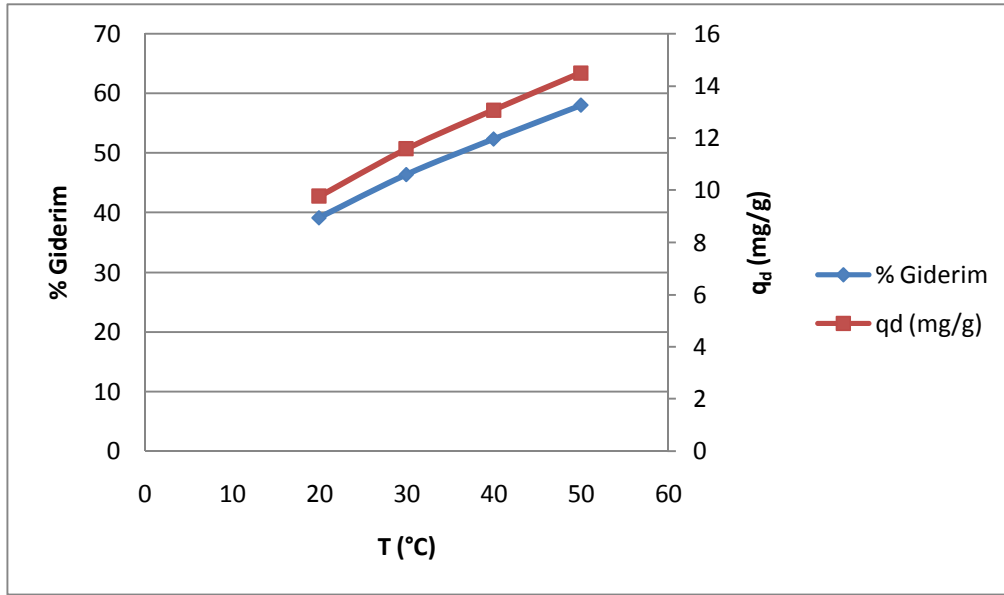
Biyosorpsiyonu etkileyen ikinci parametre ortam sıcaklığıdır. Literatürde, pek çok mikroorganizma ile yapılan çalışmalar sıcaklığın metal biyosorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir [3].

Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyona etkisini görmek ve en uygun sıcaklık değerini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde 20, 30, 40 ve 50 °C değerleri denenmiştir. Diğer parametreler, literatürden bakılarak ortalama değerler alınmıştır. EK-5'te verilen veriler yardımıyla çizilen, farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 75 ppm başlangıç Cu(II) iyonu derişimi, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.



Şekil 5.5. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri (pH = 5,0; C_0 = 75 ppm; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Farklı sıcaklık değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her sıcaklık değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

Deneyler sonunda, maya üzerine % giderim ve metal kazanımı (q) değerleri incelendiğinde, ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte, biyokütle tarafından adsorplanan Cu(II) iyonu miktarının da arttığı ve en yüksek değerlerin 50 °C’de elde edildiği görülmüştür. Yani, bu proses endotermiktir. Bu sebeple, *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun ortam sıcaklığı 50 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 50 °C’den sonra arttırılmaya devam edilirse, biyokütlenin metal adsorplama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Ancak, bu çalışmanın en önemli amaçlarından biri de ileride endüstriyel ölçekte de kullanılabilecek, uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntem geliştirmek olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır [3]. Endüstriyel açıdan düşünüldüğünde, işletme giderlerinin artmasını önlemek amacıyla, sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Bu deneyden çıkarılan diğer bir sonuç ise, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresinin

sıcaklık değişiminden etkilenmemesi ve bütün sıcaklıklarda yaklaşık 40 dakikada biyosorpsiyonun tamamlanmasıdır.

Ayrıca, bu iki deney birlikte düşünüldüğünde, ortam pH'sının metal biyosorpsiyonunda sıcaklıktan daha önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir. Sıcaklıktaki 10 °C'lik artış (20 °C'den 30 °C'ye artış) adsorptif kapasitede % 18,53'lük artışa sebep olurken, pH'daki 1 birim artış (3'ten 4'e artış) ise, adsorptif kapasitede % 79,4'lük artışa sebep olmaktadır.

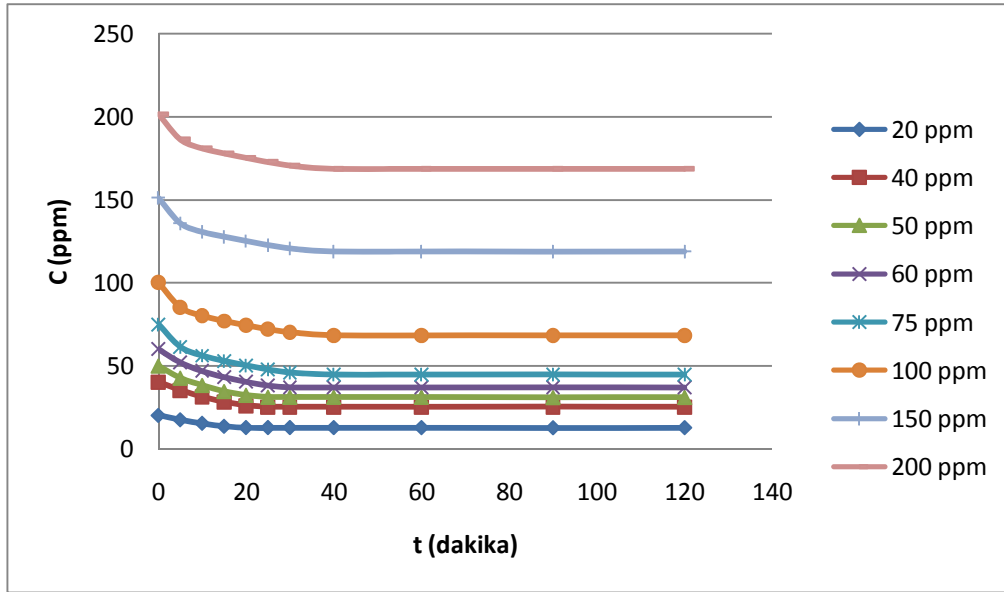
5.1.4. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi

Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin biyosorpsiyona etkisini görmek ve en uygun başlangıç metal iyonu derişimi değerini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde 20, 40, 50, 60, 75, 100, 150 ve 200 ppm değerleri denenmiştir. Adsorpsiyon denge izotermlerinin oluşturulması ve biyosorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için, bu deneyler dört farklı sıcaklıkta (20, 30, 40 ve 50 °C) gerçekleştirilmiştir.

20 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 20 °C sıcaklık, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

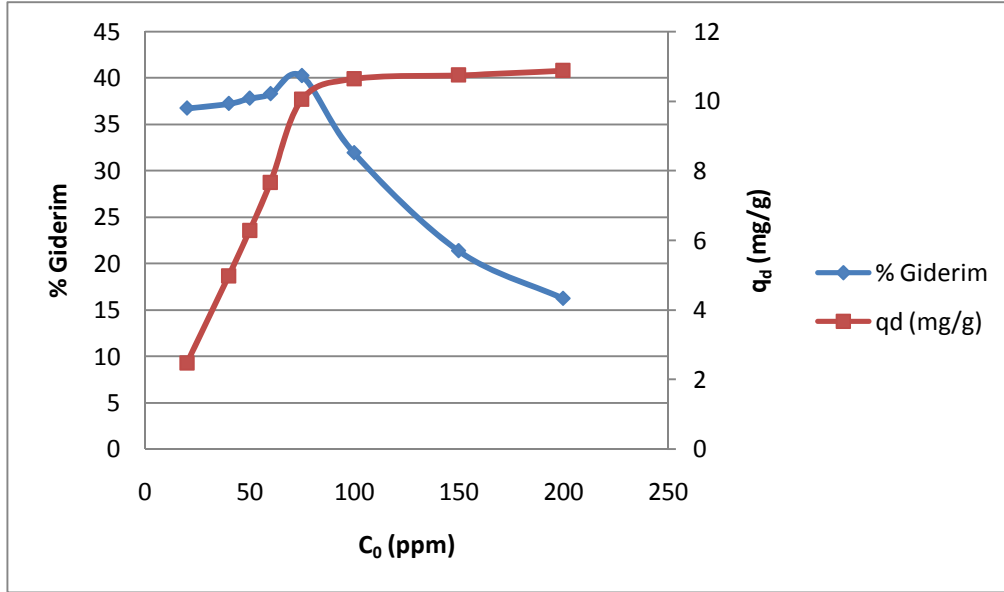
EK-6’da verilen veriler yardımıyla çizilen, 20 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değişimleri Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 20 °C; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değeri hesaplanmıştır. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 5.8’de verilmiştir.

30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda incelenen farklı başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin biyosorpsiyona etkisi sonuçları, sırasıyla EK-7 – EK-9’da verilmiştir.



Şekil 5.8. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

Deney sonuçları incelendiğinde, incelenen her dört sıcaklık için de, derişim 20 ppm’den 75 ppm’e arttırıldığında, biyokütle üzerine metal kazanımı ve metal giderim etkinliği hızlı bir şekilde arttırılmıştır. Ancak derişim 75 ppm’den 200 ppm’e arttırıldığında ise, biyokütle üzerine metal kazanımı hemen hemen hiç değişmemiştir. Yani biyokütle üzerinde adsorpsiyon doygunluğa ulaşmıştır. Bu sonuca göre, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm olarak belirlenmiştir. Buna göre, ortamdaki biyokütle miktarı sabit tutulup metal derişimi arttırıldığında, yani metal/biyosorbent oranı arttırıldığında, metal iyonları ile biyokütle arasındaki etkileşme olasılığı daha fazladır. Farklı başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimleri için biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri karşılaştırıldığında, 20 ppm başlangıç derişimi için biyosorpsiyon yaklaşık 20 dakikada dengeye gelirken, derişim artırılarak 75 ppm’e çıkarıldığında dengeye gelme süresi de artarak 40 dakikaya çıkmıştır. Yani, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi arttıkça, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi de uzamıştır.

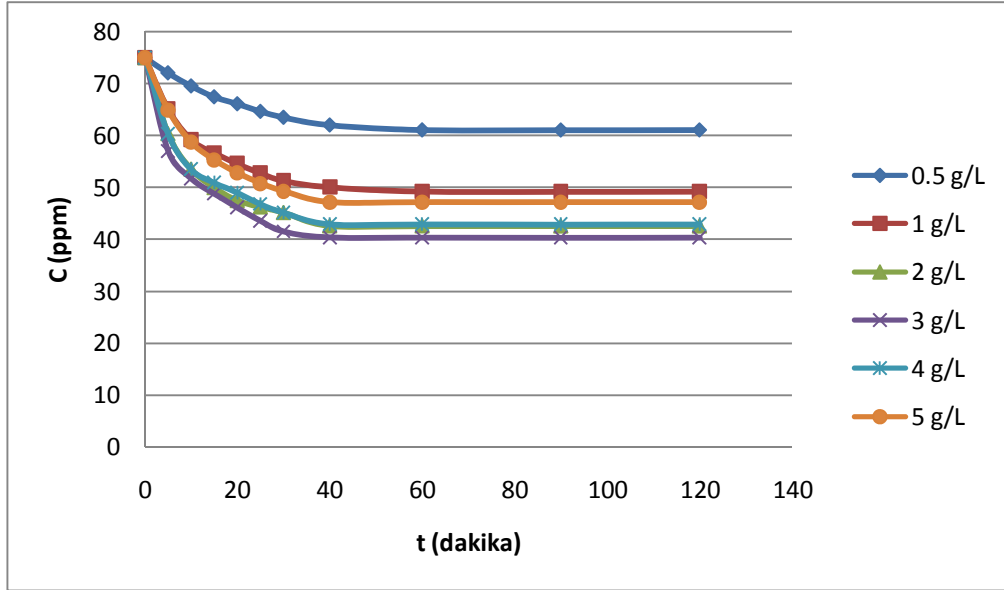
5.1.5. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) biyosorpsiyonunda biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisini görmek ve en uygun biyokütle derişimi değerini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ve 5,0 g/L değerleri denenmiştir. Bu deney en uygun çalışma sıcaklığı olarak belirlenen 30 °C’de ve biyokütle üzerine en yüksek metal kazanım değerinin elde edildiği 50 °C’de gerçekleştirilmiştir.

30 °C’de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

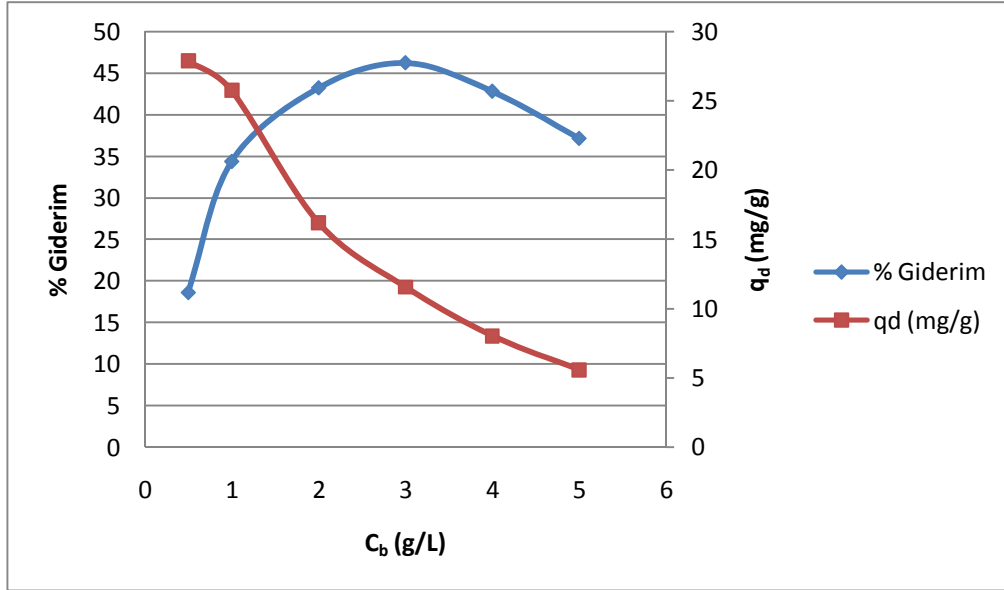
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 30 °C sıcaklık, 75 ppm başlangıç Cu(II) iyonu derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

EK-10’da verilen veriler yardımıyla çizilen, 30 °C sıcaklık değerinde farklı biyokütle derişimlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağılı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 30 °C; $C_0 = 75$ ppm; Karıştırma hızı = 140 rpm)

30 °C’de farklı biyokütle derişimi değeri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her biyokütle derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı ($q - \text{mg/g}$) değeri hesaplanmıştır. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değeri için % giderim ve metal kazanım grafikleri Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

50 °C sıcaklıkta incelenen farklı biyokütle derişiminin biyosorpsiyona etkisi sonuçları, EK-11’de verilmiştir.

Her iki sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonunda, biyokütle derişimi 0,5 g/L’den 3 g/L’ye arttırıldığında, metal giderim etkinliği ve biyokütle üzerine biyosorplanan derişim miktarları artmıştır. Ancak, biyokütle derişimi 3 g/L’den 5 g/L’ye arttırıldığında ise metal giderim etkinliği ve biyokütle üzerine biyosorplanan derişim miktarları azalmıştır. Bu nedenle, *S. cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun biyokütle derişimi 3 g/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca biyokütle derişimi 0,5 g/L’den 5 g/L’ye arttırıldığında, biyokütle üzerine metal kazanımı azalmıştır. Yani adsorbent miktarı arttıkça adsorbent yüzey alanı ve kullanılabilir adsorpsiyon siteleri artmıştır. Ancak, biyokütle üzerine metal kazanım değerleri, artan adsorbent miktarıyla azalmıştır. Bu karakteristiği açıklayan birincil neden, artan adsorbent miktarıyla beraber adsorpsiyon için kullanılabilen adsorpsiyon sitelerinin sayısının artmasıyla, bu sitelerin adsorpsiyon sırasında doymamış kalmasıdır. Ayrıca, yüksek biyokütle derişimlerinde, etkin yüzey alanını azaltan biyosorbent agregatlarının oluşumu da bu sonuca etki etmiş olabilir. Son olarak, farklı başlangıç biyokütle derişimleri için biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri karşılaştırıldığında; 0,5 g

biyokütle derişimi için biyosorpsiyon yaklaşık 60 dakikada dengeye gelirken, biyokütle derişimi arttırılarak 5 g/L'ye çıkarıldığında dengeye gelme süresi azalarak 40 dakikaya inmiştir. Yani, biyokütle derişimi arttıkça, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi azalmıştır.

Sonuçta, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Cu(II) biyosorpsiyonuna etki eden dört parametre (pH, sıcaklık, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi ve biyokütle derişimi) incelenerek en uygun ortam koşulları; pH 5,0, sıcaklık 30 °C, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm ve biyokütle derişimi 3 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği yaklaşık %46 ve biyokütle üzerine metal kazanım değeri ise 11,6 mg/g olarak bulunmuştur.

5.1.6. Cu(II) biyosorpsiyonu için belirlenen en uygun ortam koşullarında elde edilen giderim değerleri için veri analizi

Yapılan deneyler sonunda *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu (II) biyosorpsiyonu için en uygun koşullar; pH = 5,0; T = 30 °C; 75 ppm başlangıç Cu (II) iyonu derişimi ve 3g/L biyokütle derişimi olarak belirlenmiştir. Yapılan deneylerde farklı aşamalarda bu koşullar birkaç kez denenmiştir. En uygun koşullarda elde edilen bu verilerin veri analizleri yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Belirlenen en uygun koşullarda tekrarlanan Cu(II) biyosorpsiyon deneyleri ve elde edilen metal kazanım değerleri

Deney no	% Giderim	Metal Kazanımı (q) (mg/g)
1	46,26	11,60
2	46,35	11,58
3	46,18	11,56
4	46,23	11,55
5	46,26	11,58
6	46,40	11,61
7	46,37	11,61

Elde edilen q değerleri için veri analizi yapılırsa;

$$X_{\text{ort}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (5.3)$$

$$X_{\text{ort}} = \frac{(11,60 + 11,58 + 11,56 + 11,55 + 11,58 + 11,61 + 11,61)}{7}$$

$$X_{\text{ort}} = 11,58$$

s : Standart Sapma

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X_{ort})^2}{N - 1}} \quad (5.4)$$

$$s = 0,0233$$

s^2 : Varyans

$$s^2 = 5,4289 \times 10^{-4}$$

VK : Varyasyon Katsayısı

$$VK = (s / X_{ort}) \times 100\% \quad (5.5)$$

$$VK = \frac{0,0233}{11,58} \times 100\%$$

$$VK = 0,2012$$

Güven Sınırı;

$$\text{Serbestlik Derecesi} = 7 - 1 = 6$$

$$\text{Serbestlik Derecesi} = 6 \text{ için } \% 95 \text{ güven aralığında } t = 2,45 [72]$$

$$\text{Güven Sınırı} = X_{ort} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (5.6)$$

$$GS = 11,58 \pm \frac{(2,45) \times (0,0233)}{\sqrt{7}}$$

$$GS = 11,58 \pm 0,0216$$

$$\% \text{ Hata} = \left| \frac{(X_i - X_{ort})}{X_{ort}} \right| \times 100\% \quad (5.7)$$

Bu eşitliğe göre her bir q değeri için ortalamadan sapma (% hata) hesaplanabilir.

Çizelge 5.3. Belirlenen en uygun koşullarda bulunan metal kazanımı değerleri için % hatalar

Deney No	Metal Kazanımı (q) (mg/g)	% Hata
1	11,60	0,17
2	11,58	0
3	11,56	0,17
4	11,55	0,26
5	11,58	0
6	11,61	0,26
7	11,61	0,26

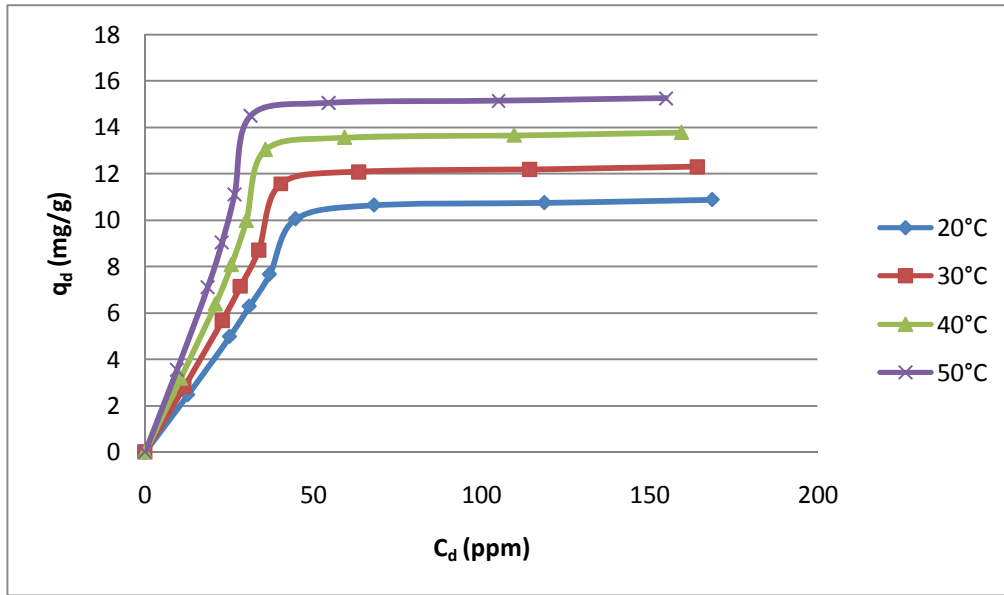
Bu yedi deney için biyokütle üzerine metal kazanım değerlerinden hesaplanan ortalama metal kazanım değerine göre her bir deney için % hatalar hesaplanmıştır. Buna göre, hiçbir deney için % hata değeri %1'i geçmemektedir. Bu da elde edilen sonuçların güvenilirliğini göstermesi açısından önemlidir.

5.1.7. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması

20, 30, 40 ve 50 °C’de yapılan, en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi deneylerinin sonuçları kullanılarak denge eğrileri oluşturulmuştur.

Adsorpsiyon izotermi

20, 30, 40 ve 50 °C’de yapılan, en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi deneylerinin sonuçları kullanılarak adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Bunun için, EK-12’de verilen veriler yardımıyla, çözeltinin denge derişimine karşı biyokütlenin dengedeki metal kazanım değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.11).

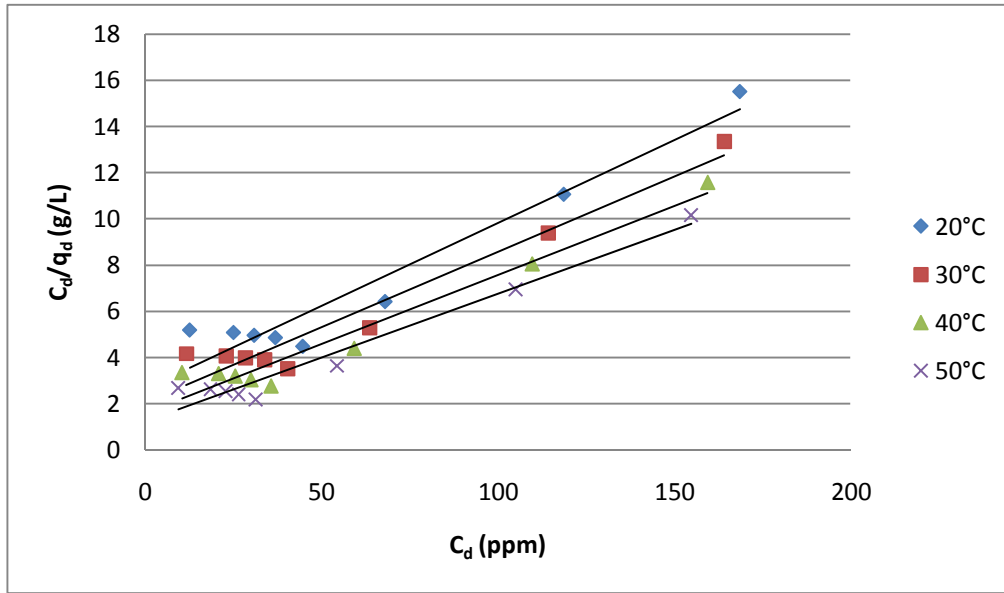


Şekil 5.11. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) adsorpsiyon izotermi

Langmuir modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de farklı başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimleriyle gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izotermelerine uygulanmıştır.

20, 30, 40 ve 50 °C’de Langmuir izotermelerini çizebilmek için, EK-13’te verilen veriler yardımıyla, çözeltinin denge derişimine karşı C_d/q_d değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.12). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.4’te, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.5’te verilmiştir.



Şekil 5.12. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Langmuir izotermeleri

Çizelge 5.4. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	a	b	q _s (mg/g)	R ²
20	0,38	0,0272	13,95	0,937
30	0,49	0,0320	15,34	0,945
40	0,64	0,0381	16,72	0,953
50	0,83	0,0459	18,05	0,961

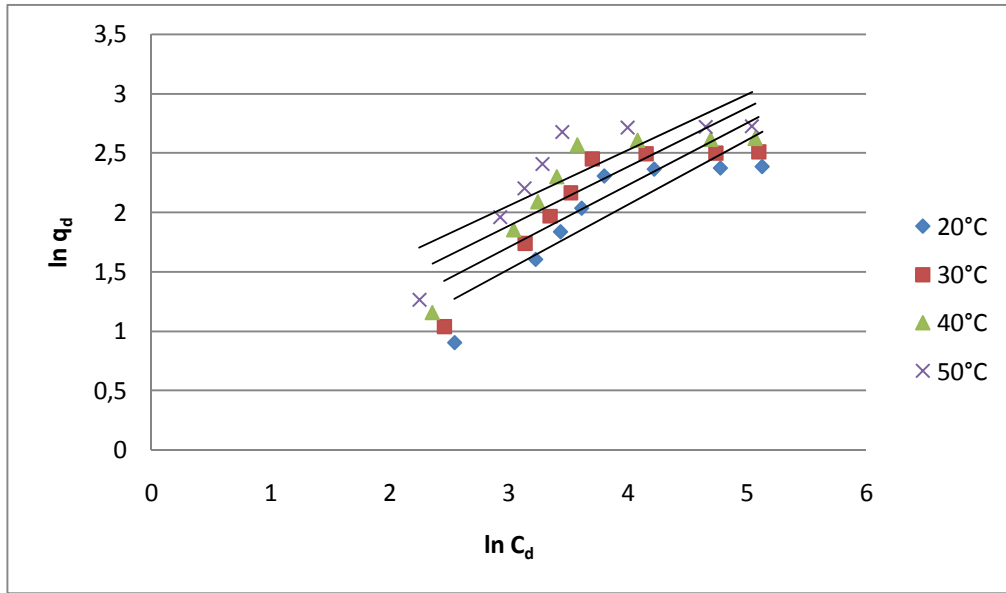
Deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0,93$). Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir. Bu dört farklı sıcaklık değeri için Langmuir izotermelerinden elde edilen q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_d değerlerinden her zaman büyük çıkmıştır. Bu da, mikroorganizma yüzeyinin metal iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını gösterir.

Çizelge 5.5. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	12,75	2,47	3,59	31,28
40	25,18	4,98	5,67	12,18
50	31,02	6,28	6,38	1,57
60	37,05	7,66	7,00	9,46
75	44,80	10,05	7,66	31,24
100	68,14	10,65	9,06	17,56
150	118,78	10,75	10,65	0,95
200	168,70	10,88	11,45	4,98
30°C				
20	11,68	2,81	4,17	35,52
40	23,02	5,67	6,50	12,73
50	28,41	7,15	7,30	2,09
60	33,82	8,71	7,97	9,29
75	40,43	11,56	8,65	33,74
100	63,60	12,08	10,28	17,51
150	114,34	12,18	12,04	1,15
200	164,21	12,30	12,88	4,52
40°C				
20	10,58	3,18	4,81	33,91
40	20,96	6,38	7,43	14,15
50	25,68	8,08	8,27	2,37
60	30,13	9,98	8,94	11,64
75	35,83	13,04	9,66	35,07
100	59,37	13,56	11,60	16,92
150	109,77	13,66	13,50	1,21
200	159,47	13,78	14,36	4,04
50°C				
20	9,48	3,54	5,47	35,35
40	18,66	7,11	8,33	14,63
50	22,90	9,03	9,25	2,39
60	26,64	11,11	9,93	11,88
75	31,46	14,50	10,66	36,02
100	54,56	15,05	12,90	16,67
150	105,14	15,14	14,95	1,27
200	154,91	15,25	15,82	3,63

Freundlich modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de Freundlich izotermelerini çizebilmek için, EK-14’te verilen veriler yardımıyla, $\ln C_d$ ’ye karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.13). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.6’da, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.13. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Freundlich izotermi

Çizelge 5.6. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

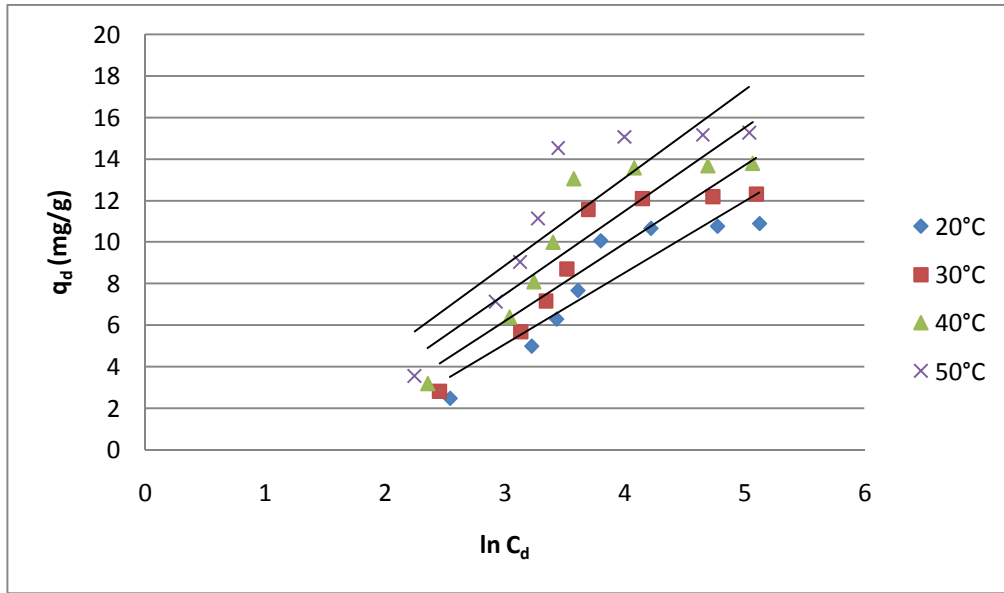
T (°C)	K_f	n	R^2
20	0,89	1,84	0,773
30	1,15	1,92	0,752
40	1,49	2,02	0,728
50	1,91	2,13	0,705

Çizelge 5.7. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	12,75	2,47	3,56	30,72
40	25,18	4,98	5,16	3,52
50	31,02	6,28	5,78	8,67
60	37,05	7,66	6,37	20,33
75	44,80	10,05	7,06	42,35
100	68,14	10,65	8,87	20,00
150	118,78	10,75	12,01	10,48
200	168,70	10,88	14,54	25,16
30°C				
20	11,68	2,81	4,14	32,12
40	23,02	5,67	5,91	3,92
50	28,41	7,15	6,59	8,45
60	33,82	8,71	7,22	20,64
75	40,43	11,56	7,92	45,96
100	63,60	12,08	10,04	20,38
150	114,34	12,18	13,63	10,62
200	164,21	12,30	16,46	25,28
40°C				
20	10,58	3,18	4,80	33,81
40	20,96	6,38	6,74	5,34
50	25,68	8,08	7,45	8,41
60	30,13	9,98	8,07	23,75
75	35,83	13,04	8,79	48,38
100	59,37	13,56	11,29	20,11
150	109,77	13,66	15,31	10,79
200	159,47	13,78	18,43	25,22
50°C				
20	9,48	3,54	5,49	35,55
40	18,66	7,11	7,54	5,74
50	22,90	9,03	8,30	8,76
60	26,64	11,11	8,91	24,65
75	31,46	14,50	9,63	50,55
100	54,56	15,05	12,47	20,63
150	105,14	15,14	16,97	10,78
200	154,91	15,25	20,35	25,07

Temkin modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de Temkin izotermelerini çizebilmek için, EK-15’te verilen veriler yardımıyla, $\ln C_d$ ’ye karşı q_d değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.14). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.8’de, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.14. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Temkin izotermeleri

Çizelge 5.8. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

T (°C)	A_T	b_T	R^2
20	0,22	709,58	0,836
30	0,26	673,65	0,814
40	0,32	650,25	0,792
50	0,41	637,06	0,772

Çizelge 5.9. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	12,75	2,47	3,51	29,63
40	25,18	4,98	5,84	14,83
50	31,02	6,28	6,56	4,26
60	37,05	7,66	7,17	6,84
75	44,80	10,05	7,82	28,49
100	68,14	10,65	9,26	14,95
150	118,78	10,75	11,17	3,77
200	168,70	10,88	12,38	12,09
30°C				
20	11,68	2,81	4,15	32,23
40	23,02	5,67	6,69	15,19
50	28,41	7,15	7,48	4,41
60	33,82	8,71	8,13	7,11
75	40,43	11,56	8,80	31,45
100	63,60	12,08	10,49	15,14
150	114,34	12,18	12,69	3,99
200	164,21	12,30	14,04	12,40
40°C				
20	10,58	3,18	4,89	35,09
40	20,96	6,38	7,63	16,44
50	25,68	8,08	8,44	4,36
60	30,13	9,98	9,08	9,86
75	35,83	13,04	9,78	33,36
100	59,37	13,56	11,80	14,92
150	109,77	13,66	14,26	4,21
200	159,47	13,78	15,76	12,54
50°C				
20	9,48	3,54	5,68	37,70
40	18,66	7,11	8,53	16,71
50	22,90	9,03	9,40	3,93
60	26,64	11,11	10,03	10,69
75	31,46	14,50	10,74	35,10
100	54,56	15,05	13,06	15,23
150	105,14	15,14	15,82	4,32
200	154,91	15,25	17,46	12,65

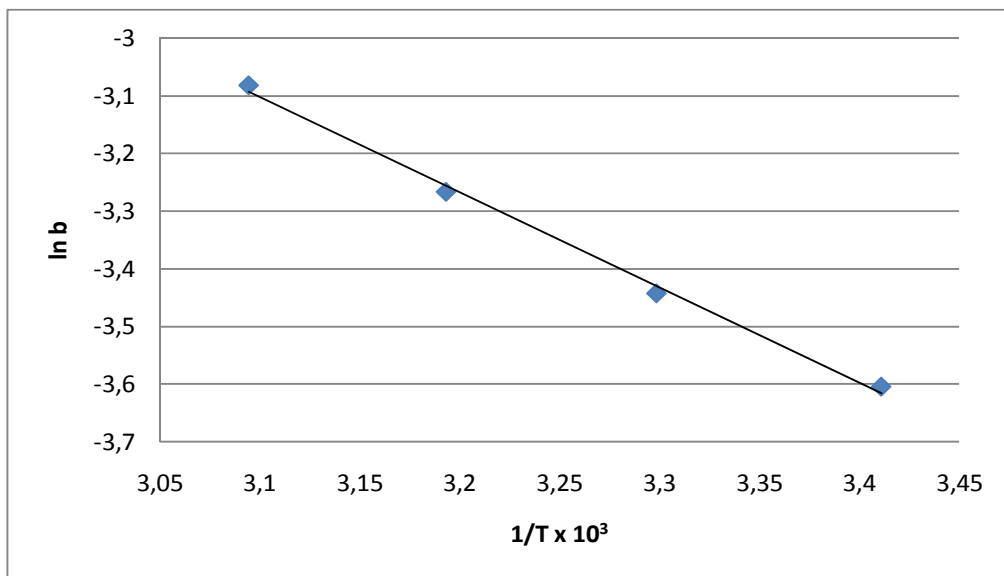
5.1.8. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısının belirlenmesi

Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri ve denge sabitleri kullanılarak iki farklı yöntem ile hesaplanmıştır. Langmuir modelinden elde edilen b sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilip doğrusallaştırılırsa Eş. 5.9 elde edilir. Bu eşitlikten ΔH biyosorpsiyon ısısı hesaplanır.

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5.8)$$

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.9)$$

Burada; b_0 sabit, ΔH biyosorpsiyon ısısı (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-16'da verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ 'e karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-\Delta H/R$)'yi, kayma ise $\ln b_0$ 'ı verir (Şekil 5.15). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,997'dir.



Şekil 5.15. Cu(II) iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı $3,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$, b_0 sabiti ise 7,52 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca biyosorpsiyon ısısı, denge sabitleri kullanılarak da belirlenebilir. Görünür denge sabiti (K_c') şöyle ifade edilebilir:

$$K_c' = \frac{C_{ad,eq}}{C_{eq}} \quad (5.10)$$

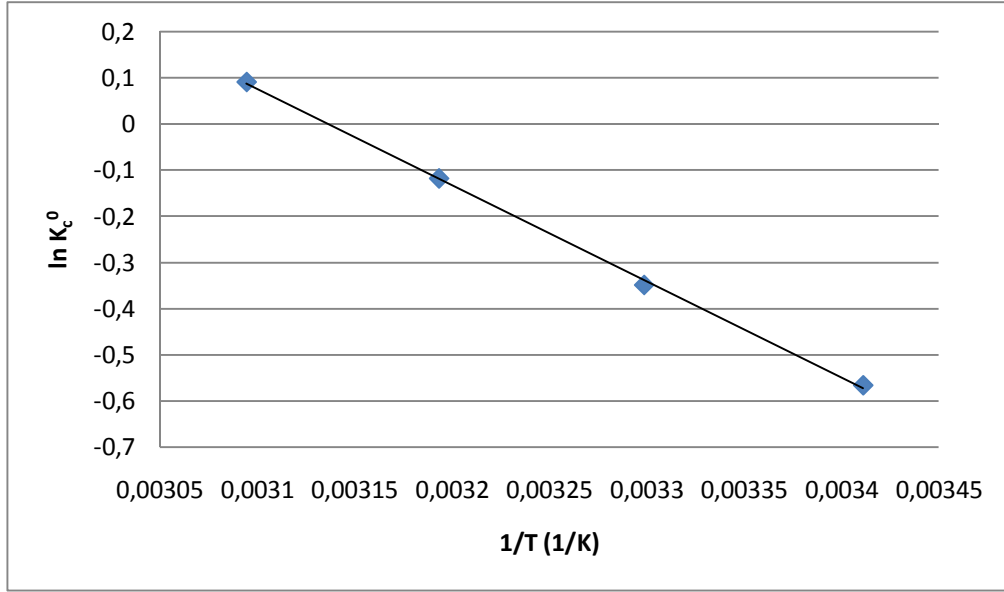
Burada; $C_{ad,eq}$ dengede adsorbent üzerindeki metal iyonu derişimidir. Farklı başlangıç metal iyonu derişimleri için hesaplanan K_c' değerlerinin 0 noktasına ekstrapolasyonu yapılır ve K_c^0 değeri bulunur. Bunun için MATLAB programı kullanılmıştır. Hesaplanan K_c^0 değerleri şu eşitliklerde kullanılarak biyosorpsiyon ısısı ve serbest enerji değişimi belirlenir.

$$\Delta G = -RT \ln K_c^0 \quad (5.11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.12)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.13)$$

EK-17'de verilen veriler yardımıyla, $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c^0$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-\Delta H/R)$ 'yi, kayma ise $(\Delta S/R)$ 'yi verir (Şekil 5.16). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,999'dur.



Şekil 5.16. Cu(II) iyonu için denge sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, 25 °C’de biyosorpsiyon ısısı (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) sırasıyla, 3,32 kcal.mol⁻¹ ve 0,01 kcal.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak hesaplanan K_c^0 ve serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda denge sabitlerinden hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	K_c^0	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kcal.mol ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
20	0,57			0,33
25	0,62	3,32	0,01	0,28
30	0,71			0,21
40	0,89			0,07
50	1,10			-0,06

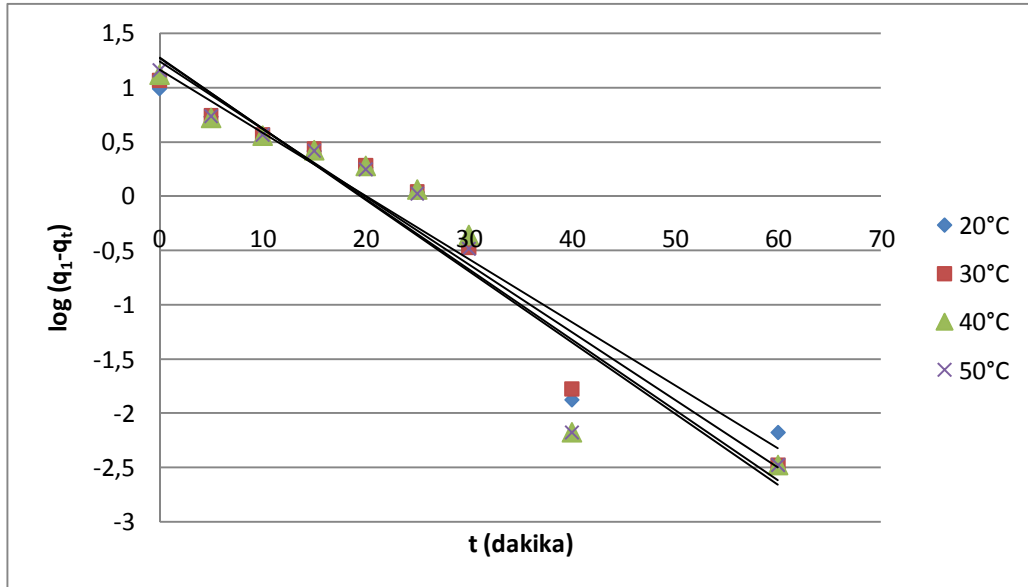
Her iki yöntem ile hesaplanan biyosorpsiyon ısısı değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuca göre *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine Cu(II) biyosorpsiyonu endotermiktir. Bu sonuç, daha önce yapılan sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi deneyinden elde edilen sonuç ile uyum sağlamaktadır. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol'den büyük değildir ve kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcal/mol arasındadır. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 3,30 kcal/mol olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir. Ayrıca, entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri de 25 °C'de sırasıyla, 0,01 ve 0,28 kcal/mol olarak bulunmuştur. Entropi değişiminin pozitif değeri katı – çözelti ara yüzeyinde artan düzensizliği göstermektedir. Sıcaklığa karşı serbest enerji değişimi değerlerinin değişimini incelenecek olursa, 50 °C'den yüksek sıcaklıklarda, biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğu görülür.

5.1.9. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

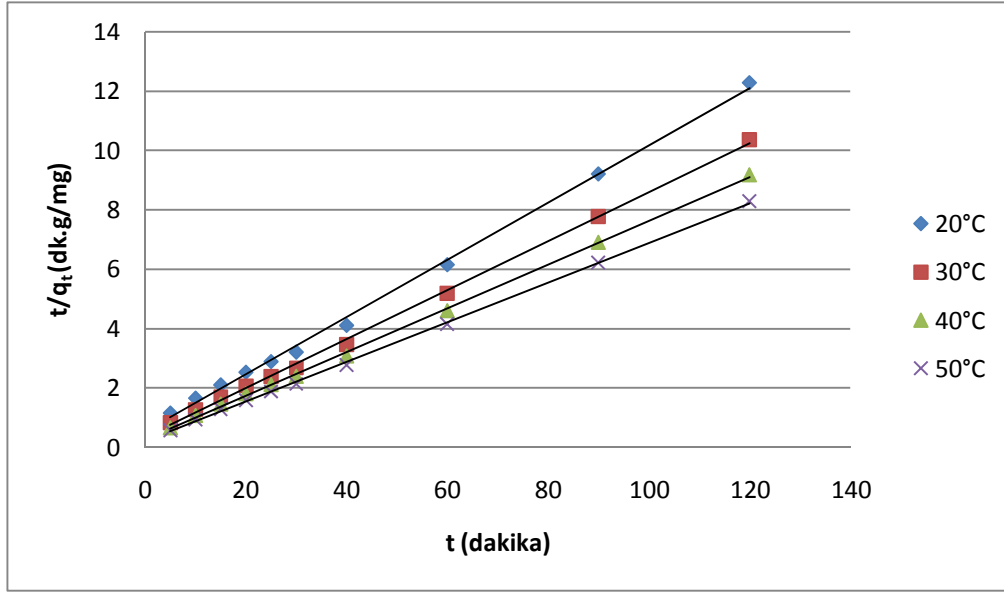
Saccharomyces cerevisiae ile Cu(II) iyonu biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik modeli, ikinci derecemsi kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi

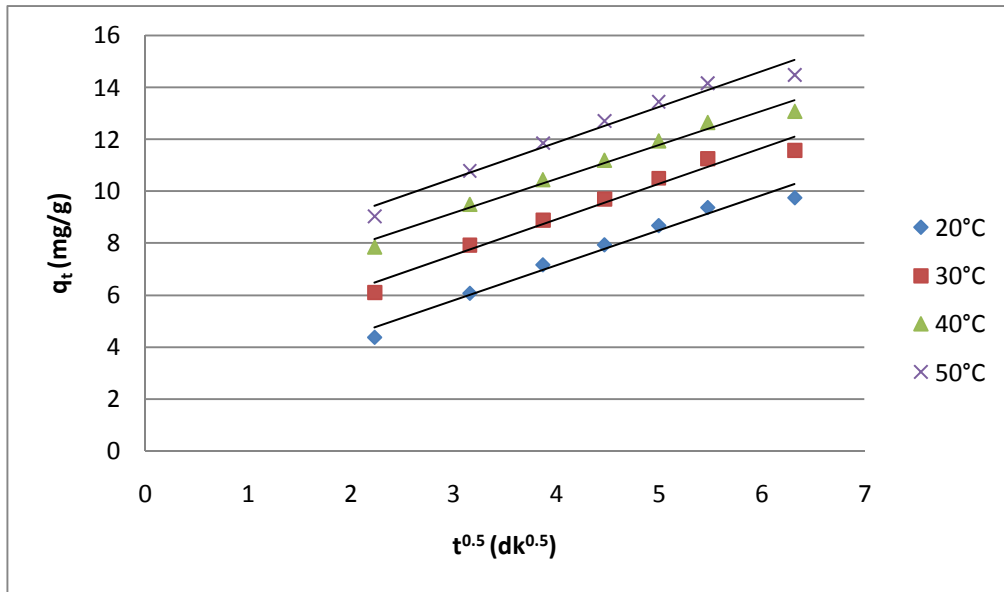
20, 30, 40 ve 50 °C’de, 75 ppm başlangıç Cu(II) iyonu derişimi ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, birinci derecemsi kinetik modeli (Şekil 5.17), ikinci derecemsi kinetik modeli (Şekil 5.18) ve partikül içi difüzyon (Şekil 5.19) modeline uygulanmıştır. Bu modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_d değerleri ise Çizelge 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.17. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.18. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde ikinci derecemsi kinetik modeli



Şekil 5.19. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 5.11. Cu(II) iyonu için farklı sıcaklık değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

T	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		q _{d,exp}
	R ₁ ²	k ₁	q ₁	R ₂ ²	k ₂	q ₂	h	R _i ²	k _i	
20	0,922	0,1338	14,49	0,998	0,0181	10,36	1,73	0,973	1,353	9,77
30	0,948	0,1435	17,43	0,999	0,0198	12,12	2,66	0,972	1,3771	11,58
40	0,907	0,1490	18,45	0,999	0,0217	13,55	3,71	0,980	1,3059	13,07
50	0,919	0,1509	18,72	0,999	0,0227	14,97	4,76	0,970	1,373	14,49

T (°C); q₁, q₂ (mg/g); k₁ (L/dk); k₂ (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Çizelge 5.11’den görüldüğü gibi, deneysel veriler ikinci derecemsi kinetik modeli ile çok iyi bir uyum sağlamışlardır ($R^2 > 0,99$) ve ikinci derecemsi kinetik modelinden hesaplanan q₂ değerleri deneysel q_d değerleriyle çok yakın bulunmuştur. Buna göre, biyokütle üzerine bakır iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğu söylenebilir. Ayrıca, dengeye gelme anına kadar partikül içi difüzyonun da biyosorpsiyon üzerinde etkisi vardır ($R^2 > 0,97$). Ortam sıcaklığının Cu(II) biyosorpsiyonu üzerine etkisi deneyinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, partikül içi difüzyon eğrilerinin eğimlerinden elde edilen k_i değerleri 1,353 ile 1,373 mg.g⁻¹.dk^{-1/2} arasında değişmektedir. Buradan da görüldüğü gibi difüzyon hızı yüksektir ve böylelikle partikül içi difüzyon mekanizmasının katkısı sınırlıdır. Yine aynı deneyden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sıcaklık 20 °C’den 50 °C’ye arttırıldığında, ikinci derecemsi kinetik model sabiti (k₂ değeri) 0,0181’den 0,0227 g/mg.dk’ye artmıştır. Bu da *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine Cu(II) biyosorpsiyonunun hız kontrollü olduğunu göstermektedir.

Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşullarını belirlemek amacıyla yapılan diğer deneyler için belirlenen hız sabitleri ve hesaplanan q değerleri EK-18’de verilmiştir.

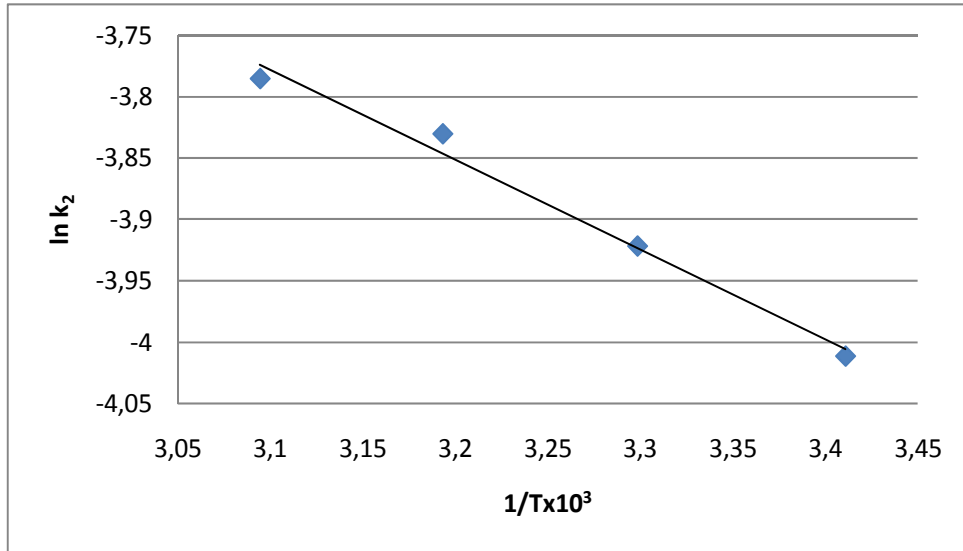
5.1.10. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

İkinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Elde edilen bu hız sabitleri kullanılarak Arrhenius tipi bir eşitlikle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.14)$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (5.15)$$

Burada; k_0 sabit ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), E aktivasyon enerjisi (kcal.mol^{-1}), R gaz sabiti ($1,987 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve T sıcaklık (K) tır. EK-19’da verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ ’e karşı $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-E/R$)’yi, kayma ise $\ln k_0$ ’ı verir (Şekil 5.20). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,986’dır.



Şekil 5.20. Cu(II) iyonu için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak, aktivasyon enerjisi $1,4557 \text{ kcal.mol}^{-1}$, k_0 sabiti ise $0,22 \text{ g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol 'den büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi ise $5 - 100 \text{ kcal/mol}$ arasındadır. Bu çalışmada, aktivasyon enerjisi $1,4557 \text{ kcal/mol}$ olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmüştür.

Bu durumda k_2 yeniden oluşturulursa;

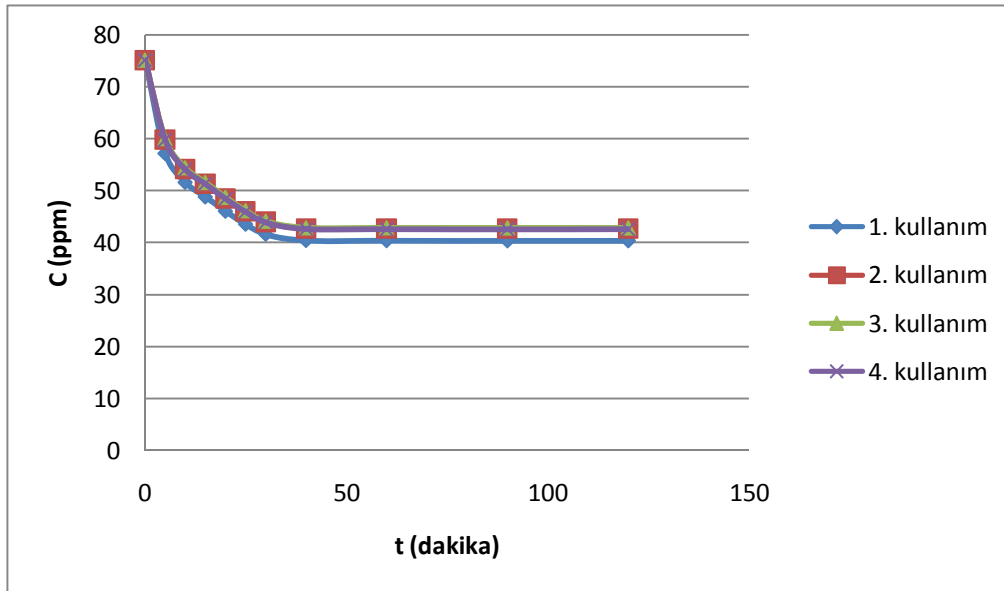
$$k_2 = 0,22 \exp\left(-\frac{1,4557}{RT}\right)$$

elde edilir.

5.1.11. Cu(II) iyonu biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Biyosorpsiyon deneyi sonunda elde edilen biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı da önemli bir problemidir. Böylelikle, proses ekonomisinin iyileştirilmesi düşünülmektedir.

Bu amaçla, Cu(II) iyonu biyosorpsiyonu için belirlenen en uygun ortam koşullarında ($\text{pH} = 5,0$, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 75\text{ ppm}$, $C_b = 3\text{ g/L}$) gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyi sonunda elde edilen Cu(II) yüklenmiş biyokütle, her seferinde $0,1\text{ M}$ EDTA çözeltisi ile yeniden kazanılmış ve arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Bu biyokütlenin arka arkaya dört kez kullanımı için zamana bağlı olarak derişim değışimi grafikleri, EK-20’de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.21).



Şekil 5.21. Cu(II) biyosorpsiyonu sonucu $0,1\text{ M}$ EDTA çözeltisi ile geri kazanılan biyokütlenin arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları ($\text{pH} = 5,0$; $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 75\text{ ppm}$; $C_b = 3\text{ g/L}$; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Biyokütlenin arka arkaya dört kez kullanımı için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlenin her kullanımı için % giderim ve metal kazanım ($q - \text{mg/g}$) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.12).

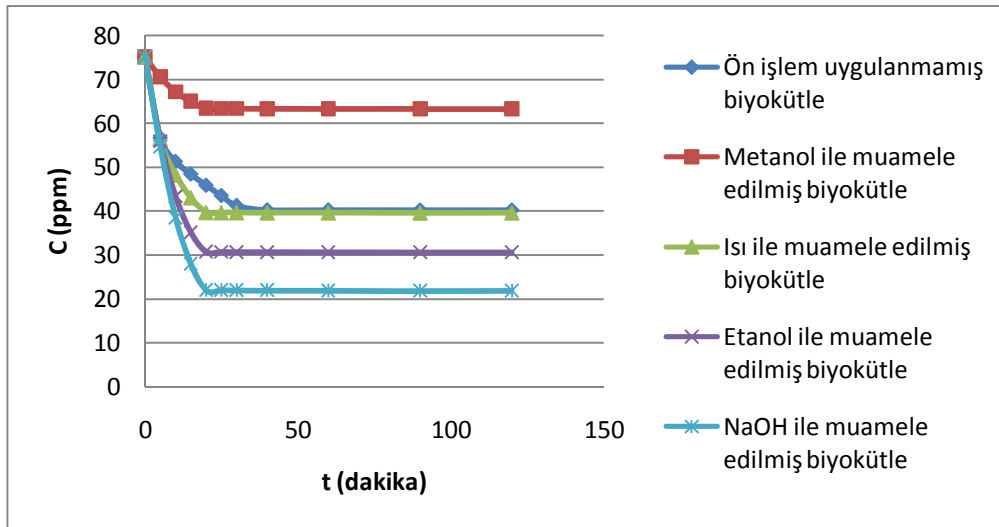
Çizelge 5.12. Cu(II) biyosorpsiyonu sonucu 0,1 M EDTA çözeltisi ile geri kazanılan biyokütlenin arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri

	q_e (mg/g)	% Giderim	Geri dönüşüm (%)
1. kullanım	11,58	46,26	93
2. kullanım	10,80	43,15	100
3. kullanım	10,76	43,01	100
4. kullanım	10,84	43,29	100

Sonuçta, ikinci kullanımından itibaren, biyokütlenin metal kazanım kapasitesi orijinal kapasitenin yaklaşık % 93'üne kadar düşmüş ve diğer kullanımlarda bu % 93'lük kapasite korunmuştur. Hücre yüzeyindeki bağlayıcı sitelere bağlanan Cu(II) iyonlarının EDTA ile yüksek verimde kolayca desorplanabilmesi Cu – EDTA kompleksinin şartlı oluşum sabitinin yüksek değeriyle ($K_f' = 2,24 \times 10^{12}$; pH = 5,0'te) açıklanabilir. Biyokütlenin metal kazanım kapasitesindeki yaklaşık % 7'lik düşüşün, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre, biyosorpsiyonda çok az etkili olan kimyasal adsorpsiyon nedeniyle hücre yüzeyinde birtakım aktif siteler oluşmakta ve bu siteler desorplanamamaktadır. Yüzeyde bulunan diğer bağlayıcı siteler ise fiziksel adsorpsiyonla metal bağladıkları için, EDTA ile kolayca desorplanabilmektedir. Böylece, EDTA çözeltisi Cu(II) iyonu yüklenmiş biyokütleden Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu için etkili bir kimyasal olarak bulunmuştur.

5.1.12. Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı

Çalışmanın bu bölümünde, biyokütle birtakım kimyasallarla muamele edilerek biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Böylece biyokütlenin Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla biyokütle; metanol, ısı, etanol ve NaOH ile ayrı ayrı muamele edilerek belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımından elde edilen sonuçlar, ön işlem uygulanmamış biyokütlenin kullanımından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu zamana bağlı olarak derişim değışimi grafikleri, EK-21’de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.22).



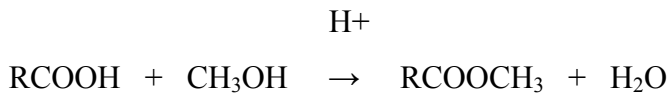
Şekil 5.22. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH = 5,0; T = 30 °C; C₀ = 75 ppm; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve metal kazanım ($q - \text{mg/g}$) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.13).

Çizelge 5.13. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri

	q_e (mg/g)	% Giderim
Ön işlem uygulanmamış biyokütle	11,61	46,40
Metanol ile muamele edilmiş biyokütle	3,95	15,80
Isı ile muamele edilmiş biyokütle	11,83	47,28
Etanol ile muamele edilmiş biyokütle	14,84	59,31
NaOH ile muamele edilmiş biyokütle	17,74	70,87

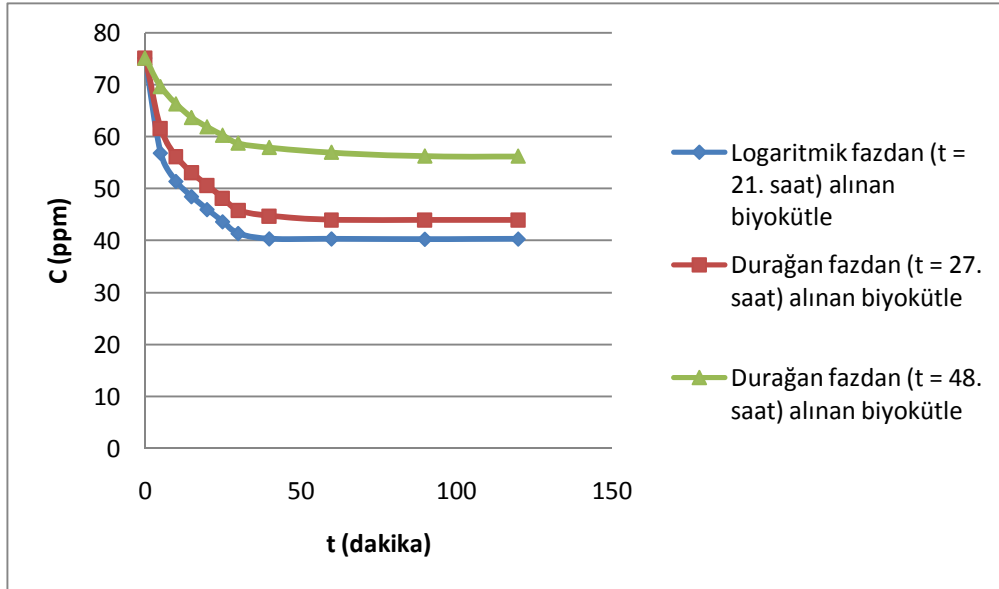
Elde edilen sonuçlara göre, metanol ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği yaklaşık % 46'dan %15,8'e düşmüştür. Biyokütlenin metanol ile modifiye edilmesi, hücrede bulunan karboksilik asitin esterleşmesine sebep olmuş ve bunun bir sonucu olarak karboksil gruplarının metal tutma kapasitesi önemli derecede düşmüştür [33].



Isı ile muamele edilen biyokütle hemen hemen orijinal giderim etkinliğini korurken (%47,3), etanol ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği % 59,3'e artmıştır. Bunun nedeni, etanolün biyokütle yüzeyini temizleyerek metal bağlayıcı sitelerin etkinliğini arttırması olarak düşünülmektedir. Bu yüzden, fermentasyon endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen mayanın doğrudan biyosorpsiyonda kullanımı da araştırılmaktadır [53, 59]. Ön işlemler sırasında kullanılan kimyasallar arasında en iyi sonuç NaOH ile yapılan ön işlem ile elde edilmiştir. NaOH ile muamele edilen biyokütlenin giderim etkinliği ise % 70,9'a yükselmiştir. Bu artışın nedeni ise, alkali uygulaması ile yüzeydeki negatif yükün arttırılmasıdır [3, 59]. Son olarak, farklı ön işlemler uygulanmış mayalar için biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri karşılaştırılırsa, ön işlem uygulanmamış mayanın 40 dakikada dengeye gelirken, farklı ön işlemler uygulanmış mayaların yaklaşık 20 dakikada dengeye geldiği görülmektedir. Yani, biyokütleyle ön işlem uygulanmasıyla, biyosorpsiyon daha erken dengeye gelmektedir.

5.1.13. Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı

Bu çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütleler, belirlenen en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanılmış ve biyokütle yaşının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazından alınan biyokütlelerin biyosorpsiyonda kullanımları sonucu zamana bağlı olarak derişim değışimi grafikleri, EK-22’de verilen veriler yardımıyla çizilmiştir (Şekil 5.23).



Şekil 5.23. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları (pH = 5,0; T = 30 °C; C₀ = 75 ppm; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin en uygun ortam koşullarında biyosorpsiyonda kullanımı sonucu elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak, biyokütlelerin % giderim ve metal kazanım ($q - \text{mg/g}$) değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.14. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımları sonucu elde edilen % giderim ve metal kazanım değerleri

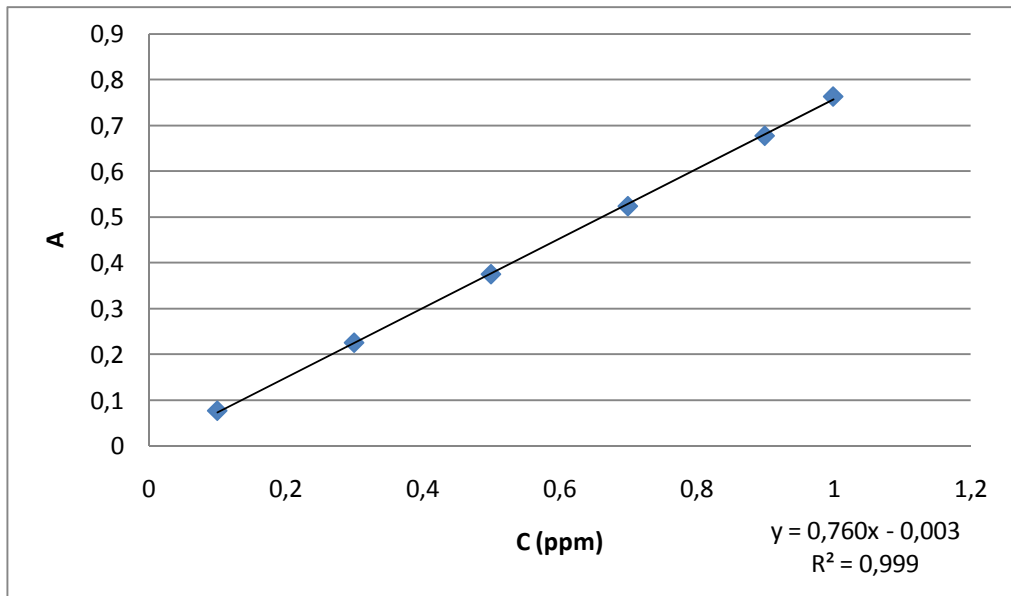
	q_e (mg/g)	% Giderim
Logaritmik fazdan (t = 21. saat) alınan biyokütle	11,61	46,37
Durağan fazdan (t = 27. saat) alınan biyokütle	10,39	41,49
Durağan fazdan (t = 48. saat) alınan biyokütle	6,30	25,16

Elde edilen sonuçlara göre, üreme eğrisinin 21. saatinden alınan mayanın metal giderim etkinliği yaklaşık %46 iken, 27. saatinden alınan mayanın metal giderim etkinliği yaklaşık %41,5 ve 48. saatinden alınan mayanın metal giderim etkinliği ise yaklaşık %25'tir. Durağan fazdan alınan biyokütlelerin metal giderim kapasitesindeki düşüşün nedeni biyokütle yaşına bağlı olarak hücre yapısının değişmesidir. Buna göre, biyokütle yaşı arttıkça hücre duvarının daha sıkı bir hal aldığı düşünülmektedir [3]. Ayrıca, farklı fazlardan alınan mayalar için biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri de incelenmiştir. Burada, logaritmik fazdan alınan biyokütle yaklaşık 40 dakikada dengeye gelirken, durağan fazdan alınan biyokütleler ancak 60 dakikada dengeye gelebilmiştir. Yani, biyokütlenin yaşı arttıkça dengeye gelme süresi de uzamaktadır.

5.2. *Saccharomyces cerevisiae* ile Cr(VI) Biyosorpsiyonu Sonuçları

5.2.1. Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiğini elde etmek amacıyla, 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 ve 1,0 ppm'lik standart Cr(VI) çözeltileri hazırlanarak 1,5 difenil karbazit ile renklendirilmiş ve UV'de 540 nm'de absorpsanları okunmuştur. Elde edilen veriler (EK-23) kullanılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır (Şekil 5.24).



Şekil 5.24. Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiği

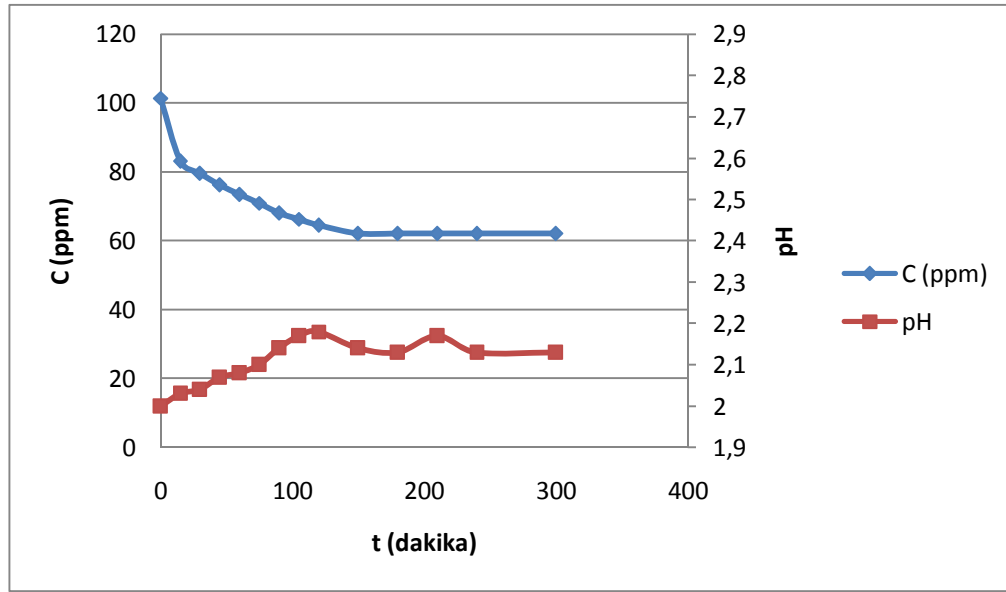
5.2.2. Cr(VI) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresinin belirlenmesi

Cr(VI) biyosorpsiyonu deneylerinde hataya neden olabilecek bir nokta, kullanılan mayanın yapısından çözeltiye geçebilecek Cr(VI) miktarıdır. Bu amaçla, ilk olarak, yapılacak biyosorpsiyon deneyleri esnasında, kullanılan mayanın çözeltiye kendi yapısından Cr(VI) iyonu verip vermediği incelenmiştir. 50 mL deionize suya 0,40 g maya (8 g/L maya) eklenerek yapılan deney sonunda, 30 °C’de 5 saat sonunda çözeltideki Cr(VI) iyonu derişimi ölçülemeyecek kadar küçük olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, yapılacak deneylerde mayanın yapısından gelebilecek Cr(VI) iyonu derişimi ihmal edilmiştir.

Daha sonra, Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi araştırılmıştır. Bu amaçla, literatürden Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları araştırılmış ve ortalama olarak belirlenen koşullarda bir deney yapılarak biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 20 °C sıcaklık, 100 ppm başlangıç Cr(VI) derişimi, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Bu koşullarda Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için dengeye gelme süresi yaklaşık 2,5 saat olarak belirlenmiştir. Ancak bundan sonra yapılacak biyosorpsiyon deneylerinde, dengeye gelme süresinin değişen ortam parametrelerinden etkilenebileceği göz önüne alınmış ve deney süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Sulu çözeltilerde krom pH’a bağlı olarak farklı formlarda bulunur. Düşük pH değerlerinde, çözeltide Cr(VI) iyonlarının baskın formları $[HCrO_4]^-$, $[Cr_2O_7]^{2-}$, $[Cr_4O_{13}]^{2-}$ ve $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ ’dir. Bu kromat türleri, biyosorbent yüzeyindeki aktif sitelere kolayca biyosorplanırlar. Daha düşük pH değerlerinde, sorbentin yüzeyi hidronyum iyonları tarafından sarılır ve bu da çok büyük çekici kuvvetler nedeniyle Cr(VI) iyonlarının biyosorbentteki bağlayıcı sitelerle etkileşimini artırır. Ancak pH arttıkça, hücrelerin toplam yüzey yükü negatif olur ve biyosorpsiyon azalır [30]. Literatürde yapılan birçok çalışma, Cr(VI) iyonlarının Cr(III) iyonu haline indirgenip

bu şekilde biyokütle yüzeyine biyosorplandığını göstermektedir. Bu nedenle, biyosorpsiyon esnasında pH değişimi çok önemlidir. Bu yüzden, Cr(VI) iyonu biyosorpsiyonu için dengeye gelme süresi belirlenirken, pH değişimi de incelenmiştir. Sonuçta, pH'ın, başlangıç değeri olan 2,00'den en fazla 2,18'e arttığı gözlenmiştir. Şekil 5.25'te, bu deney için EK-24'de verilen veriler yardımıyla çizilen zamana bağlı olarak pH ve çözelti derişimindeki değişim görülmektedir.



Şekil 5.25. 100 ppm Cr(VI) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim ve pH değişimi (pH = 2,0; T = 20 °C; C₀ = 100 ppm; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

Maya ile yapılan bu deneme biyosorpsiyon deneyi için % giderim ve metal kazanım (q) değerleri Bölüm 5.1.1'de verilen Eş. 5.1 ve 5.2 yardımıyla sırasıyla % 38,72 ve 4,91 mg/g olarak hesaplanmıştır.

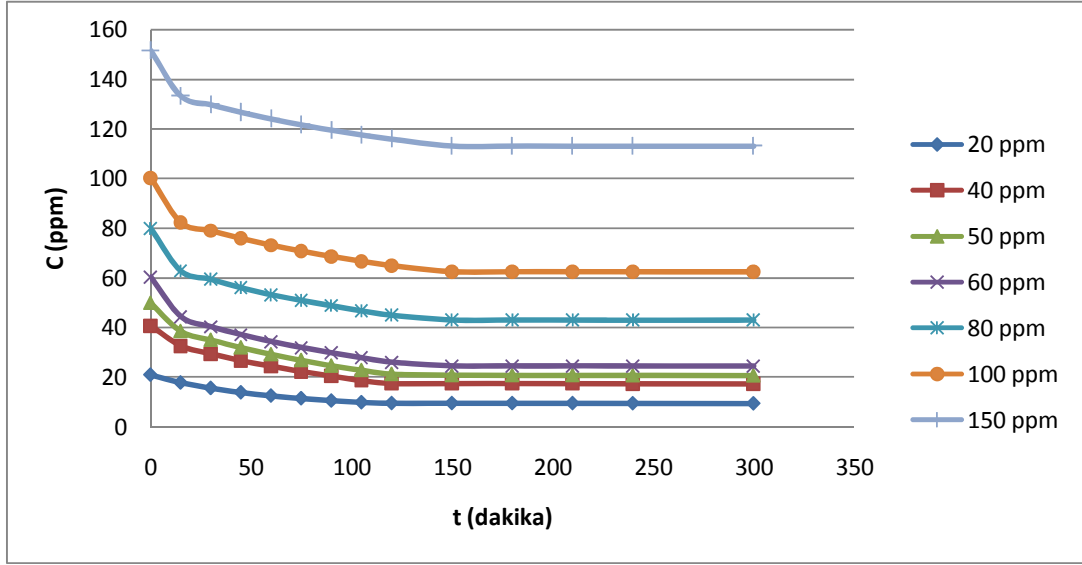
5.2.3. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi

Saccharomyces cerevisiae ile Cr(VI) biyosorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin biyosorpsiyona etkisini görmek ve en uygun başlangıç metal iyonu derişimi değerini belirlemek amacıyla yapılan bu deneyde 20, 40, 50, 60, 80, 100 ve 150 ppm değerleri denenmiştir. Adsorpsiyon denge izotermelerinin oluşturulması ve biyosorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için, bu deneyler dört farklı sıcaklıkta (20, 30, 40 ve 50 °C) yapılmıştır.

20 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 20 °C sıcaklık, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

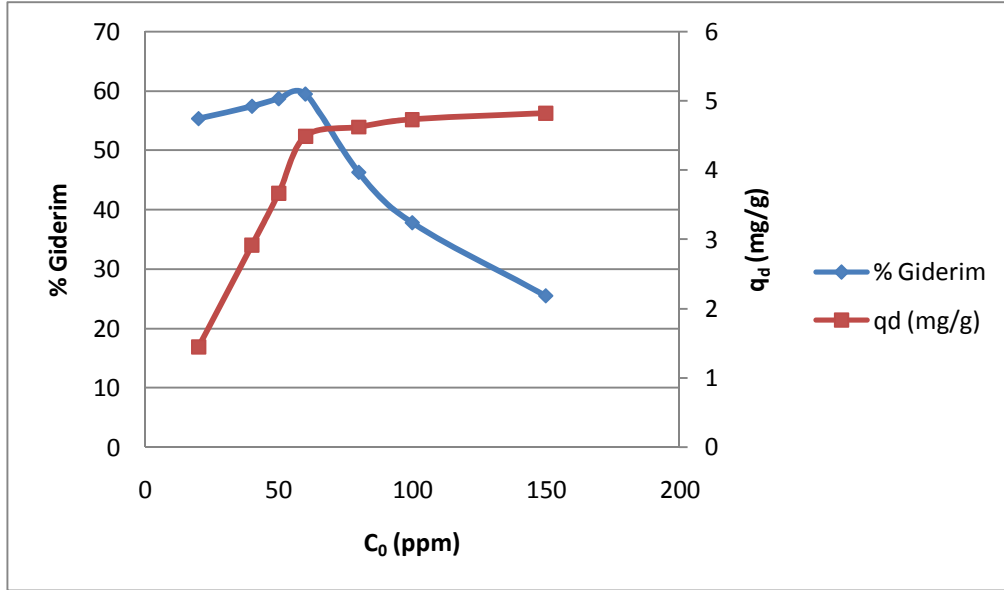
EK-25’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 20 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cr(VI) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 5.26’da verilmiştir.



Şekil 5.26. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 2,0; T = 20 °C; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değeri hesaplanmıştır. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 5.27’de verilmiştir.

30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda incelenen farklı başlangıç Cr(VI) derişiminin biyosorpsiyona etkisi sonuçları, sırasıyla EK-26 – EK-28’de verilmiştir.



Şekil 5.27. 20 °C'de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

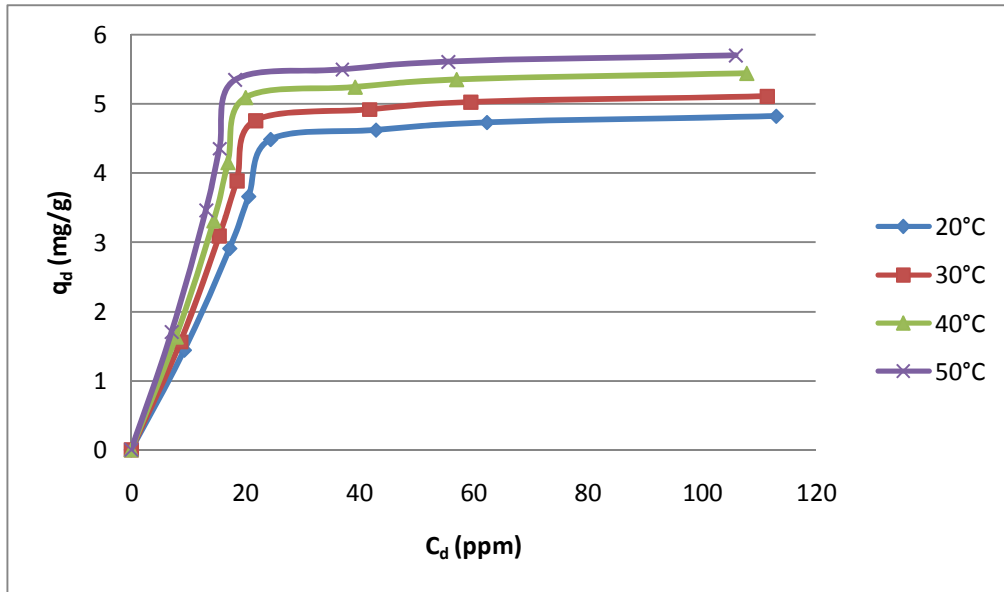
Deney sonuçları incelendiğinde, incelenen her dört sıcaklık için de, derişim 20 ppm'den 60 ppm'e arttırıldığında, biyokütle üzerine metal kazanımı ve metal giderim etkinliği hızlı bir şekilde arttırılmıştır. Ancak derişim 60 ppm'den 150 ppm'e arttırıldığında ise, biyokütle üzerine metal kazanımı hemen hemen hiç değişmemiştir. Yani biyokütle üzerinde adsorpsiyon doygunluğa ulaşmıştır. Bu sonuca göre, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Cr(VI) biyosorpsiyonu için en uygun başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimi 60 ppm olarak belirlenmiştir. Buna göre, ortamdaki biyokütle miktarı sabit tutulup metal derişimi arttırıldığında, yani metal/biyosorbent oranı arttırıldığında, metal iyonları ile biyokütle arasındaki etkileşme olasılığı daha fazladır. Ayrıca, denenen sıcaklık değerleri için, sıcaklık 20 °C'den 50 °C'ye arttırıldığında, biyosorpsiyon kapasitesi de hızlıca artmıştır. Buna göre, *S. cerevisiae* biyokütlesi üzerine Cr(VI) iyonu biyosorpsiyonu prosesinin endotermik olduğu söylenebilir. Farklı başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimleri için biyosorpsiyonun dengeye gelme süreleri karşılaştırıldığında, 20 ppm başlangıç derişimi için biyosorpsiyon yaklaşık 2 saatte dengeye gelirken, derişim artırılarak 60 ppm'e çıkarıldığında dengeye gelme süresi de artarak 2,5 saate çıkmıştır. Yani, başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimi arttıkça, biyosorpsiyonun dengeye gelme süresi uzamıştır.

5.2.4. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin denge izotermlerine uygulanması

20, 30, 40 ve 50 °C’de yapılan, en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi deneylerinin sonuçları kullanılarak denge eğrileri oluşturulmuştur.

Adsorpsiyon izotermi

20, 30, 40 ve 50 °C’de yapılan, en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi deneylerinin sonuçları kullanılarak ilk olarak adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Bunun için, EK-29’da verilen veriler yardımıyla, çözeltinin denge derişimine karşı biyokütlenin dengedeki metal kazanım değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.28).

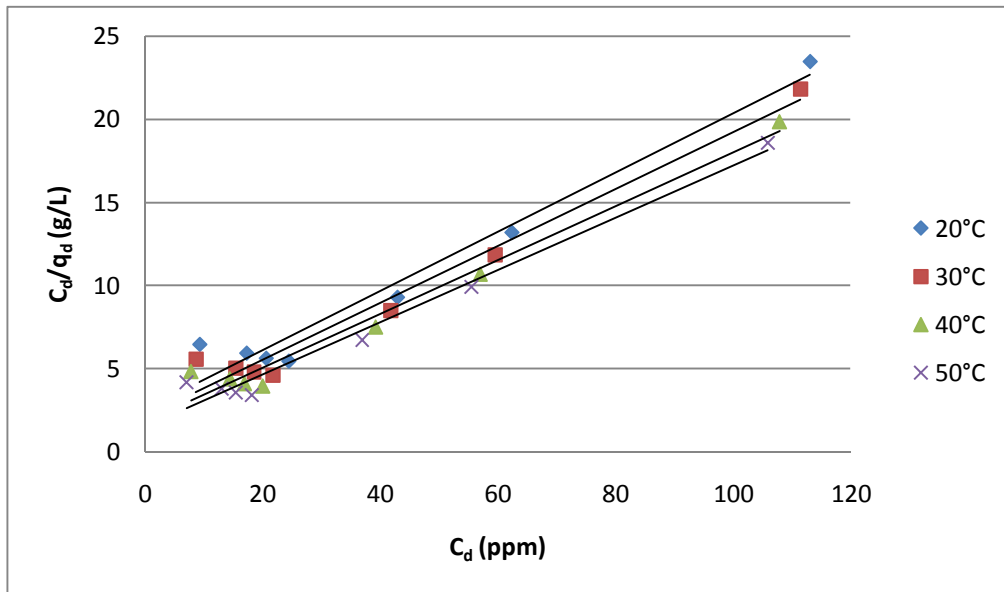


Şekil 5.28. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) adsorpsiyon izotermi

Langmuir modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de farklı başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimleriyle gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneyleri sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izotermelerine uygulanmıştır.

20, 30, 40 ve 50 °C’de Langmuir izotermelerini çizebilmek için, EK-30’da verilen veriler yardımıyla, çözeltinin denge derişimine karşı C_d/q_d değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.29). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Langmuir model parametreleri Çizelge 5.15’te, Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.16’da verilmiştir.



Şekil 5.29. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Langmuir izotermeleri

Çizelge 5.15. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Langmuir model parametreleri

T (°C)	a	b	q _s	R ²
20	0,40	0,0705	5,61	0,965
30	0,48	0,0825	5,84	0,971
40	0,56	0,0914	6,16	0,973
50	0,67	0,1043	6,37	0,978

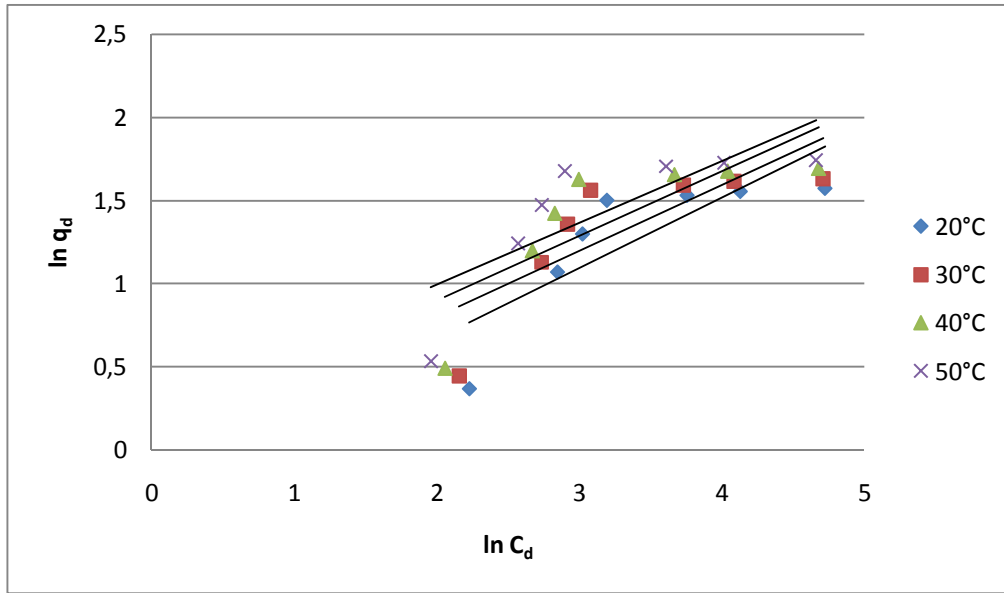
Deneysel sonuçlar Langmuir modeli ile çok iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0,96$). Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküler arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir. Bu dört farklı sıcaklık değeri için Langmuir izotermelerinden elde edilen q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_d değerlerinden her zaman büyük çıkmıştır. Bu da, mikroorganizma yüzeyinin metal iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını gösterir.

Çizelge 5.16. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	9,30	1,44	2,22	35,14
40	17,27	2,91	3,08	5,47
50	20,59	3,66	3,32	10,25
60	24,44	4,48	3,55	26,38
80	42,92	4,62	4,22	9,62
100	62,38	4,73	4,57	3,53
150	113,11	4,82	4,98	3,27
30°C				
20	8,65	1,56	2,43	35,83
40	15,43	3,09	3,27	5,49
50	18,51	3,89	3,53	10,28
60	21,77	4,76	3,75	26,94
80	41,75	4,92	4,52	8,75
100	59,52	5,03	4,85	3,67
150	111,49	5,11	5,27	2,95
40°C				
20	7,85	1,63	2,57	36,68
40	14,48	3,31	3,51	5,70
50	16,95	4,15	3,75	10,82
60	20,06	5,09	3,99	27,66
80	39,26	5,24	4,82	8,74
100	57,05	5,35	5,17	3,48
150	107,93	5,44	5,59	2,76
50°C				
20	7,11	1,71	2,71	37,16
40	13,10	3,46	3,68	5,96
50	15,48	4,35	3,94	10,65
60	18,20	5,34	4,17	28,04
80	36,99	5,50	5,06	8,57
100	55,56	5,61	5,44	3,22
150	105,96	5,70	5,84	2,47

Freundlich modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de Freundlich izotermelerini çizebilmek için, EK-31’de verilen veriler yardımıyla, $\ln C_d$ ’ye karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.30). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Freundlich model parametreleri Çizelge 5.17’de, Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.30. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Freundlich izotermeleri

Çizelge 5.17. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Freundlich model parametreleri

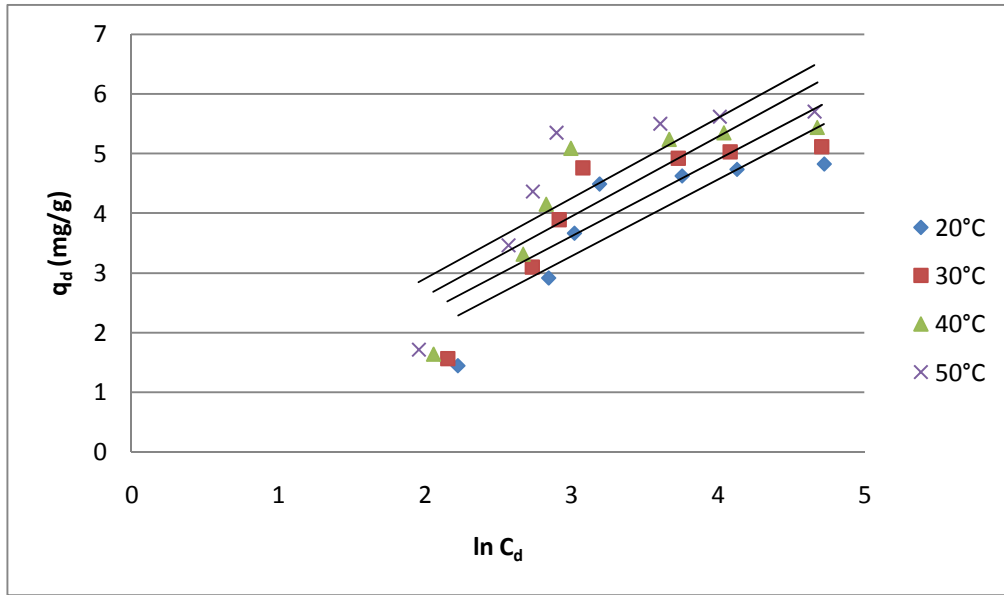
T (°C)	K_f	n	R^2
20	0,84	2,36	0,668
30	1,01	2,53	0,647
40	1,13	2,57	0,637
50	1,28	2,68	0,626

Çizelge 5.18. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	9,30	1,44	2,15	33,07
40	17,27	2,91	2,80	4,02
50	20,59	3,66	3,01	21,43
60	24,44	4,48	3,24	38,33
80	42,92	4,62	4,12	12,24
100	62,38	4,73	4,82	1,94
150	113,11	4,82	6,21	22,37
30°C				
20	8,65	1,56	2,37	34,09
40	15,43	3,09	2,98	3,77
50	18,51	3,89	3,20	21,54
60	21,77	4,76	3,41	39,46
80	41,75	4,92	4,42	11,34
100	59,52	5,03	5,09	1,14
150	111,49	5,11	6,52	21,67
40°C				
20	7,85	1,63	2,51	35,03
40	14,48	3,31	3,18	3,94
50	16,95	4,15	3,39	22,57
60	20,06	5,09	3,62	40,79
80	39,26	5,24	4,70	11,59
100	57,05	5,35	5,43	1,50
150	107,93	5,44	6,96	21,86
50°C				
20	7,11	1,71	2,65	35,74
40	13,10	3,46	3,33	3,80
50	15,48	4,35	3,55	22,73
60	18,20	5,34	3,77	41,80
80	36,99	5,50	4,91	11,89
100	55,56	5,61	5,72	1,86
150	105,96	5,70	7,27	21,64

Temkin modeli

20, 30, 40 ve 50 °C’de Temkin izotermelerini çizebilmek için, EK-32’de verilen veriler yardımıyla, $\ln C_d$ ’ye karşı q_d değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.31). Çizilen bu denge eğrilerinden elde edilen Temkin model parametreleri Çizelge 5.19’da, Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri Çizelge 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.31. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklardaki (20, 30, 40 ve 50 °C) Temkin izotermi

Çizelge 5.19. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Temkin model parametreleri

T (°C)	A_T	b_T	R^2
20	0,64	1900,09	0,748
30	0,82	1956,07	0,729
40	0,95	1946,86	0,719
50	1,17	1998,12	0,708

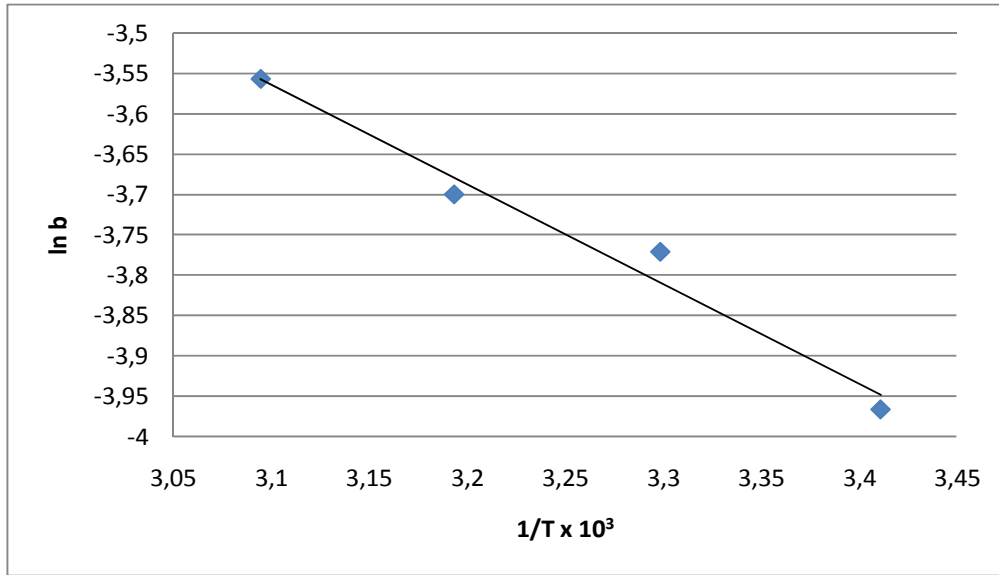
Çizelge 5.20. Cr(VI) iyonu için farklı sıcaklıklarda Temkin modeli ile hesaplanan $q_{d,calc}$ ve % hata değerleri

C_0 (ppm)	C_d (ppm)	q_d (mg/g)	$q_{d,calc}$ (mg/g)	% hata
20°C				
20	9,30	1,44	2,29	37,02
40	17,27	2,91	3,08	5,53
50	20,59	3,66	3,31	10,72
60	24,44	4,48	3,53	27,18
80	42,92	4,62	4,25	8,76
100	62,38	4,73	4,73	0,05
150	113,11	4,82	5,49	12,22
30°C				
20	8,65	1,56	2,52	38,08
40	15,43	3,09	3,27	5,37
50	18,51	3,89	3,50	11,15
60	21,77	4,76	3,71	28,35
80	41,75	4,92	4,55	8,18
100	59,52	5,03	5,01	0,47
150	111,49	5,11	5,81	12,10
40°C				
20	7,85	1,63	2,69	39,30
40	14,48	3,31	3,50	5,53
50	16,95	4,15	3,72	11,72
60	20,06	5,09	3,94	29,19
80	39,26	5,24	4,84	8,31
100	57,05	5,35	5,34	0,23
150	107,93	5,44	6,19	12,12
50°C				
20	7,11	1,71	2,85	40,09
40	13,10	3,46	3,67	5,66
50	15,48	4,35	3,89	11,87
60	18,20	5,34	4,11	30,03
80	36,99	5,50	5,06	8,52
100	55,56	5,61	5,61	0,01
150	105,96	5,70	6,48	12,02

5.2.5. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısının belirlenmesi

Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyon ısısı Langmuir b sabitleri ve denge sabitleri kullanılarak iki farklı yöntem ile hesaplanmıştır. Bölüm 5.1.8’de verilen Eş. 5.8 ve 5.9 yardımıyla, Langmuir b sabitlerinden ΔH biyosorpsiyon ısısı hesaplanmıştır.

EK-33’de verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ ’e karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim ($-\Delta H/R$)’yi, kayma ise $\ln b_0$ ’ı verir (Şekil 5.32). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,997’dir.

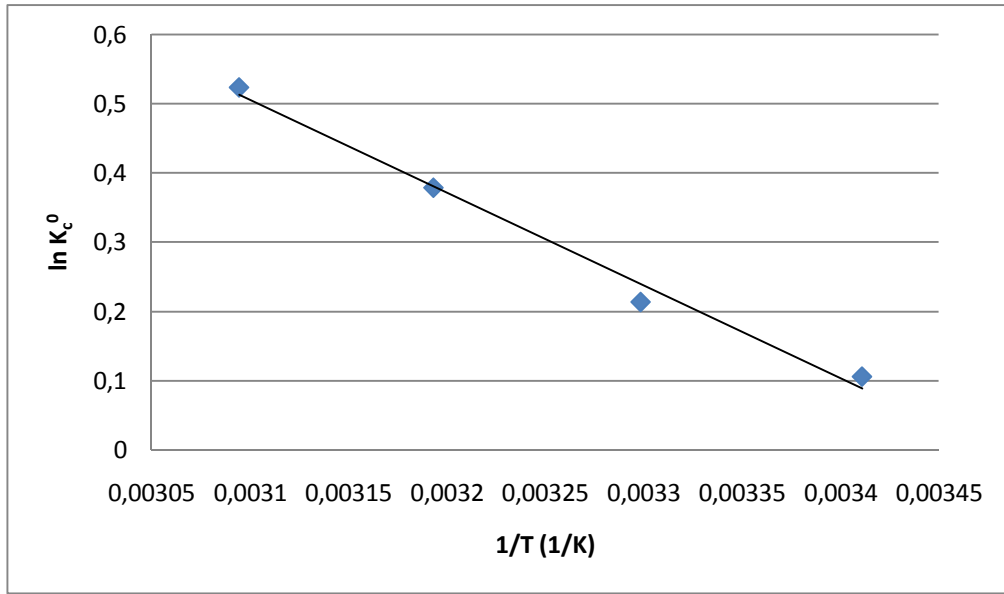


Şekil 5.32. Cr(VI) iyonu için Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, biyosorpsiyon ısısı $2,41 \text{ kcal.mol}^{-1}$, b_0 sabiti ise 4,43 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca biyosorpsiyon ısısı, denge sabitleri kullanılarak da belirlenmiştir. Bölüm 5.1.8’de verilen Eş. 5.10 – Eş. 5.13 yardımıyla, biyosorpsiyon ısısı hesaplanmıştır.

EK-34’de verilen veriler yardımıyla, $1/T$ ’ye karşı $\ln K_c^0$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-\Delta H/R)$ ’yi, kayma ise $(\Delta S/R)$ ’yi verir (Şekil 5.33). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,989’dur.



Şekil 5.33. Cr(VI) iyonu için denge sabitleri kullanılarak çizilen biyosorpsiyon ısısı grafiği

Bu grafik kullanılarak, 25 °C’de biyosorpsiyon ısısı (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) sırasıyla, 2,66 kcal.mol⁻¹ ve 9,26x10⁻³ kcal.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak hesaplanan K_c^0 ve serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri Çizelge 5.21’de verilmiştir.

Çizelge 5.21. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda denge sabitlerinden hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	K_c^0	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kcal.mol ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
20	1,11			-0,06
25	1,18	2,66	$9,26 \times 10^{-3}$	-0,10
30	1,24			-0,13
40	1,46			-0,24
50	1,69			-0,34

Her iki yöntem ile hesaplanan biyosorpsiyon ısısı değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuca göre *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine Cr(VI) biyosorpsiyonu endotermiktir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol'den büyük değildir ve kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcal/mol arasındadır. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısısı yaklaşık 2,50 kcal/mol olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir. Ayrıca, entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri de 25 °C'de sırasıyla, $9,26 \times 10^{-3}$ ve -0,10 kcal/mol olarak bulunmuştur. Entropi değişiminin pozitif değeri katı – çözelti ara yüzeyinde artan düzensizliği göstermektedir. Serbest enerji değişiminin negatif değeri ise, biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu gösterir.

5.2.6. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Saccharomyces cerevisiae ile Cr(VI) iyonu biyosorpsiyonu için en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerden elde edilen veriler, birinci derecemi kinetik modeli, ikinci derecemi kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır.

Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda 20 °C’de en uygun başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi

20 °C’de, 20, 40, 50, 60, 80, 100 ve 150 ppm başlangıç Cr(VI) derişimi ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, birinci derecemi kinetik modeli, ikinci derecemi kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır. Bu modellerden elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_d değerleri ise Çizelge 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Cr(VI) iyonu için 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemi kinetik modeli			İkinci derecemi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_0	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
20	0,911	0,0253	1,46	0,988	0,0177	1,67	0,04	0,989	0,149	1,44
40	0,889	0,0276	3,40	0,991	$9,152 \times 10^{-3}$	3,35	0,08	0,999	0,271	2,91
50	0,938	0,0299	5,05	0,993	$8,056 \times 10^{-3}$	4,15	0,11	0,983	0,287	3,66
60	0,915	0,0322	6,98	0,996	$7,418 \times 10^{-3}$	5,03	0,15	0,993	0,309	4,48
80	0,896	0,0346	8,22	0,996	$7,142 \times 10^{-3}$	5,18	0,15	0,995	0,308	4,62
100	0,896	0,0369	9,71	0,995	$6,892 \times 10^{-3}$	5,29	0,15	0,998	0,306	4,73
150	0,889	0,0392	11,09	0,996	$6,688 \times 10^{-3}$	5,41	0,16	0,999	0,307	4,82

C_0 (ppm); q_1 , q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

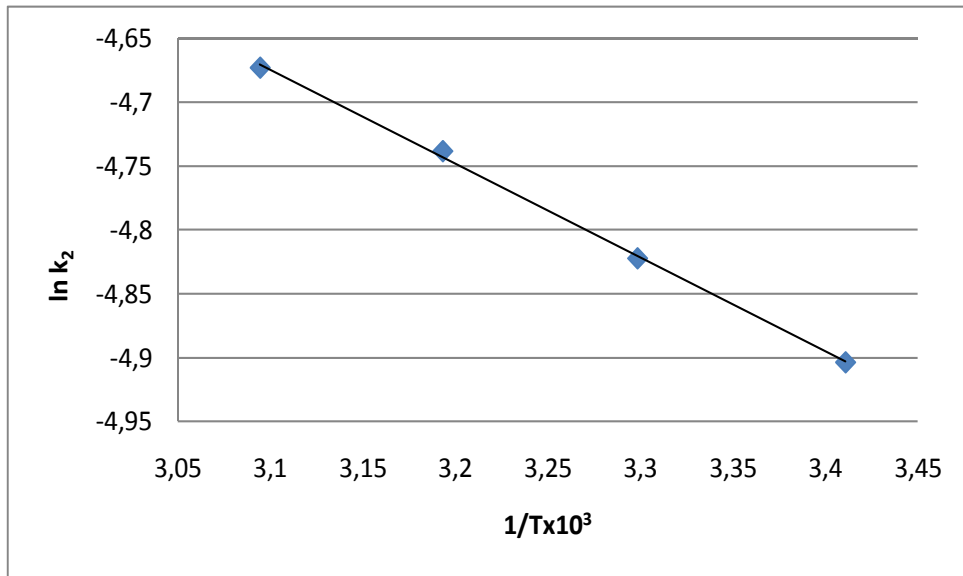
Çizelge 5.22'den görüldüğü gibi, deneysel veriler ikinci derecemsi kinetik modeli ile çok iyi bir uyum sağlamışlardır ($R^2 > 0,99$) ve ikinci derecemsi kinetik modelinden hesaplanan q_2 değerleri deneysel q_d değerleriyle çok yakın bulunmuştur. Buna göre, biyokütle üzerine krom iyonlarının bağlanma hızının, boş adsorpsiyon sitelerinin sayısının karesiyle orantılı olduğu söylenebilir. Ayrıca, dengeye gelme anına kadar partikül içi difüzyonun da biyosorpsiyon üzerinde etkisi vardır ($R^2 > 0,98$). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en uygun başlangıç metal iyonu derişimi olarak belirlenen 60 ppm değerinden sonra, ikinci derecemsi kinetik model sabiti (k_2), başlangıç biyosorpsiyon hızı ve partikül içi difüzyon modeli sabiti (k_i) değerlerinin hemen hemen hiç değişmediği görülmüştür. Bu da biyosorpsiyonun 60 ppm'den sonra doygunluğa ulaştığını gösterir.

Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu için, 30, 40 ve 50 °C'de en uygun başlangıç metal iyonu derişimini belirlemek amacıyla yapılan diğer deneyler için belirlenen hız sabitleri ve hesaplanan q değerleri EK-35'de verilmiştir.

5.2.7. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

İkinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabiti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Elde edilen bu hız sabitleri kullanılarak Bölüm 5.1.10'da verilen Eş. 5.14 ve Eş. 5.15 yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

EK-36'da verilen veriler yardımıyla, $1/T \times 10^3$ 'e karşı $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğim $(-E/R)$ 'yi, kayma ise $\ln k_0$ 'ı verir (Şekil 5.34). Bu eğrinin regresyon katsayısı 0,999'dur.



Şekil 5.34. Cr(VI) iyonu için ikinci derecemsi kinetik modelinden elde edilen k_2 sabitleri kullanılarak çizilen aktivasyon enerjisi grafiği

Bu grafik kullanılarak, aktivasyon enerjisi $1,4632 \text{ kcal.mol}^{-1}$, k_0 sabiti ise $0,09 \text{ g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol 'den büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi ise $5 - 100 \text{ kcal/mol}$ arasındadır. Bu çalışmada, aktivasyon enerjisi $1,4632 \text{ kcal/mol}$ olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmüştür.

Bu durumda k_2 yeniden oluşturulursa;

$$k_2 = 0,09 \exp\left(-\frac{1,4632}{RT}\right)$$

elde edilir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

✓ Yapılan deneyler sonunda, *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi yaklaşık 40 dakika, Cr(VI) iyonunun dengeye gelme süresi ise yaklaşık 2,5 saat olarak belirlenmiştir.

✓ Temelde, *S. cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonuna etki eden dört önemli parametre vardır. Bunlar; çözelti pH'sı, ortam sıcaklığı, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi ve biyosorpsiyonda kullanılan biyokütle derişimidir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, *S. cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonu bu dört temel parametreye bağlı olarak incelenmiştir. Sonuçta, *S. cerevisiae* mikroorganizması ile Cu(II) biyosorpsiyonu için en uygun ortam koşulları; pH 5,0, sıcaklık 30 °C, başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi 75 ppm ve biyokütle derişimi 3 g/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, biyokütlenin giderim etkinliği yaklaşık %46 ve biyokütle üzerine metal kazanım değeri ise 11,6 mg/g olarak bulunmuştur.

✓ Çalışmanın ikinci aşamasında ise, *S. cerevisiae* ile Cr(VI) biyosorpsiyonu başlangıç metal iyonu derişimine bağlı olarak incelenmiştir. Sonuçta, belirlenen en uygun koşullar olan pH 2,0, 30 °C sıcaklık, 60 ppm başlangıç Cr(VI) iyonu derişimi ve 8 g/L biyokütle derişimi koşullarında, biyokütlenin giderim etkinliği yaklaşık %63 ve biyokütle üzerine metal kazanım değeri ise 4,76 mg/g olarak belirlenmiştir.

✓ Yapılan bütün biyosorpsiyon deneylerinde, su banyosunun sallama hızı 140 rpm olarak kullanılmıştır. Literatür araştırmasına göre, sallama hızı 0 ile 200 rpm arasında arttırıldığında adsorptif kapasite de artmakta, sallama hızı daha fazla arttırıldığında ise adsorptif kapasitede düşüş meydana gelmektedir. Yüksek sallama hızlarında kapasitenin düşük olmasının sebebi, yüksek hızın hücre yüzeyine tutunmuş metali yüzeyden ayırmakta etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır [3]. Bu sebeple, yapılan deneylerde sallama hızı bir parametre olarak alınmamış, ortalama bir değer yani 140 rpm'de deneyler gerçekleştirilmiştir.

✓ İncelenen her iki metal iyonu için biyosorpsiyon Langmuir modeli, biyosorpsiyon kinetiği ise ikinci derecemsi kinetik modeli ile çok iyi açıklanmıştır. Buna göre; adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküler arasında hiçbir etkileşimin olmadığı söylenebilir. Her iki metal iyonu için Langmuir izotermelerinden elde edilen q_s değerleri, deneysel olarak belirlenen q_d değerlerinden her zaman büyük çıkmıştır. Bu da, mikroorganizma yüzeyinin metal iyonları tarafından tamamen kaplanmadığını gösterir.

✓ *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için biyosorpsiyon ısısı iki farklı yöntem kullanılarak sırasıyla, yaklaşık 3,30 ve 2,50 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Yani, her iki metal iyonu için biyosorpsiyon endotermiktir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon ısısı 1 kcal/mol'den büyük değildir ve kimyasal adsorpsiyon ısısı 20 – 50 kcal/mol arasındadır. Bu çalışmada, biyosorpsiyon ısıları 3,30 ve 2,50 kcal/mol olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmektedir.

✓ *S. cerevisiae* biyokütlesi ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için aktivasyon enerjileri, ikinci derecemsi kinetik model sabitleri kullanılarak sırasıyla, 1,4557 ve 1,4632 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Genelde, fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 1 kcal/mol'den büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi ise 5 – 100 kcal/mol arasındadır. Bu çalışmada, aktivasyon enerjileri 1,4557 ve 1,4632 kcal/mol olarak belirlendiği için, biyosorpsiyonun hem fiziksel hem de kısmen kimyasal adsorpsiyonu içerdiği düşünülmüştür.

✓ Cu(II) yüklenmiş biyokütleden Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu için, EDTA çözeltisi etkili bir kimyasal olarak bulunmuştur. Cu(II) biyosorpsiyonu sonunda elde edilen biyokütle, her seferinde 0,1 M EDTA çözeltisi ile muamele edilerek yeniden kazanılmış ve arka arkaya gerçekleştirilen dört biyosorpsiyon deneyinde orijinal metal tutma kapasitesinin % 93'ünü korumuştur.

✓ *S. cerevisiae* mikroorganizması üzerine Cu(II) biyosorpsiyonunun giderim etkinliğini arttırmak için biyokütleyle birtakım ön işlemler uygulanarak biyosorpsiyonda kullanılmışlardır. Sonuçta, ısı ile muamele edilen biyokütle hemen hemen orijinal metal tutma kapasitesini korurken, etanol ve NaOH ile muamele edilen biyokütlelerin metal giderim kapasitelerinde artış gözlenmiştir. Metanol ile muamele edilen biyokütlenin metal giderim etkinliği ise azalmıştır.

✓ *S. cerevisiae* mayasının üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütleler Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanılmışlardır. Buna göre, üreme eğrisinin logaritmik fazından alınan biyokütle, durağan fazından alınan biyokütlelere göre daha yüksek metal giderim etkinliği sergilemiştir.

✓ Literatürde yapılan araştırma sonucu, biyosorpsiyon kapasitesinin artan atom numarası ile birlikte arttığı görülmüştür [30]. Bu çalışmada, Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için, 30 °C'de en yüksek biyosorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 11,6 ve 4,76 mg/g olarak belirlenmiştir. Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının atom numaraları şu sıra ile değişmektedir: $^{29}\text{Cu} > ^{24}\text{Cr}$. Buna göre, artan atom numarası ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı söylenebilir.

✓ Yine literatür araştırması sonunda, metal iyonlarının biyosorpsiyonunun kovalent indeks değeri (X_m^2r) ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Burada; X_m elektronegativite ve r ise iyonik yarıçaptır. Çalışılan metaller olan Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için kovalent indeks değerleri şu sıra ile değişmektedir: Cu (4,6208) > Cr (3,2512). Buna göre, kovalent indeks değeri arttıkça, biyolojik ligandlarla kovalent bağı oluşturma potansiyelinin arttığı ve buna bağlı olarak metal iyonu biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı söylenebilir [26, 31].

7. ÖNERİLER

- ✓ Bu çalışmada, *Saccharomyces cerevisiae* ile Cr(VI) biyosorpsiyonu için en uygun sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimi belirlenmiştir. Bunun dışında pH ve biyokütle derişimi gibi farklı faktörlerin Cr(VI) biyosorpsiyonuna etkisi de incelenebilir. Ayrıca, biyokütle farklı kimyasallarla ön işleme tabi tutularak Cr(VI) biyosorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Cr(VI) yüklenmiş biyokütlenin farklı kimyasallar kullanılarak desorpsiyonu ve yeniden kullanımı da çalışılabilir.
- ✓ *S. cerevisiae* biyokütlesi ile farklı ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu çalışılabilir. Literatürde yapılan araştırma sonunda, *S. cerevisiae* biyokütlesinin sulu çözeltilerden özellikle Pb(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda etkili olduğu görülmüştür.
- ✓ Atık sular genelde birkaç metal iyonunu bir arada bulundurlar. Bu yüzden, *S. cerevisiae* biyokütlesi ile ikili veya çoklu metal iyonlarının biyosorpsiyonu incelenerek, bu metal iyonlarının biyosorpsiyonda birbirlerini nasıl etkiledikleri araştırılabilir.
- ✓ Farklı kimyasal maddelerin sınırlandırıldığı üreme ortamlarında gelişen *S. cerevisiae* biyokütlelerinin ağır metal biyosorpsiyonunda kullanımları incelenebilir. Böylece, biyokütlenin hücre duvarı yapısına etki eden kimyasallar belirlenerek, biyosorpsiyon kapasitesi artırılabilir.
- ✓ Farklı yiyecek ve içecek endüstrilerinden yan ürün olarak elde edilen *S. cerevisiae* biyokütlelerinin ağır metal biyosorpsiyonunda kullanımları incelenebilir. Böylece, biyosorpsiyon prosesinin ekonomisinin iyileştirilmesi de sağlanmış olur.
- ✓ Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderimi için, geleneksel metal arıtım yöntemleriyle biyosorpsiyonun bir arada kullanımı da incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Sağlam, N., Cihangir, N., “Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları”, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11: 157-161 (1995).
2. Şengül, F., “Endüstriyel atık suların özellikleri ve arıtılması”, 1. Baskı, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Basımevi Ünitesi*, İzmir, 365 (1991).
3. Yetiş, Ü., Dilek, F. B., Özcengiz, G., Dölek, A., Ergen, N., Erbay, A., “Ağır metallerin *P. chrysosporium* ve *C. versicolor* ile biyosorpsiyonu – Atık çamurun biyosorbent olarak kullanılması”, *TÜBİTAK YDABÇAG-203*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1.1-1.3, 4.26, 4.48-4.57 (1998).
4. Gavrilescu, M., “Removal of heavy metals from environment by biosorpstion”, *Eng. Life Sci.*, 4(3): 219-232 (2004).
5. Silóniz, M. I., Balsalobre, L., Alsa, C., Valderrama, M. J., Peinado, J. M., “Feasibility of copper uptake by the yeast *Pichia guilliermondii* isolated from sewage sludge”, *Research in Microbiology*, 153: 173-180 (2002).
6. Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., “Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions”, *Bioresource Technology*, 75: 163-165 (2000).
7. Tsezos, M., Volesky, B., “The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*”, *Biotechnology and Bioengineering*, 24: 385-401 (1982).
8. Rittman, B. E., McCarty, P. L., “Environmental Biotechnology: Principles and Applications”, *McGraw-Hill International Editions*, 695-725 (2001).
9. Volesky, B., Holan, Z. R., “Biosorption of heavy metals”, *Biotechnol. Prog.*, 11: 235-250 (1995).
10. Veglio, F., Beolchini, F., “Removal of metals by biosorption: a review”, *Hydrometallurgy*, 44(3): 301-316 (1997).
11. Yalçın, H., Gürü, M., “Su Teknolojisi”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 1-3, 372, 427 (2002).
12. İnternet: Çevre ve Orman Bakanlığı “Su Kirliliği”
<http://www.styd-cevreorman.gov.tr/sukirliligi.htm> (2008)
13. Pekin, B., “Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler), II. Kısım”, *E.Ü., Kimya Fakültesi Yayınları*, İzmir, 401-430, 555-635 (1980).

14. Volesky, B., "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", *Hydrometallurgy*, 59: 203-216 (2001).
15. D.S.İ., "Metal kaplama sanayi atıksuları", *D.S.İ. Genel Müdürlüğü Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını*, Ankara, 1-15 (1980).
16. Avery, S. V., Tobin, J. M., "Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions", *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 2851-2856 (1993).
17. Alkorta, I., Hernández-Allica Becerril, J. M., Amezaga, I., Albizu, I., Garbisu, C., "Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 3: 71-90 (2004).
18. İnternet: Çevre ve Orman Bakanlığı "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" <http://www.cevreorman.gov.tr> (2008)
19. Yılmaz, P., "Sulu ortamlardan ağır metallerin mikroorganizmalar yoluyla giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-17 (2006).
20. Sağ, Y., Kaya, A., "Ağır metal iyonlarının R. arrhizus'a çok bileşenli biyosorpsiyonunun incelenmesi", *TÜBİTAK YDABÇAG-525*, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1-14 (1999).
21. Dönmez, G., Aksu, Z., "The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeast", *Process Biochemistry*, 35: 135-143 (1999).
22. Abu Al-Rub, F. A., El-Naas, M. H., Ashour, I., Al-Marzouqi, M., "Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions", *Process Biochemistry*, 41: 457-464 (2006).
23. Türker, M., "Biyoreaksiyon Mühendisliği – Biyolojik proseslerin kinetiği ve modellenmesi", *Su Vakfı Yayınları*, Kocaeli, 31-38 (2005).
24. İleri, R., "Çevre Biyoteknolojisi", *Değişim Yayınları*, Adapazarı, 501-506 (2000).
25. Kapoor, A., Viraraghavan, T., "Fungi biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review", *Bioresource Technology*, 53: 195-206 (1995).
26. Wang, J., Chen, C., "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review", *Biotechnology Advances*, 24: 427-451 (2006).

27. Esposito, A., Parnanelli, F., Veglio, F., "pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems", **Chem. Eng. Sci.**, 57: 307-313 (2002).
28. Marques, P. A., Pinheiro, H. M., Teixeira, J. A., Rosa, M. F., "Removal efficiency of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} by waste brewery biomass: pH and cation association effects", **Desalination**, 124: 137-144 (1999).
29. Marques, P. A. S. S., Rosa, M. F., Pinheiro, H. M., "pH effects on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution by waste brewery biomass", **Bioprocess Engineering**, 23: 135-141 (2000).
30. Özer, A., Özer, D., "Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats", **Journal of Hazardous Materials**, B100: 219-229 (2003).
31. Chen, C., Wang, J., "Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*", **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 74: 911-917 (2007).
32. Ting, Y. P., Lawson, F., Prince, I. G., "Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-Ion Situation", **Biotechnology and Bioengineering**, 37: 445-455 (1991).
33. Wang, J., "Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*", **Process Biochemistry**, 37: 847-850 (2002).
34. Flemming, H. C., Wingender, J., "Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) – Part II: Technical aspects", **Water Sci. Technol.**, 43: 9-16 (2001).
35. Brady, D., Duncan, J. R., "Binding of heavy metals by the cell walls of *Saccharomyces cerevisiae*", **Enzyme Microb. Technol.**, 16: 633-638 (1994a).
36. Sarıkaya, A., "Fermentasyonla Etil Alkol Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-25 (1998).
37. Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems", **Water, Air and Soil Pollution**, 141: 1-33 (2002).
38. Ho, Y. S., McKay, G., "Sorption of dye from aqueous solution by peat", **Chemical Engineering Journal**, 70: 115-124 (1998).
39. Nuhoğlu, Y., Malkoc, E., Gürses, A., Canpolat, N., "The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*", **Bioresource Technology**, 85: 331-333 (2002).

40. Veit, M. T., Tavares, C. R. G., da Costa, S. M. G., Guedes, T. A., "Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses", *Process Biochemistry*, 40: 3303-3308 (2005).
41. Ekmekyapar, F., Aslan, A., Bayhan, Y. K., Cakici, A., "Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis hoffm.*", *Journal of Hazardous Materials*, B137: 293-298 (2006).
42. Gupta, V. K., Rastogi, A., Saini, V. K., Jain, N., "Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species", *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 59-63 (2006).
43. Deng, L., Zhu, X., Wang, X., Su, Y., Su, H., "Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*", *Biodegradation*, 18(4): 393-402 (2006).
44. Schneider, I. A. H., Smith, R. W., Rubio, J., "Effect of mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of the macrophyte *Potamogeton lucens*", *Minerals Engineering*, 12(3): 255-260 (1999).
45. Kaewsarn, P., "Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp.", *Chemosphere*, 47: 1081-1085 (2002).
46. Karthiyeekan, S., Balasubramanian, R., Iyer, C. S. P., "Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions", *Bioresource Technology*, 98: 452-455 (2007).
47. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., "Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*", *Chemical Engineering Journal*, 106: 177-184 (2005).
48. Ruiz-Manríquez, A., Magaña, P. I., López, V., Guzmán, R., "Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*", *Bioprocess Engineering*, 18: 113-118 (1997).
49. Acosta, M. P., Valdman, E., Leite, S. G. F., Battaglini, F., Ruzal, S. M., "Biosorption of copper by *Paenibacillus polymyxa* cells and their exopolysaccharide", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21: 1157-1163 (2005).
50. Vasudevan, P., Padmavathy, V., Dhingra, S. C., "Biosorption of monovalent and divalent ions on baker's yeast", *Bioresource Technology*, 82: 285-289 (2002).

51. Han, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shi, J., "Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast", *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1569-1576 (2006).
52. Dostalek, P., Patzak, M., Matejka, P., "Influence of specific growth limitation on biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54: 203-207 (2004).
53. Ben Omar, N., Merroun, M. L., Peñalver, J. M. A., Muñoz, M. T. G., "Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and *Myxococcus xanthus* biomass", *Chemosphere*, 35(10): 2277-2283 (1997).
54. Vianna, L. N. L., Andrade, M. C., Nicoli, J. R., "Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* and *Bacillus lentus* fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 16: 437-440 (2000).
55. Kim, T. Y., Park, S. K., Cho, S. Y., Kim, H. B., Kang, Y., Kim, S. D., Kim, S. J., "Adsorption of heavy metals by brewery biomass", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1): 91-98 (2005).
56. Bustard, M., McHale, A. P., "Biosorption of heavy metals by distillery-derived biomass", *Bioprocess Engineering*, 19: 351-353 (1998).
57. Huang, C. P., Huang, C. P., Morehart, A. L., "The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*", *Water Research*, 24(4): 433-439 (1990).
58. Yu, J., Tong, M., Sun, X., Li, B., "Enhanced and selective adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by EDTAD-modified biomass of baker's yeast", *Bioresource Technology*, 99(7): 2588-2593 (2008).
59. Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U., "Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass", *Turk. J. Biol.*, 27: 23-29 (2003).
60. Yu, J., Tong, M., Sun, X., Li, B., "Poly(methacrylic acid) modified biomass for enhancement adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82: 558-565 (2007).
61. Gorobets, S., Gorobets, O., Ukrainetz, A., Kasatkina, T., Goyko, I., "Intensification of the process of sorption of copper ions by yeast of *Saccharomyces cerevisiae* 1968 by means of a permanent magnetic field", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276: 2413-2414 (2004).

62. Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., Jin, Y. C., "Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3): 214-223 (2007).
63. Aksu, Z., Balibek, E., "Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2): 210-220 (2007).
64. Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., Biswas, M. N., "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*", *Chemical Engineering Journal*, 117: 71-77 (2006).
65. Goyal, N., Jain, S. C., Banerjee, U. C., "Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals", *Advances in Environmental Research*, 7: 311-319 (2003).
66. Ramirez, M. C., da Silva, M. P., Ferreira, S. G. L., Vasco, O. E., "Mathematical models applied to the Cr(III) and Cr(VI) breakthrough curves", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 86-90 (2007).
67. Bağ, H., Türker, A. R., Lale, M., Tunçeli, A., "Separation and speciation of Cr(III) and Cr(VI) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS", *Talanta*, 51: 895-902 (2000).
68. Bingöl, A., Uzun, H., Bayhan, Y. K., Karagündüz, A., Cakici, A., Keskinler, B., "Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant – modified yeast", *Bioresource Technology*, 94: 245-249 (2004).
69. Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M., "Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: Screening and kinetics", *Process Biochemistry*, 40: 2559-2565 (2005).
70. Zhao, M., Duncan, J. R., "Column sorption of Cr(VI) from electroplating effluent using formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae*", *Biotechnology Letters*, 20(6): 603-606 (1998).
71. Tosun, A., "Yapay melastan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermentasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 68 (2005).
72. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., "Fundamentals of Analytical Chemistry 7th ed., **Saunders College Publishing**, New York, 47-50 (1996).

EKLER

EK-1 UV ile Cr(VI) tayini

1,5 difenil karbazit çözeltisinin hazırlanması: 0,25 g 1,5 difenil karbazit alınır ve 50 mL asetonunda çözülerek renkli şişede saklanır.

Kalibrasyon grafiği oluşturma: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 ve 1,0 ppm'lik standartları hazırlamak için 5 ppm'lik Cr(VI) standardından sırasıyla 2, 6, 10, 14, 18 ve 20 mL alınır. Üzerlerine sırasıyla 2 mL 1:1'lik H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edilir. Hacimleri 100 mL'ye tamamlanıp üzerlerine 2 mL difenil karbazit çözeltisi ilave edilir. 5 dakika reaksiyon tamamlanması için beklendikten sonra 540 nm dalga boyunda UV spektrometrede absorbansları okunur.

Numune hazırlama: Analiz edilecek numune alınır, asidik oluncaya kadar H_2SO_4 'ten damla damla ilave edilir. Daha sonra 0,3 mL H_3PO_4 eklenerek soğutulur. 100 mL'lik balonjojeye alınarak hacmi tamamlanır ve karıştırılır. Üzerine 2 mL difenil karbazit çözeltisi ilave edilir. 5 dakika reaksiyon tamamlanması için beklendikten sonra 540 nm dalga boyunda UV spektrometrede absorbansları okunur.

EK-2 Sadece Cu(II) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneme deneyi

Çizelge 2.1. 100 ppm Cu(II) çözeltisinin zamana bağlı olarak derişim değışimi

t (dakika)	C (ppm)
0	100,10
3	94,41
5	91,54
10	99,99
15	100,06
20	100,14
25	100,32
30	100,23
40	100,15
60	100,12
90	100,02
120	100,08
180	100,17
240	100,26
300	100,11
1440	100,07

EK-3 *Saccharomyces cerevisiae* ile Cu(II) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi

Çizelge 3.1. 100 ppm Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimi

t (dakika)	C (ppm)
0	100,10
3	88,71
5	84,07
10	78,91
15	75,96
20	73,11
25	70,82
30	68,88
40	67,73
60	67,70
90	67,65
120	67,66
180	67,68
240	67,73
300	67,71
1440	67,65

EK-4 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun ortam pH'sının belirlenmesi

Çizelge 4.1. Farklı pH değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	pH = 3,0	pH = 3,5	pH = 4,0	pH = 4,5	pH = 5,0
0	74,98	74,98	74,98	74,98	74,98
5	71,23	66,11	63,02	61,02	56,52
10	68,86	60,66	58,65	54,21	51,08
15	66,12	57,18	55,07	51,75	48,28
20	64,43	55,49	52,82	49,37	45,76
25	62,88	53,74	51,10	47,48	43,38
30	61,34	52,21	49,50	46,01	41,10
40	59,88	50,16	47,70	44,40	40,22
60	59,85	50,14	47,69	44,38	40,18
90	59,77	50,10	47,61	44,35	40,17
120	59,74	50,08	47,64	44,36	40,17

Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değeri

pH	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
3,0	20,33	5,08
3,5	33,21	8,30
4,0	36,46	9,11
4,5	40,84	10,21
5,0	46,26	11,60

EK-5 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklığın belirlenmesi

Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0	74,95	74,95	74,95	74,95
5	61,83	56,70	51,43	47,84
10	56,73	51,23	46,50	42,56
15	53,44	48,35	43,65	39,38
20	51,13	45,90	41,41	36,81
25	48,90	43,49	39,18	34,64
30	46,81	41,22	37,05	32,47
40	45,68	40,26	35,76	31,51
60	45,66	40,22	35,75	31,50
90	45,62	40,21	35,83	31,46
120	45,64	40,21	35,74	31,49

Çizelge 5.2. Farklı sıcaklık değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değeri

T (°C)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
20	39,11	9,77
30	46,35	11,58
40	52,32	13,07
50	57,99	14,49

EK-6 20 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 6.1. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	75 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
0	20,15	40,11	49,86	60,03	74,95	100,08	151,03	201,34
5	17,50	35,20	42,58	51,96	61,36	85,06	135,75	186,20
10	15,39	31,24	38,22	46,88	56,20	80,03	130,64	180,96
15	13,57	28,17	34,51	43,23	52,92	76,82	127,71	177,90
20	12,84	26,13	32,27	40,40	50,35	74,31	125,11	175,19
25	12,82	25,27	31,12	38,24	47,86	71,86	122,78	172,86
30	12,81	25,24	31,10	37,15	46,07	70,11	120,63	170,65
40	12,79	25,23	31,07	37,09	44,83	68,22	118,81	168,71
60	12,77	25,21	31,05	37,08	44,82	68,15	118,79	168,71
90	12,70	25,25	30,91	37,12	44,88	68,21	118,75	168,66
120	12,75	25,18	31,02	37,05	44,80	68,14	118,78	168,70

Çizelge 6.2. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C ₀ (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
20	36,73	2,47
40	37,22	4,98
50	37,79	6,28
60	38,28	7,66
75	40,23	10,05
100	31,92	10,65
150	21,35	10,75
200	16,21	10,88

EK-7 30 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

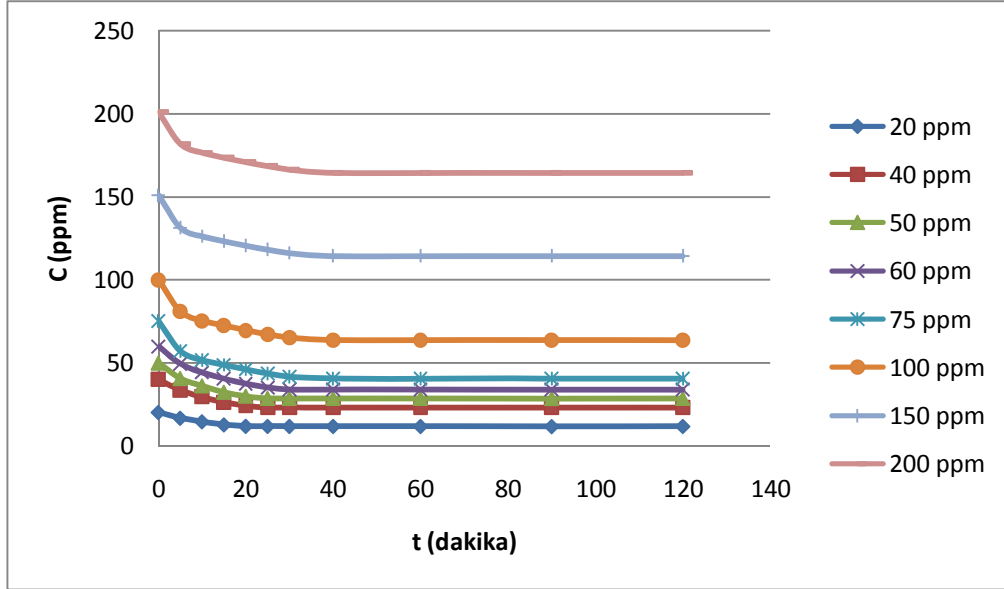
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 30 °C sıcaklık, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 7.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 30 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	75 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
0	20,12	40,04	49,85	59,94	75,12	99,84	150,88	201,11
5	16,65	33,58	40,51	49,39	57,12	80,82	131,32	181,72
10	14,50	29,45	36,01	44,17	51,66	75,31	126,21	176,48
15	12,64	26,28	32,16	40,37	48,75	72,37	123,28	173,42
20	11,77	24,08	29,78	37,41	46,03	69,56	120,61	170,71
25	11,75	23,12	28,49	35,11	43,61	67,11	118,28	168,38
30	11,74	23,09	28,47	33,90	41,64	65,18	116,14	166,17
40	11,71	23,07	28,45	33,86	40,48	63,63	114,36	164,22
60	11,69	23,04	28,43	33,84	40,44	63,61	114,35	164,22
90	11,62	23,01	28,38	33,80	40,47	63,65	114,31	164,21
120	11,68	23,02	28,41	33,82	40,43	63,60	114,34	164,21

EK-7 (Devam) 30 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi



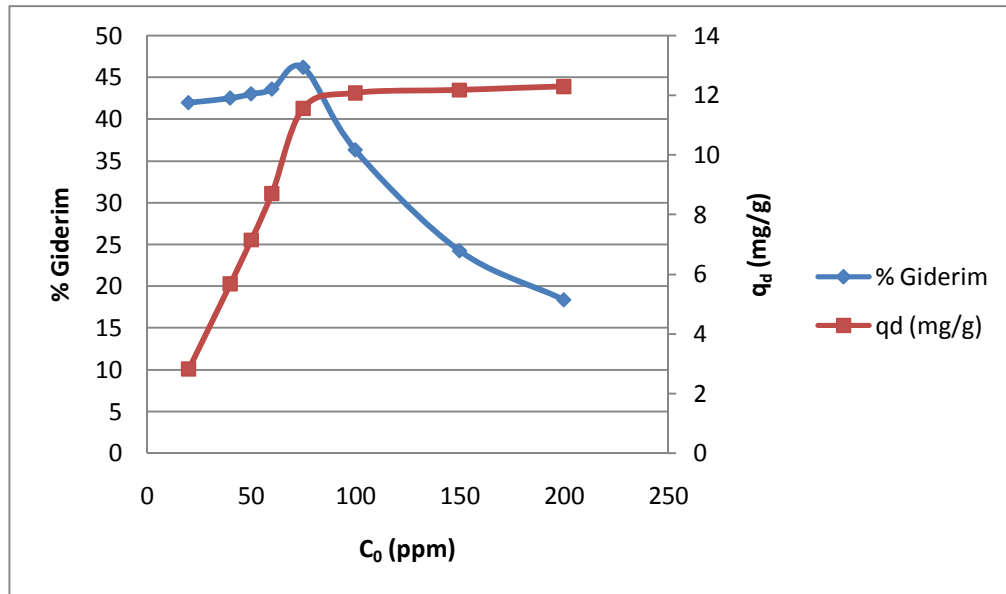
Şekil 7.1. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 30 °C; C_b = 3 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değeri hesaplanmıştır. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 7.2’de verilmiştir.

EK-7 (Devam) 30 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 7.2. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
20	41,95	2,81
40	42,51	5,67
50	43,01	7,15
60	43,58	8,71
75	46,18	11,56
100	36,30	12,08
150	24,22	12,18
200	18,35	12,30



Şekil 7.2. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-8 40 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

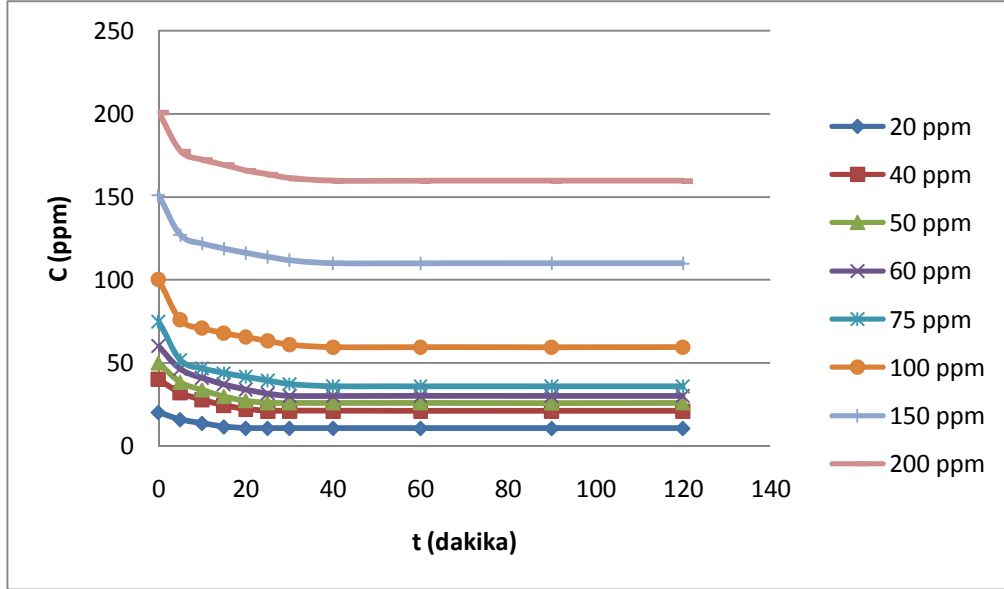
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 40 °C sıcaklık, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 8.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 40 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	75 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
0	20,11	40,09	49,91	60,07	74,95	100,05	150,75	200,81
5	15,79	31,97	38,20	46,33	51,58	75,82	126,85	177,39
10	13,56	27,70	33,56	40,97	46,63	70,75	121,63	172,12
15	11,51	24,38	29,57	37,03	43,79	67,81	118,64	169,04
20	10,65	22,05	27,05	33,93	41,56	65,48	116,05	165,66
25	10,62	21,04	25,76	31,49	39,33	63,15	113,71	163,38
30	10,61	21,03	25,73	30,18	37,21	60,93	111,61	161,15
40	10,60	20,99	25,72	30,17	35,85	59,39	109,78	159,48
60	10,59	20,98	25,70	30,15	35,84	59,38	109,78	159,478
90	10,55	20,94	25,65	30,13	35,80	59,34	109,78	159,47
120	10,58	20,96	25,68	30,13	35,83	59,37	109,77	159,47

EK-8 (Devam) 40 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi



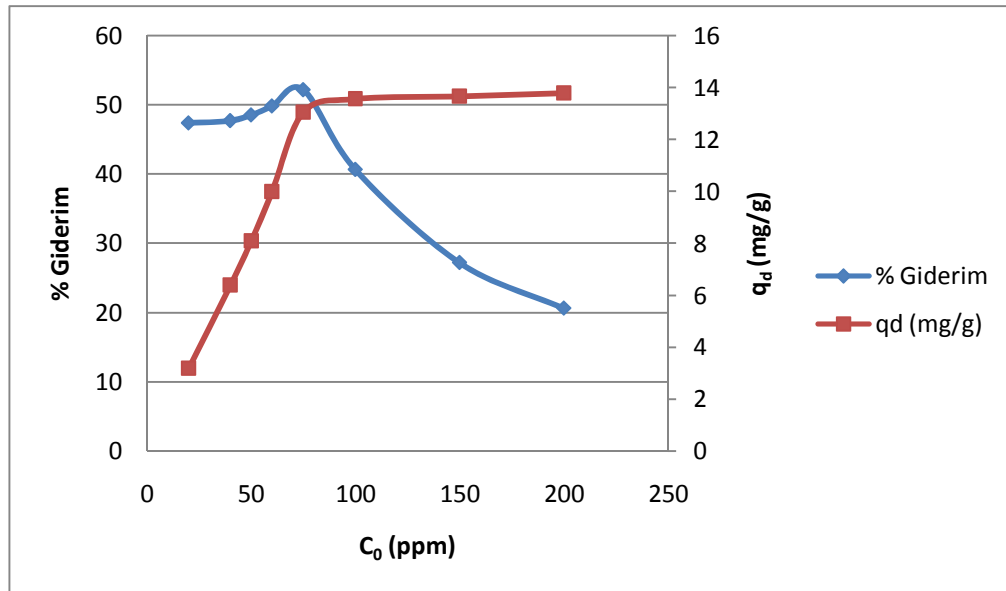
Şekil 8.1. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 40 °C; $C_b = 3$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 8.2’de verilmiştir.

EK-8 (Devam) 40 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 8.2. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
20	47,39	3,18
40	47,72	6,38
50	48,55	8,08
60	49,84	9,98
75	52,20	13,04
100	40,66	13,56
150	27,18	13,66
200	20,59	13,78



Şekil 8.2. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-9 50 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

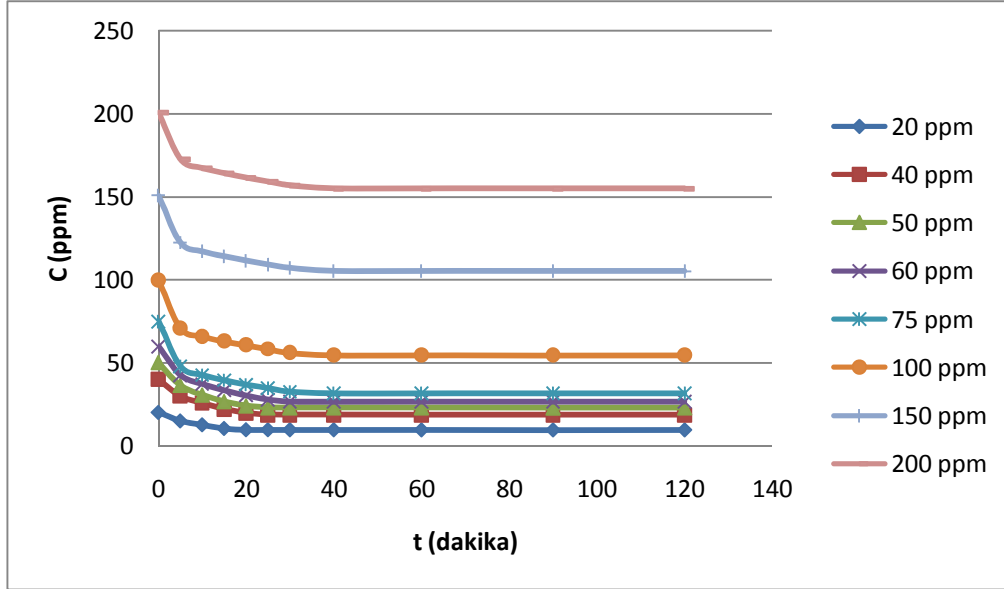
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 50 °C sıcaklık, 3 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 9.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 50 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	75 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
0	20,09	39,98	49,98	59,96	74,97	99,7	150,56	200,66
5	14,92	29,92	36,37	42,61	47,81	70,91	122,24	172,51
10	12,55	25,71	30,61	37,32	42,56	65,86	116,98	167,23
15	10,36	22,24	26,64	33,41	39,41	62,92	114,04	164,15
20	9,56	19,77	24,12	30,34	36,77	60,59	111,44	161,41
25	9,55	18,76	22,97	27,95	34,64	58,26	109,07	159,05
30	9,53	18,74	22,96	26,69	32,52	56,04	107,03	156,81
40	9,50	18,73	22,92	26,66	31,48	54,57	105,15	154,92
60	9,49	18,67	22,92	26,66	31,47	54,57	105,147	154,915
90	9,45	18,64	22,86	26,61	31,44	54,55	105,12	154,88
120	9,48	18,66	22,90	26,64	31,46	54,56	105,14	154,91

EK-9 (Devam) 50 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi



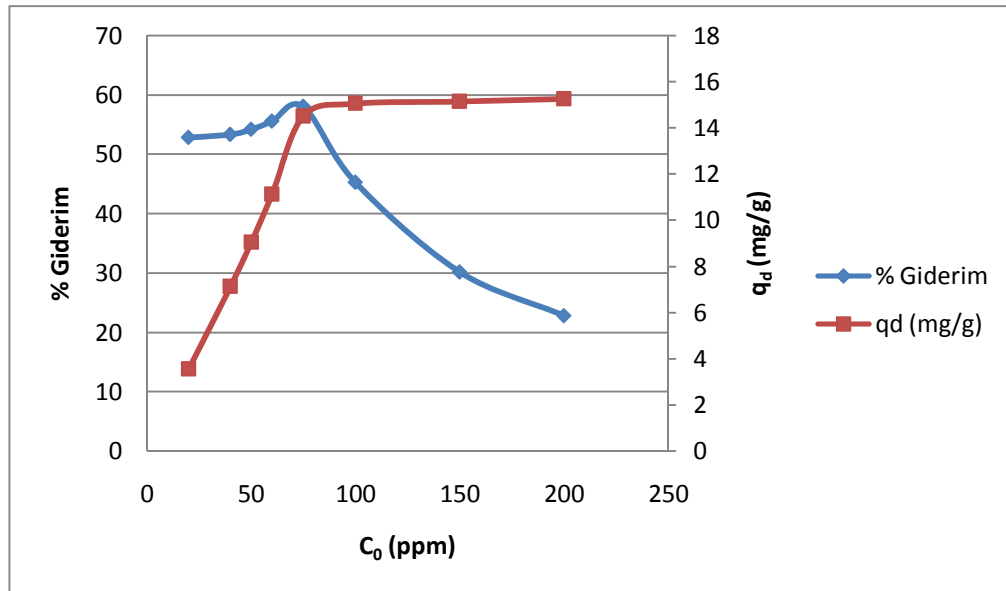
Şekil 9.1. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 50 °C; $C_b = 3$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 9.2’de verilmiştir.

EK-9 (Devam) 50 °C’de en uygun başlangıç Cu(II) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 9.2. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
20	52,81	3,54
40	53,33	7,11
50	54,18	9,03
60	55,57	11,11
75	58,04	14,50
100	45,28	15,05
150	30,17	15,14
200	22,80	15,25



Şekil 9.2. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-10 30 °C’de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

Çizelge 10.1. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	0,5 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L	3,0 g/L	4,0 g/L	5,0 g/L
0	74,97	74,97	74,97	74,97	74,97	74,97
5	72,03	65,09	60,33	56,98	60,22	64,87
10	69,51	59,18	53,51	51,69	53,43	58,68
15	67,41	56,63	49,96	48,76	50,88	55,24
20	66,07	54,56	47,47	46,07	48,96	52,82
25	64,61	52,72	46,24	43,52	46,75	50,76
30	63,47	51,27	45,16	41,49	45,13	49,26
40	61,98	50,03	42,60	40,36	42,90	47,14
60	61,04	49,22	42,59	40,32	42,89	47,14
90	61,01	49,16	42,57	40,30	42,85	47,14
120	61,03	49,21	42,57	40,31	42,88	47,13

Çizelge 10.2. 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine biyosorplanan derişim miktarları, % giderim ve metal kazanım (q) değeri

C _b (g/L)	Maya üzerine biyosorplanan derişim miktarı (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
0,5	13,94	18,59	27,88
1,0	25,76	34,36	25,76
2,0	32,40	43,22	16,20
3,0	34,66	46,23	11,55
4,0	32,09	42,80	8,02
5,0	27,84	37,14	5,57

EK-11 50 °C’de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

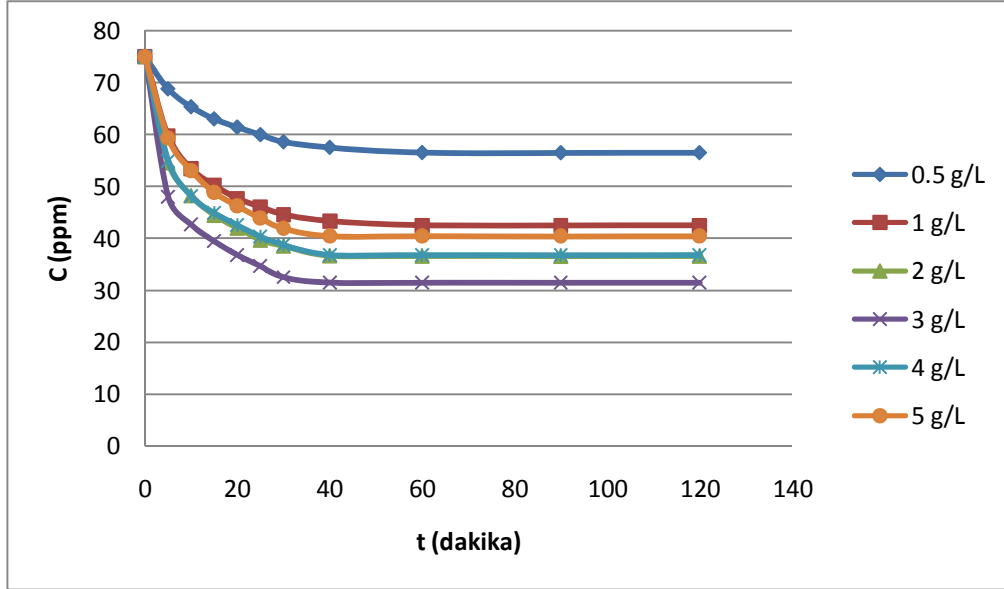
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 5,0, 50 °C sıcaklık, 75 ppm başlangıç Cu(II) derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 11.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 50 °C sıcaklık değerinde farklı biyokütle derişimlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 11.1’de verilmiştir.

Çizelge 11.1. 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dakika)	0,5 g/L	1,0 g/L	2,0 g/L	3,0 g/L	4,0 g/L	5,0 g/L
0	74,94	74,94	74,94	74,94	74,94	74,94
5	68,77	59,72	54,51	47,93	54,86	59,29
10	65,32	53,39	48,21	42,59	48,07	53,01
15	63,00	50,16	44,43	39,37	44,81	48,82
20	61,41	47,66	41,97	36,73	42,47	46,21
25	59,96	46,02	39,66	34,58	40,28	43,86
30	58,60	44,57	38,50	32,45	38,69	41,89
40	57,52	43,29	36,63	31,42	36,75	40,43
60	56,52	42,48	36,58	31,41	36,75	40,43
90	56,49	42,45	36,54	31,39	36,70	40,38
120	56,51	42,47	36,57	31,40	36,74	40,42

EK-11 (Devam) 50 °C’de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi



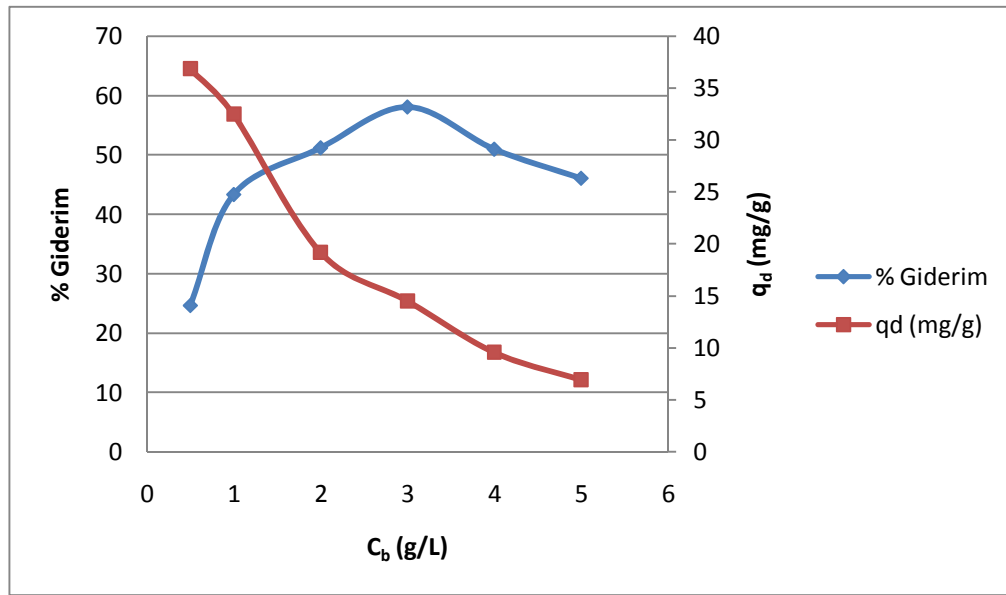
Şekil 11.1. 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 5,0; T = 50 °C; C_0 = 75 ppm; Karıştırma hızı = 140 rpm)

50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her biyokütle derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri Şekil 11.2’de verilmiştir.

EK-11 (Devam) 50 °C’de en uygun biyokütle derişiminin belirlenmesi

Çizelge 11.2. 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine biyosorplanan derişim miktarları, % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_b (g/L)	Maya üzerine biyosorplanan derişim miktarı (ppm)	% Giderim	Metal kazanım (q – mg/g)
0,5	18,43	24,59	36,86
1,0	32,47	43,33	32,47
2,0	38,37	51,20	19,19
3,0	43,54	58,10	14,51
4,0	38,20	50,97	9,55
5,0	34,52	46,06	6,90



Şekil 11.2. 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde Cu(II) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-12 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 12.1. Cu(II) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de adsorpsiyon izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)
20	12,75	2,47	11,68	2,81	10,58	3,18	9,48	3,54
40	25,18	4,98	23,02	5,67	20,96	6,38	18,66	7,11
50	31,02	6,28	28,41	7,15	25,68	8,08	22,90	9,03
60	37,05	7,66	33,82	8,71	30,13	9,98	26,64	11,11
75	44,80	10,05	40,43	11,56	35,83	13,04	31,46	14,50
100	68,14	10,65	63,60	12,08	59,37	13,56	54,56	15,05
150	118,78	10,75	114,34	12,18	109,77	13,66	105,14	15,14
200	168,70	10,88	164,21	12,30	159,47	13,78	154,91	15,25

EK-13 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Çizelge 13.1. Cu(II) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Langmuir izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)
20	12,75	5,17	11,68	4,15	10,58	3,33	9,48	2,68
40	25,18	5,06	23,02	4,06	20,96	3,29	18,66	2,63
50	31,02	4,94	28,41	3,98	25,68	3,18	22,90	2,54
60	37,05	4,84	33,82	3,88	30,13	3,02	26,64	2,40
75	44,80	4,46	40,43	3,50	35,83	2,75	31,46	2,17
100	68,14	6,40	63,60	5,27	59,37	4,38	54,56	3,63
150	118,78	11,05	114,34	9,39	109,77	8,04	105,14	6,95
200	168,70	15,51	164,21	13,35	159,47	11,57	154,91	10,16

EK-14 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

Çizelge 14.1. Cu(II) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Freundlich izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d
20	2,55	0,90	2,46	1,03	2,36	1,16	2,25	1,26
40	3,23	1,61	3,14	1,74	3,04	1,85	2,93	1,96
50	3,44	1,84	3,35	1,97	3,25	2,09	3,13	2,20
60	3,61	2,04	3,52	2,16	3,41	2,30	3,28	2,41
75	3,80	2,31	3,70	2,45	3,58	2,57	3,45	2,67
100	4,22	2,37	4,15	2,49	4,08	2,61	4,00	2,71
150	4,78	2,38	4,74	2,50	4,70	2,62	4,66	2,72
200	5,13	2,39	5,10	2,51	5,07	2,62	5,04	2,73

EK-15 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 15.1. Cu(II) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Temkin izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)
20	2,55	2,47	2,46	2,81	2,36	3,18	2,25	3,54
40	3,23	4,98	3,14	5,67	3,04	6,38	2,93	7,11
50	3,44	6,28	3,35	7,15	3,25	8,08	3,13	9,03
60	3,61	7,66	3,52	8,71	3,41	9,98	3,28	11,11
75	3,80	10,05	3,70	11,56	3,58	13,04	3,45	14,50
100	4,22	10,65	4,15	12,08	4,08	13,56	4,00	15,05
150	4,78	10,75	4,74	12,18	4,70	13,66	4,66	15,14
200	5,13	10,88	5,10	12,30	5,07	13,78	5,04	15,25

EK-16 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cu(II) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 16.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cu(II) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	b	ln b
20	293,15	3,4112	0,0272	-3,6052
30	303,15	3,2987	0,0320	-3,4432
40	313,15	3,1934	0,0381	-3,2669
50	323,15	3,0945	0,0459	-3,0819

EK-17 Denge sabiti (K_c) değerleri ile Cu(II) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 17.1. 20, 30, 40 ve 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimleri için C_{eq} ve K_c ($C_{ad,eq}/C_{eq}$) değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C_0 (ppm)	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c
20	12,75	0,58	11,68	0,72	10,58	0,90	9,48	1,12
40	25,18	0,59	23,02	0,74	20,96	0,91	18,66	1,14
50	31,02	0,61	28,41	0,76	25,68	0,94	22,90	1,18
60	37,05	0,62	33,82	0,77	30,13	0,99	26,64	1,25
75	44,80	0,67	40,43	0,86	35,83	1,09	31,46	1,38
100	68,14	0,47	63,60	0,57	59,37	0,69	54,56	0,83
150	118,78	0,27	114,34	0,32	109,77	0,37	105,14	0,43
200	168,70	0,19	164,21	0,23	159,47	0,26	154,91	0,30

EK-18 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 18.1. Cu(II) iyonu için farklı pH değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
pH	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
3,0	0,914	0,0935	7,00	0,987	0,0131	5,83	0,34	0,991	0,9667	5,08
3,5	0,906	0,1115	11,09	0,997	0,0157	8,96	1,08	0,968	1,2765	8,3
4,0	0,903	0,1168	11,76	0,998	0,0176	9,71	1,46	0,979	1,2704	9,11
4,5	0,918	0,1327	14,30	0,999	0,0196	10,75	2,04	0,951	1,3222	10,21
5,0	0,950	0,1437	17,21	0,999	0,0202	12,14	2,72	0,971	1,3685	11,60

q_1, q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Çizelge 18.2. Cu(II) iyonu için 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_0	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
20	0,804	0,1087	1,21	0,995	0,1022	2,59	0,62	0,987	0,716	2,47
40	0,826	0,1218	3,48	0,993	0,0392	5,27	0,97	0,983	1,2343	4,98
50	0,840	0,1253	4,38	0,996	0,0364	6,61	1,44	0,985	1,4247	6,28
60	0,887	0,1313	8,56	0,995	0,0214	8,18	1,26	0,989	1,5549	7,66
75	0,908	0,1359	15,01	0,998	0,0179	10,64	1,81	0,973	1,3913	10,05
100	0,943	0,1389	18,38	0,998	0,0165	11,27	1,87	0,983	1,3989	10,65
150	0,908	0,1453	19,19	0,998	0,0162	11,40	1,87	0,986	1,4054	10,75
200	0,855	0,1525	20,48	0,998	0,0155	11,56	1,84	0,987	1,4495	10,88

C_0 (ppm); q_1, q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

EK-18 (Devam) Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 18.3. Cu(II) iyonu için 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C ₀	R ₁ ²	k ₁	q ₁	R ₂ ²	k ₂	q ₂	h	R _i ²	k _i	q _{d,exp}
20	0,858	0,1216	1,53	0,997	0,1059	2,93	0,84	0,992	0,7462	2,81
40	0,866	0,1287	4,20	0,996	0,0403	5,96	1,30	0,985	1,2982	5,67
50	0,845	0,1347	5,01	0,997	0,0378	7,46	1,93	0,988	1,4921	7,15
60	0,897	0,1391	9,98	0,997	0,0221	9,22	1,68	0,991	1,6255	8,71
75	0,947	0,1433	17,70	0,999	0,0195	12,11	2,61	0,972	1,3946	11,56
100	0,919	0,1467	19,27	0,999	0,0183	12,66	2,67	0,978	1,4317	12,08
150	0,894	0,1488	20,08	0,999	0,0177	12,79	2,63	0,985	1,4099	12,18
200	0,858	0,1534	21,27	0,999	0,0168	12,92	2,54	0,987	1,4500	12,30

C₀ (ppm); q₁, q₂ (mg/g); k₁ (L/dk); k₂ (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Çizelge 18.4. Cu(II) iyonu için 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C ₀	R ₁ ²	k ₁	q ₁	R ₂ ²	k ₂	q ₂	h	R _i ²	k _i	q _{d,exp}
20	0,827	0,1241	1,52	0,997	0,1095	3,29	1,11	0,990	0,7938	3,18
40	0,851	0,1336	4,47	0,997	0,0418	6,66	1,70	0,986	1,3577	6,38
50	0,838	0,1368	5,26	0,998	0,0394	8,38	2,57	0,987	1,5472	8,08
60	0,872	0,1419	10,57	0,998	0,0230	10,47	2,29	0,992	1,695	9,98
75	0,905	0,1488	18,60	0,999	0,0213	13,55	3,62	0,981	1,3081	13,04
100	0,901	0,1495	19,87	0,999	0,0199	14,10	3,66	0,983	1,3651	13,56
150	0,864	0,1541	21,21	0,999	0,0188	14,23	3,51	0,985	1,4139	13,66
200	0,875	0,1580	22,91	0,999	0,0178	14,39	3,38	0,982	1,5074	13,78

C₀ (ppm); q₁, q₂ (mg/g); k₁ (L/dk); k₂ (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

EK-18 (Devam) Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 18.5. Cu(II) iyonu için 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_0	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
20	0,846	0,1271	1,65	0,998	0,1146	3,64	1,43	0,986	0,8275	3,54
40	0,905	0,1384	5,43	0,998	0,0431	7,38	2,18	0,987	1,393	7,11
50	0,834	0,1416	5,49	0,998	0,0411	9,32	3,35	0,977	1,6511	9,03
60	0,859	0,1469	10,93	0,998	0,0255	11,55	3,15	0,991	1,6726	11,11
75	0,917	0,1509	18,86	0,999	0,0226	14,99	4,75	0,971	1,3718	14,50
100	0,872	0,1548	20,67	0,999	0,0212	15,55	4,80	0,982	1,3599	15,05
150	0,883	0,1596	23,46	0,999	0,0196	15,67	4,49	0,985	1,4134	15,14
200	0,882	0,1644	25,88	0,999	0,0187	15,82	4,35	0,986	1,4601	15,25

C_0 (ppm); q_1 , q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Çizelge 18.6. Cu(II) iyonu için 30 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_b	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
0,5	0,876	0,1112	62,24	0,987	1,8231 $\times 10^{-3}$	33,00	1,42	0,951	4,1704	27,88
1,0	0,928	0,1211	43,64	0,998	5,4693 $\times 10^{-3}$	27,62	3,63	0,880	2,8397	25,76
2,0	0,888	0,1345	23,70	0,999	0,0119	17,09	3,12	0,945	2,0808	16,20
3,0	0,946	0,1435	17,84	0,999	0,0191	12,12	2,55	0,974	1,4003	11,55
4,0	0,885	0,1465	14,01	0,999	0,0230	8,48	1,48	0,965	1,0208	8,02
5,0	0,854	0,1504	11,07	0,997	0,0246	6,00	0,76	0,968	0,8585	5,57

C_b (g/L); q_1 , q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

EK-18 (Devam) Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 18.7. Cu(II) iyonu için 50 °C’de farklı biyokütle derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_b	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
0,5	0,897	0,1145	69,10	0,997	2,6426 $\times 10^{-3}$	40,65	3,59	0,924	4,5371	36,86
1,0	0,937	0,1239	48,89	0,999	5,9542 $\times 10^{-3}$	34,25	6,28	0,865	3,079	32,47
2,0	0,947	0,1423	28,12	0,999	0,0130	20,00	4,79	0,958	2,1852	19,19
3,0	0,918	0,1509	18,95	0,999	0,0224	14,99	4,72	0,970	1,3863	14,51
4,0	0,866	0,1532	15,12	0,999	0,0252	9,98	2,30	0,961	1,0898	9,55
5,0	0,873	0,1541	12,02	0,998	0,0277	7,29	1,32	0,963	0,9378	6,90

C_b (g/L); q_1, q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Ek-19 Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Çizelge 19.1. Cu(II) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	k_2	$\ln k_2$
20	293,15	3,4112	0,0181	-4,0118
30	303,15	3,2987	0,0198	-3,9221
40	313,15	3,1934	0,0217	-3,8304
50	323,15	3,0945	0,0227	-3,7854

EK-20 Cu(II) iyonu biyosorpsiyonunda kullanılan biyokütlenin desorpsiyonu ve yeniden kullanımı

Çizelge 20.1. Cu(II) biyosorpsiyonu sonunda 0,1 M EDTA çözeltisi ile geri kazanılan biyokütlenin arka arkaya dört kez belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t (dakika)	1. Kullanım	2. Kullanım	3. Kullanım	4. Kullanım
0	75,12	75,07	75,08	75,10
5	57,17	59,78	59,96	59,69
10	51,60	54,14	54,37	54,05
15	48,81	51,33	51,54	51,27
20	46,05	48,49	48,67	48,42
25	43,55	45,95	46,12	45,91
30	41,62	43,96	44,09	43,88
40	40,41	42,71	42,81	42,62
60	40,38	42,69	42,80	42,60
90	40,35	42,68	42,78	42,55
120	40,37	42,68	42,79	42,59

EK-21 Çeşitli ön işlemler uygulanmış biyokütlenin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 21.1. Ön işlem uygulanmış biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t (dakika)	Ön işlem uygulanmamış biyokütle	Metanol ile muamele edilmiş biyokütle	Isı ile muamele edilmiş biyokütle	Etanol ile muamele edilmiş maya	NaOH ile muamele edilmiş biyokütle
0	75,08	75,08	75,08	75,08	75,08
5	56,71	70,54	56,47	55,87	54,66
10	51,30	67,12	48,21	43,33	38,47
15	48,42	64,96	43,03	35,09	27,97
20	45,88	63,33	39,67	30,69	21,99
25	43,53	63,31	39,64	30,65	21,98
30	41,28	63,30	39,61	30,61	21,95
40	40,26	63,27	39,60	30,60	21,91
60	40,25	63,26	39,60	30,58	21,88
90	40,24	63,23	39,55	30,55	21,81
120	40,24	63,22	39,58	30,55	21,87

EK-22 Üreme eğrisinin farklı fazlarından alınan biyokütlelerin Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanımı

Çizelge 22.1. Üreme eğrisinin logaritmik ve durağan fazlarından alınan biyokütlelerin belirlenen en uygun ortam koşullarında Cu(II) biyosorpsiyonunda kullanım sonuçları

t (dakika)	Logaritmik fazdan (t = 21. saat) alınan maya	Durağan fazdan (t = 27. saat) alınan maya	Durağan fazdan (t = 48. saat) alınan maya
0	75,11	75,11	75,11
5	56,82	61,58	69,61
10	51,36	56,12	66,28
15	48,43	53,03	63,65
20	45,95	50,56	61,85
25	43,60	48,14	60,24
30	41,34	45,82	58,71
40	40,31	44,74	57,88
60	40,29	43,97	56,96
90	40,23	43,95	56,23
120	40,28	43,95	56,21

EK-23 Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Çizelge 23.1. Cr(VI) iyonu için kalibrasyon grafiği değerleri

C (ppm)	Absorbans (A)
0,1	0,076
0,3	0,225
0,5	0,375
0,7	0,524
0,9	0,678
1,0	0,764

EK-24 *Saccharomyces cerevisiae* ile Cr(VI) biyosorpsiyonunun dengeye gelme süresi

Çizelge 24.1. 100 ppm Cr(VI) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim ve pH değışimi

t (dakika)	C (ppm)	pH
0	101,45	2,00
15	83,16	2,03
30	79,66	2,04
45	76,20	2,07
60	73,55	2,08
75	70,98	2,10
90	68,14	2,14
105	66,31	2,17
120	64,54	2,18
150	62,21	2,14
180	62,18	2,13
210	62,18	2,17
240	62,15	2,13
300	62,17	2,13

EK-25 20 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 25.1. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dk)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm	150 ppm
0	20,82	40,55	49,85	60,31	79,88	100,22	151,66
15	17,68	32,51	38,45	44,38	62,70	82,24	133,30
30	15,48	29,33	34,93	40,29	59,34	78,96	129,81
45	13,73	26,56	31,88	37,11	55,96	75,81	126,73
60	12,41	24,36	29,13	34,31	53,07	73,08	124,06
75	11,35	22,22	26,76	31,91	50,86	70,76	121,71
90	10,42	20,39	24,51	29,77	48,71	68,55	119,58
105	9,75	18,62	22,74	27,80	46,64	66,63	117,62
120	9,41	17,41	21,17	26,01	44,88	64,87	115,95
150	9,41	17,41	20,69	24,51	42,97	62,44	113,16
180	9,40	17,41	20,68	24,51	42,96	62,41	113,14
210	9,39	17,40	20,68	24,50	42,96	62,40	113,12
240	9,34	17,33	20,62	24,46	42,87	62,39	113,11
300	9,30	17,27	20,59	24,44	42,92	62,38	113,11

Çizelge 25.2. 20 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C ₀ (ppm)	% Giderim	Metal Kazanım (q - mg/g)
20	55,33	1,44
40	57,41	2,91
50	58,70	3,66
60	59,48	4,48
80	46,27	4,62
100	37,76	4,73
150	25,42	4,82

EK-26 30 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

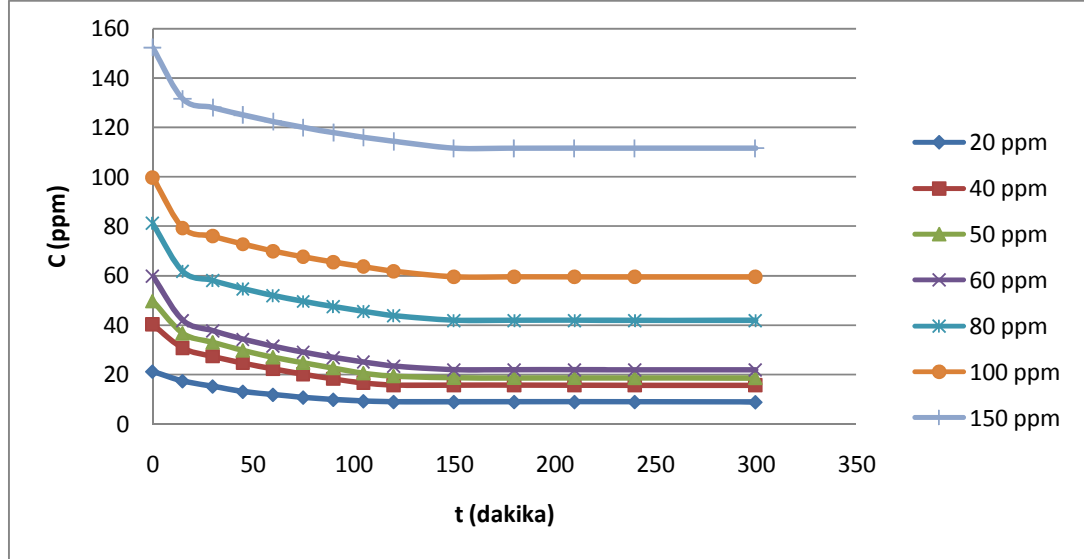
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 30 °C sıcaklık, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 26.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 30 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 26.1’de verilmiştir.

Çizelge 26.1. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dk)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm	150 ppm
0	21,12	40,14	49,65	59,82	81,11	99,74	152,37
15	17,23	30,58	36,57	41,88	61,63	79,34	131,51
30	15,06	27,17	32,91	37,65	57,98	75,95	128,03
45	12,92	24,47	29,65	34,17	54,64	72,74	124,96
60	11,67	22,13	26,88	31,34	51,80	69,97	122,33
75	10,54	19,91	24,66	28,97	49,48	67,63	119,91
90	9,68	18,04	22,50	26,81	47,31	65,51	117,85
105	9,04	16,42	20,44	24,95	45,43	63,62	115,90
120	8,74	15,54	19,31	23,31	43,67	61,85	114,32
150	8,74	15,54	18,59	21,84	41,79	59,57	111,51
180	8,73	15,53	18,58	21,83	41,79	59,56	111,51
210	8,71	15,51	18,56	21,81	41,77	59,53	111,50
240	8,73	15,46	18,53	21,78	41,73	59,51	111,50
300	8,65	15,43	18,51	21,77	41,75	59,52	111,49

EK-26 (Devam) 30 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi



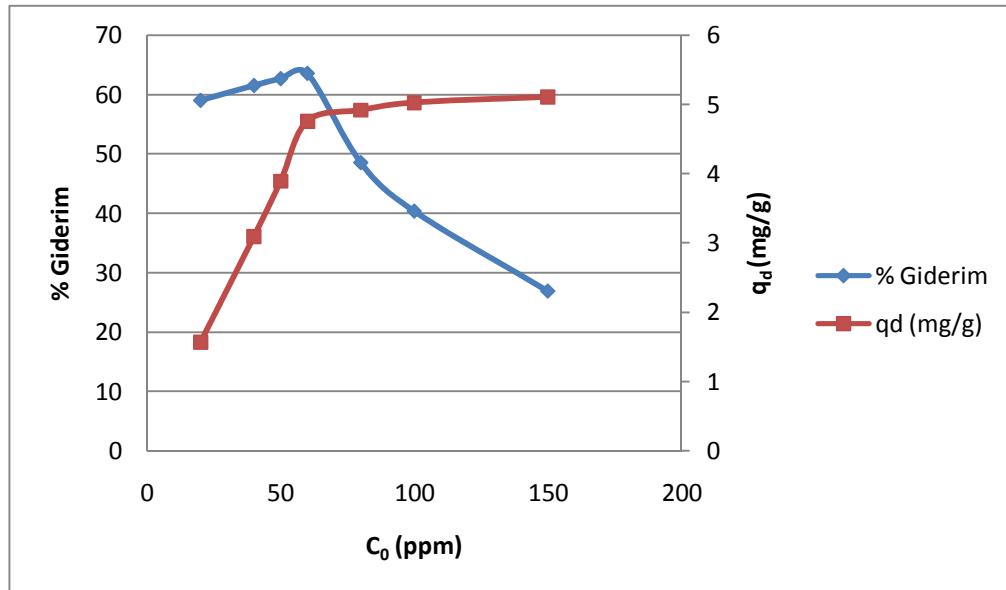
Şekil 26.1. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 2,0; T = 30 °C; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değeri hesaplanmıştır. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 26.2’de verilmiştir.

EK-26 (Devam) 30 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 26.2. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal Kazanım (q - mg/g)
20	59,04	1,56
40	61,56	3,09
50	62,72	3,89
60	63,61	4,76
80	48,53	4,92
100	40,33	5,03
150	26,83	5,11



Şekil 26.2. 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI), biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-27 40 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

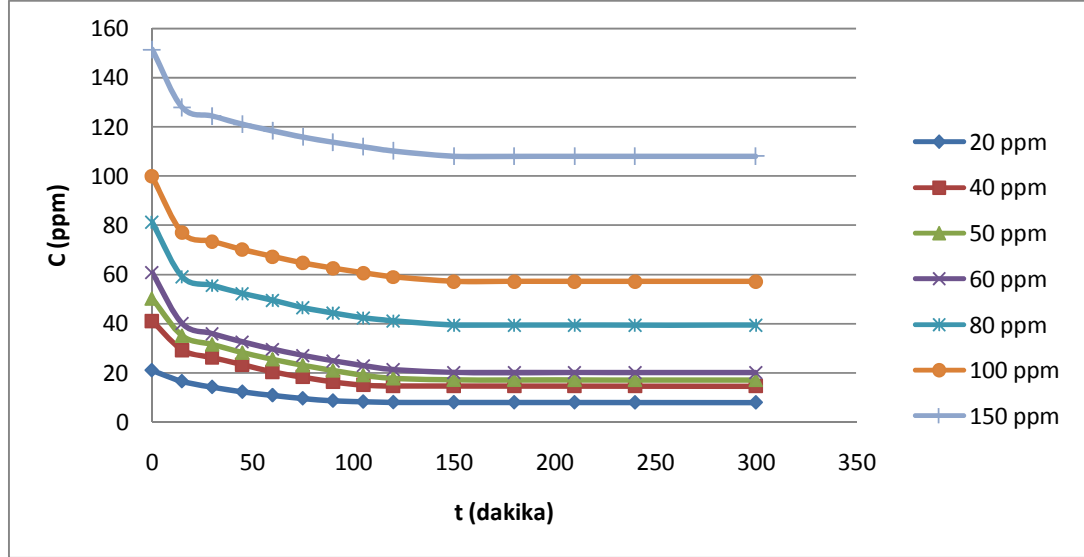
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 40 °C sıcaklık, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 27.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 40 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 27.1’de verilmiştir.

Çizelge 27.1. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dk)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm	150 ppm
0	20,88	40,96	50,12	60,75	81,18	99,85	151,45
15	16,44	29,17	34,96	39,97	58,91	76,89	127,83
30	14,11	26,06	31,42	35,90	55,42	73,35	124,31
45	12,18	23,21	28,08	32,51	52,12	70,03	120,99
60	10,77	20,28	25,38	29,58	49,38	67,20	118,28
75	9,49	18,14	22,93	27,01	46,33	64,57	115,73
90	8,58	16,22	20,84	24,85	44,17	62,44	113,65
105	8,18	14,93	18,91	22,91	42,25	60,58	111,83
120	7,94	14,57	17,65	21,28	41,01	58,91	110,09
150	7,93	14,57	17,01	20,11	39,31	57,09	107,96
180	7,91	14,55	17,01	20,10	39,29	57,07	107,94
210	7,90	14,54	16,99	20,08	39,28	57,06	107,94
240	7,86	14,50	16,96	20,08	39,24	57,04	107,94
300	7,85	14,48	16,95	20,06	39,26	57,05	107,93

EK-27 (Devam) 40 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi



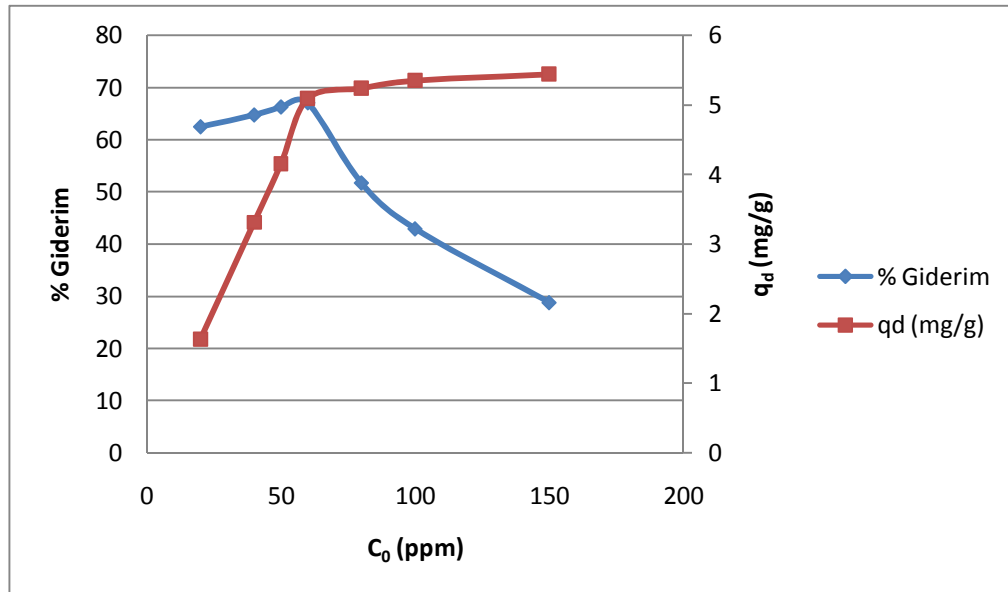
Şekil 27.1. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 2,0; T = 40 °C; $C_b = 8$ g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 27.2’de verilmiştir.

EK-27 (Devam) 40 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 27.2. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal Kazanım (q - mg/g)
20	62,40	1,63
40	64,65	3,31
50	66,18	4,15
60	66,98	5,09
80	51,64	5,24
100	42,86	5,35
150	28,74	5,44



Şekil 27.2. 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-28 50 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

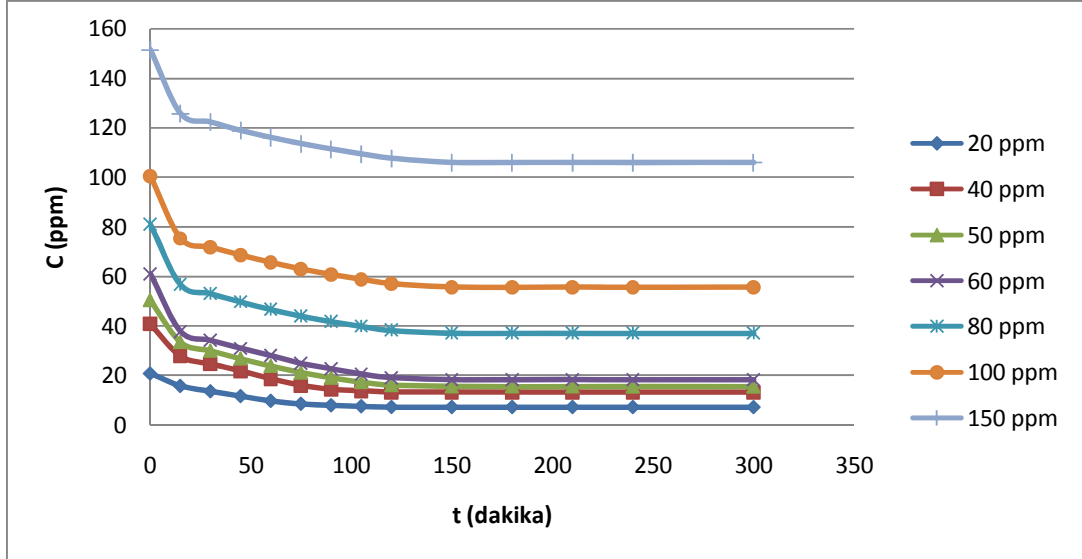
Bu çalışmada kullanılan ortam koşulları; pH 2,0, 50 °C sıcaklık, 8 g/L biyokütle derişimi ve 140 rpm karıştırma hızı şeklindedir.

Çizelge 28.1’de verilen veriler yardımıyla çizilen, 50 °C sıcaklık değerinde farklı başlangıç metal iyonu derişimine sahip Cu(II) çözeltileri biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri Şekil 28.1’de verilmiştir.

Çizelge 28.1. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) çözeltisi biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri

t (dk)	20 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm	150 ppm
0	20,75	40,78	50,31	60,95	80,95	100,44	151,56
15	15,71	27,74	33,39	37,71	56,66	75,28	125,77
30	13,54	24,51	29,92	34,12	53,03	71,71	122,31
45	11,58	21,74	26,73	30,88	49,65	68,54	118,88
60	9,65	18,53	23,76	27,95	46,58	65,53	116,09
75	8,46	15,87	21,10	24,76	43,93	62,91	113,61
90	7,87	14,22	19,04	22,64	41,72	60,67	111,40
105	7,47	13,69	17,25	20,49	39,81	58,73	109,45
120	7,16	13,17	16,01	19,04	38,14	57,01	107,68
150	7,15	13,17	15,52	18,23	37,03	55,59	105,97
180	7,15	13,15	15,52	18,23	37,01	55,57	105,97
210	7,14	13,13	15,50	18,22	37,00	55,57	105,965
240	7,12	13,11	15,47	18,20	36,98	55,53	105,94
300	7,11	13,10	15,48	18,20	36,99	55,56	105,96

EK-28 (Devam) 50 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi



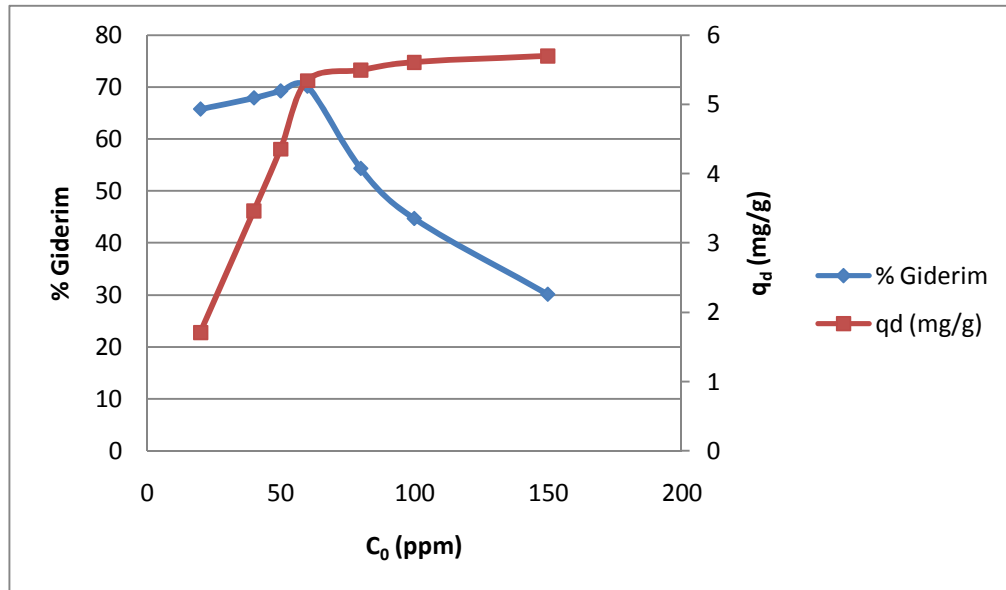
Şekil 28.1. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için zamana bağlı olarak derişim değışimleri (pH = 2,0; T = 50 °C; C_b = 8 g/L; Karıştırma hızı = 140 rpm)

50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için elde edilen zamana karşı derişim verileri kullanılarak her başlangıç metal iyonu derişimi değeri için % giderim ve metal kazanımı (q – mg/g) değerleri hesaplanmıştır. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerleri için % giderim ve metal kazanım grafikleri, Şekil 28.2’de verilmiştir.

EK-28 (Devam) 50 °C’de en uygun başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin belirlenmesi

Çizelge 28.2. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q) değerleri

C_0 (ppm)	% Giderim	Metal Kazanım (q - mg/g)
20	65,74	1,71
40	67,88	3,46
50	69,23	4,35
60	70,14	5,34
80	54,31	5,50
100	44,68	5,61
150	30,09	5,70



Şekil 28.2. 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde Cr(VI) biyosorpsiyonu için maya üzerine % giderim ve metal kazanım (q_d) değerleri

EK-29 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için
adsorpsiyon izotermi

Çizelge 29.1. Cr(VI) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de adsorpsiyon izotermi
değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)	C _d (ppm)	q _d (mg/g)
20	9,30	1,44	8,65	1,56	7,85	1,63	7,11	1,71
40	17,27	2,91	15,43	3,09	14,48	3,31	13,10	3,46
50	20,59	3,66	18,51	3,89	16,95	4,15	15,48	4,35
60	24,44	4,48	21,77	4,76	20,06	5,09	18,20	5,34
80	42,92	4,62	41,75	4,92	39,26	5,24	36,99	5,50
100	62,38	4,73	59,52	5,03	57,05	5,35	55,56	5,61
150	113,11	4,82	111,49	5,11	107,93	5,44	105,96	5,70

EK-30 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi

Çizelge 30.1. Cr(VI) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Langmuir izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)	C _d (ppm)	C _d /q _d (g/L)
20	9,30	6,46	8,65	5,55	7,85	4,82	7,11	4,17
40	17,27	5,94	15,43	4,99	14,48	4,38	13,10	3,79
50	20,59	5,63	18,51	4,76	16,95	4,08	15,48	3,56
60	24,44	5,45	21,77	4,57	20,06	3,94	18,20	3,41
80	42,92	9,29	41,75	8,49	39,26	7,49	36,99	6,73
100	62,38	13,19	59,52	11,84	57,05	10,66	55,56	9,90
150	113,11	23,47	111,49	21,82	107,93	19,84	105,96	18,59

EK-31 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için
Freundlich izotermi

Çizelge 31.1. Cr(VI) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Freundlich izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d	ln C _d	ln q _d
20	2,23	0,37	2,16	0,45	2,06	0,49	1,96	0,53
40	2,85	1,07	2,74	1,13	2,67	1,20	2,57	1,24
50	3,03	1,30	2,92	1,36	2,83	1,42	2,74	1,47
60	3,20	1,50	3,08	1,56	3,00	1,63	2,90	1,68
80	3,76	1,53	3,73	1,59	3,67	1,66	3,61	1,70
100	4,13	1,55	4,09	1,62	4,04	1,68	4,02	1,73
150	4,73	1,57	4,71	1,63	4,68	1,69	4,66	1,74

EK-32 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 32.1. Cr(VI) iyonu için 20, 30, 40 ve 50 °C’de Temkin izotermi değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C ₀ (ppm)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)	ln C _d	q _d (mg/g)
20	2,23	1,44	2,16	1,56	2,06	1,63	1,96	1,71
40	2,85	2,91	2,74	3,09	2,67	3,31	2,57	3,46
50	3,03	3,66	2,92	3,89	2,83	4,15	2,74	4,35
60	3,20	4,48	3,08	4,76	3,00	5,09	2,90	5,34
80	3,76	4,62	3,73	4,92	3,67	5,24	3,61	5,50
100	4,13	4,73	4,09	5,03	4,04	5,35	4,02	5,61
150	4,73	4,82	4,71	5,11	4,68	5,44	4,66	5,70

EK-33 Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 33.1. Langmuir modelinden elde edilen b sabitleri ile Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	b	ln b
20	293,15	3,4112	0,0705	-2,6529
30	303,15	3,2987	0,0825	-2,4950
40	313,15	3,1934	0,0914	-2,3923
50	323,15	3,0945	0,1043	-2,2609

EK-34 Denge sabiti (K_c) değerleri ile Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon ısısının hesaplanması

Çizelge 34.1. 20, 30, 40 ve 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimleri için C_{eq} ve K_c ($C_{ad,eq}/C_{eq}$) değerleri

	20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C_0 (ppm)	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c	C_{eq}	K_c
20	9,30	1,24	8,65	1,44	7,85	1,66	7,11	1,92
40	17,27	1,35	15,43	1,60	14,48	1,83	13,10	2,11
50	20,59	1,42	18,51	1,68	16,95	1,96	15,48	2,25
60	24,44	1,47	21,77	1,75	20,06	2,03	18,20	2,35
80	42,92	0,86	41,75	0,94	39,26	1,07	36,99	1,19
100	62,38	0,61	59,52	0,68	57,05	0,75	55,56	0,81
150	113,11	0,34	111,49	0,37	107,93	0,40	105,96	0,43

EK-35 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 35.1. Cr(VI) iyonu için 30 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemi kinetik modeli			İkinci derecemi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C ₀	R ₁ ²	k ₁	q ₁	R ₂ ²	k ₂	q ₂	h	R _i ²	k _i	q _{d,exp}
20	0,921	0,0276	1,58	0,993	0,0202	1,76	0,05	0,982	0,154	1,56
40	0,904	0,0299	3,59	0,993	0,0108	3,47	0,10	0,998	0,273	3,09
50	0,947	0,0322	5,75	0,995	8,617 x10 ⁻³	4,37	0,13	0,982	0,289	3,89
60	0,926	0,0346	7,48	0,997	8,048 x10 ⁻³	5,26	0,18	0,991	0,312	4,76
80	0,902	0,0369	9,18	0,997	7,750 x10 ⁻³	5,44	0,19	0,995	0,309	4,92
100	0,901	0,0392	10,47	0,996	7,478 x10 ⁻³	5,56	0,19	0,997	0,305	5,03
150	0,866	0,0415	11,83	0,996	7,226 x10 ⁻³	5,65	0,19	0,999	0,305	5,11

C₀ (ppm); q₁, q₂ (mg/g); k₁ (L/dk); k₂ (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Çizelge 35.2. Cr(VI) iyonu için 40 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemi kinetik modeli			İkinci derecemi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C ₀	R ₁ ²	k ₁	q ₁	R ₂ ²	k ₂	q ₂	h	R _i ²	k _i	q _{d,exp}
20	0,933	0,0299	1,59	0,992	0,0224	1,82	0,06	0,977	0,156	1,63
40	0,913	0,0322	3,43	0,995	0,0134	3,64	0,15	0,990	0,275	3,31
50	0,942	0,0346	6,12	0,996	9,266 x10 ⁻³	4,59	0,16	0,981	0,290	4,15
60	0,930	0,0369	8,59	0,997	8,753 x10 ⁻³	5,56	0,23	0,988	0,314	5,09
80	0,919	0,0392	9,16	0,997	8,553 x10 ⁻³	5,71	0,24	0,990	0,312	5,24
100	0,907	0,0415	10,94	0,997	8,281 x10 ⁻³	5,85	0,24	0,994	0,311	5,35
150	0,886	0,0438	12,05	0,997	8,086 x10 ⁻³	5,95	0,24	0,996	0,308	5,44

C₀ (ppm); q₁, q₂ (mg/g); k₁ (L/dk); k₂ (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

EK-35 (Devam) Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin kinetik modellere uygulanması

Çizelge 35.3. Cr(VI) iyonu için 50 °C’de farklı başlangıç metal iyonu derişimi değerlerinde kinetik model hız sabitlerinin karşılaştırılması

	Birinci derecemsi kinetik modeli			İkinci derecemsi kinetik modeli				Partikül içi difüzyon		
C_0	R_1^2	k_1	q_1	R_2^2	k_2	q_2	h	R_i^2	k_i	$q_{d,exp}$
20	0,925	0,0322	1,76	0,993	0,0242	1,88	0,07	0,967	0,158	1,71
40	0,936	0,0346	3,69	0,996	0,0150	3,76	0,18	0,978	0,277	3,46
50	0,945	0,0369	6,97	0,996	$9,888 \times 10^{-3}$	4,79	0,19	0,977	0,292	4,35
60	0,925	0,0392	8,77	0,997	$9,345 \times 10^{-3}$	5,78	0,27	0,983	0,317	5,34
80	0,927	0,0415	10,33	0,997	$9,171 \times 10^{-3}$	5,95	0,28	0,988	0,314	5,50
100	0,904	0,0438	11,56	0,997	$8,896 \times 10^{-3}$	6,06	0,28	0,991	0,313	5,61
150	0,877	0,0461	13,55	0,997	$8,664 \times 10^{-3}$	6,17	0,28	0,994	0,311	5,70

C_0 (ppm); q_1 , q_2 (mg/g); k_1 (L/dk); k_2 (g/mg.dk); h (mg/g.dk); k_i (mg/g.dk^{0.5})

Ek-36 Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Çizelge 36.1. Cr(VI) iyonunun *Saccharomyces cerevisiae* ile biyosorpsiyonunda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

T (°C)	T (K)	$1/T \times 10^3$	k_2	$\ln k_2$
20	293,15	3,4112	0,0074	-4,9039
30	303,15	3,2987	0,0081	-4,8223
40	313,15	3,1934	0,0088	-4,7384
50	323,15	3,0945	0,0094	-4,6729

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKÇELİK, Öznur
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.12.1984 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (537) 312 81 46
e-mail : oznurakcelik@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2006
Lise	Özel Samanyolu Fen Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Voleybol, Bilgisayar teknolojileri