

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİTYUM(I) BİYOGİDERİMİNDE MİKROORGANİZMALARIN KULLANIMI

Gülşah Büşra YALÇINKAYA

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

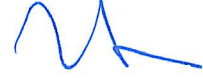
Gülşah Büşra YALÇINKAYA tarafından hazırlanan “**Lityum(I) Biyogideriminde Mikroorganizmaların Kullanımı**” adlı tez çalışması 02/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Zümriye AKSU
Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY
Ankara Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davranıldığını, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

02/05/2019



Gülşah Büşra YALÇINKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİTYUM(I) BİYOGİDERİMİNDE MİKROORGANİZMALARIN KULLANIMI

Gülşah Büşra YALÇINKAYA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

Tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı, Kültür Koleksiyonu'ndan sağlanan bir filamentli fungus (*Aspergillus versicolor*) ve bir maya (*Kluyveromyces marxianus*) lityum(I) gideriminde biyosorbent olarak kullanılmıştır. En yüksek biyosorpsiyon veriminin elde edilmesi amacıyla pH (3-10), başlangıç lityum(I) konsantrasyonu (2.5-20 mg/L), yabancı iyon ilavesi (20 mg/L Mg^{+2} ve 40 mg/L Na^{+}) ve biyosorbent konsantrasyonu (1-2 g/L) gibi parametreler optimize edilmiştir.

Denemeler sonunda, *A. versicolor* ve *K. marxianus* biyokütlelerinin en yüksek lityum(I) giderimini pH 9'da gerçekleştirdiği görülmüştür. Kullanılan her iki biyosorbent için de artan lityum(I) konsantrasyonları biyogiderimi olumsuz yönde etkilemiştir. En yüksek biyogiderim, en düşük başlangıç lityum(I) konsantrasyonunda *A. versicolor* için %17.4 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda *K. marxianus* için en düşük konsantrasyonda %21.7 oranında biyosorpsiyon gerçekleştirmiştir. Biyosorbentlerin konsantrasyonları 2 g/L olduğunda *A. versicolor* için lityum(I) biyogiderimi %18.5, *K. marxianus* için ise %23.6 değerine ulaşılmıştır. Çözelti içine ilave edilen yabancı iyonların lityum(I) giderimi üzerinde olumsuz bir etki göstermediği görülmüştür.

Yapılan deneyler için, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri hesaplanarak adsorpsiyon dengesinin her iki adsorpsiyon modeline de uyduğu belirlenmiştir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar, *A. versicolor* ve *K. marxianus* biyokütlelerinin, son yıllarda kullanımı giderek artan lityum(I) biyogideriminde önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Mayıs 2019, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Filamentli fungus, Maya, *Aspergillus versicolor*, *Kluyveromyces marxianus*, Biyosorpsiyon, Lityum

ABSTRACT

Master Thesis

THE USAGE OF MICROORGANISMS FOR LITHIUM(I) BIOREMOVAL

Gülşah Büşra YALÇINKAYA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied
Science Department of Biology

Supervisor: Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY

In the thesis, a filamentous fungus (*Aspergillus versicolor*) and a yeast (*Kluyveromyces marxianus*) obtained from the Culture Collection of Ankara University, Biology Department, Biotechnology Research Laboratory were used as biosorbent in the removal of lithium(I). In order to obtain the highest biosorption efficiency, parameters such as pH (3-10), initial lithium concentration (2.5-20 mg/L), foreign ion addition (20 mg/L Mg^{+2} ve 40 mg/L Na^{+}) and biosorbent concentration (1-2 g/L) were optimized.

At the end of the experiments, the highest lithium(I) removal for *A. versicolor* and *K. marxianus* biomass was observed at pH 9. Increased lithium(I) concentrations had a negative effect on removal for both biosorbents. The highest the bioremoval was found as 17.4% for *A. versicolor* at the lowest initial lithium(I) concentration. In the same conditions, *K. marxianus* showed 21.7% biosorption yield at the lowest lithium(I) concentration. When the concentrations of biosorbents were 2 g/L, the lithium(I) removal for *A. versicolor* was 18.5%, while this value was 23.6% for *K. marxianus*. It has been found that foreign ions do not have a negative effect on lithium(I) removal.

For this study, Langmuir and Freundlich adsorption models were shown to describe the adsorption equilibrium of mathematically, the model constants were calculated and the adsorption balance was matched to both adsorption models.

According to the results obtained from these experiments, the biomass of *A. versicolor* and *K. marxianus* have a good potential for use in biosorption of lithium(I) which has increasing usage in recent years.

May 2019, 74 pages

Key Words: Filamentous fungi, Yeast, *Aspergillus versicolor*, *Kluyveromyces marxianus*, Biosorption, Lithium

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi büyük bir titizlikle yöneten, bilgisi ve tecrübesiyle çalışmama yön veren, emeğini ve yardımını esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof. Dr. Sevgi ERTUĞRUL KARATAY'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) ve sayın Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e, (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü) tez çalışmam boyunca, değerli katkılarıyla çalışmamı yönlendiren sayın Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya (Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği) ve Arş. Gör. Dr. Hande GÜNAN YÜCEL'e (Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği) teşekkürlerimi sunarım. Tezimin deney aşamalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji laboratuvarındaki Arş. Gör. EKİN DEMİRAY'a, çok sevgili canım arkadaşlarım, HÜSEYİN KAAN KABADAYI, GÖZDE BODUR, İPEK ÖZEREN ve TUĞÇE USTA'ya teşekkür ederim. Her zaman yanımda olup beni her türlü koşulda destekleyen büyük fedakarlık gösteren canım annem GÜLDEN YALÇINKAYA, canım babam YUSUF YALÇINKAYA ve kardeşim FEHMİ YALÇINKAYA'ya sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Gülşah Büşra YALÇINKAYA
Ankara, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Kirlilik	4
2.1.1 Toprak kirliliği	4
2.1.2 Su kirliliği.....	5
2.2 Kirleticiler	5
2.2.1 Organik kirleticiler	5
2.2.2 İnorganik kirleticiler.....	6
2.3 Lityum	7
2.3.1 Lityumunun keşfi ve genel özellikleri.....	7
2.3.2 Lityumun doğada bulunuşu ve elde edilmesi	8
2.3.3 Lityum talebi	11
2.3.4 Lityumun toksik etkileri	13
2.4 Metallerin Giderim ve Geri Kazanım Yöntemleri	14
2.4.1.1 Kimyasal çöktürme	14
2.4.1.2 Koagülasyon ve flokülasyon	15
2.4.1.3 Flotasyon	15
2.4.1.4 İyon değişimi.....	16
2.4.1.5 Membran filtrasyonu	16
2.4.1.6 Elektrokimyasal kazanım yöntemi	17
2.4.1.7 Adsorpsiyon	17
2.5 Biyolojik Yöntemler ve Kullanılan Mekanizmalar	20

2.5.1 Biyobirikim	21
2.5.2 Biyosorpsiyon	22
2.5.2.1 Biyosorpsiyon mekanizmasının arıtım için kullanılmasının avantajları	24
2.5.2.2 İnaktif mikroorganizmaların kullanım avantajları	25
2.6 Su Arıtımında Fungusların Biyosorbent Olarak Kullanımı	27
2.6.1 Fungusların Genel Özellikleri	27
2.6.2 Fungusların Sınıflandırılması	29
2.6.2.1 Makrofunguslar	30
2.6.2.2 Mayalar	30
2.6.2.3 Filamentli Funguslar	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1 Materyal	34
3.1.1 Mikroorganizma kaynağı	34
3.1.2 Deneylerde kullanılan stok çözeltilerin hazırlanması	34
3.2 Yöntem	35
3.2.1 Biyosorbentlerin üretilmesi ve biyosorpsiyon deneyleri için hazırlanması	35
3.2.2 Biyosorpsiyon deneyleri	38
3.2.3 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi	38
3.2.4 Başlangıç lityum(I) konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	38
3.2.5 Başlangıç biyosorbent konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi	38
3.2.6 Yabancı iyon ilavesinin biyosorpsiyona etkisi	39
3.3 Analiz Yöntemleri	39
3.3.2 Biyosorpsiyon veriminin hesaplanması	39
3.3.3. Biyosorpsiyon ve denge biyosorpsiyon kapasiteleri	40
3.3.4 Adsorpsiyon dengesinin belirlenmesinde kullanılan matematiksel modeller	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1 Başlangıç pH değerinin Lityum(I) Biyosorpsiyonuna Etkisi	43
4.2 Başlangıç Lityum(I) Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi	45
4.3 Biyosorbent Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi	47
4.4 Yabancı İyon İlavesinin Biyosorpsiyona Etkisi	49
4.5 Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması	50

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	53
5.1 Tartışma	53
5.1.1 Başlangıç pH değerinin lityum(I) biyosorpsiyonuna etkisi	53
5.1.2 Başlangıç lityum(I) derişiminin biyosorpsiyona etkisi.....	56
5.1.3 Biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	57
5.1.4 Yabancı iyon ilavesinin biyosorpsiyona etkisi	58
5.1.5 Lityum(I) adsorpsiyonun denge modellerinin hesaplanması.....	60
5.1.6 Literatürde Lityum(I) Adsorpsiyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar	61
5.2 Sonuç	65
6. KAYNAKÇA	67
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER DİZİNİ

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Amonyum Sülfat
KH_2PO_4	Potasyumdihidrojen fosfat
HCl	Hidrojen klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
LiCl	Lityum klorür
HCl	Hidrojen klorür
b	Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)
C_{ad}	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
C_{den}	Biyosorpsiyon ortamında dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişim (mg/L)
C_0	Biyosorpsiyon ortamına eklenen başlangıç derişimi (mg/L)
K_F	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
q	Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda adsorbentin adsorpladığı bileşen derişimi (mg/L)
q_m	Kurutulmuş bir gram hücredeki maximum lityum(I) miktarı (mg/g)
q_{den}	Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q^0	Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
R^2	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
X	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 <i>A. versicolor</i> 'ın kurutulmuş biyokütlesi	37
Şekil 3.2 <i>K. marxianus</i> 'un kurutulmuş biyokütlesi.....	37
Şekil 4.1 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri	44
Şekil 4.2 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri.....	46
Şekil 4.3 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri.....	48
Şekil 4.4 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Türkiye’de bazı göl suları Li ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ Derişimleri (Ulusoy 2016).	12
Çizelge 2.2 Biyosorpsiyon ve biyolojik birikimin karşılaştırılması (Lo vd. 2014)	26
Çizelge 3.1 Melaslı besiyeri içeriği (Aksu ve Dönmez 2005)	35
Çizelge 4.1 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları	46
Çizelge 4.2 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları	48
Çizelge 4.3 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda yabancı iyon ilavesi etkisinden elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri.....	49
Çizelge 4.4 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden elde edilen model sabitleri	51
Çizelge 4.5 <i>A. versicolor</i> ve <i>K. marxianus</i> hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel q _e değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q _e değerleriyle karşılaştırılması	51

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan insan nüfusu, endüstriyel gelişmeler ve teknolojinin hızla ilerlemesine paralel olarak çevre kirliliği artış göstermektedir. Çevre kirliliği ile beraber ekolojik bozulma ortaya çıkmaktadır (Martinez vd. 2014). Tarımdan işlenmemiş ve kısmen arıtılmış atık su, madencilik ve enerji santrali atıkları, bataryalar, piller bu tür ciddi ekolojik ve çevresel sorunlarını önemli ölçüde pay sağlamaktadır. Ve bu kirlilik kaynakları su ortamlarına doğrudan boşaltılmaktadır (Wang vd. 2017). Bu çevresel bozulmanın önemli bir kısmını da su kirliliği ve toprak kirliliği oluşturmaktadır. Su ortamına boşaltılan atıklar toprak altına sızarak toprağı kirletmektedir (Doelch vd. 2006).

Sanayi devriminden itibaren yeryüzünde bulunan birçok metal yeniden dağılış göstermiştir. İnsan faaliyetleriyle birlikte artış gösteren maden, metalurji, endüstriyel üretim ile metal içeren bileşiklerin evsel ve tarımsal kullanımı, çevredeki metallerin dağılımını etkilemiştir. Karasal ve sucul ortamlardaki metallerin, toksikolojik etkileri ve besin zincirindeki biyoakümülyasyona bağılı olarak çevresel ve insan sağılığı üzerinde toksikolojik etkileri olduğı gösterilmiştir. Söz konusu bu atıklarda bulunan bazı metal iyonları çevre kirliliğı oluşumunda önem arz etmektedir (Jing ve Kjellerup 2018).

Alkali metallerden hafif bir element olan lityum(I) iyonlarına olan ilgi son zamanlarda oldukça artış göstermiştir. Bu artan talep doğrultusunda, aşırı tüketim beraberinde ciddi kirliliğe sebep olmuştur. Bu yüzden çevredeki lityum(I) iyon kontaminasyonunun çeşitli yollarla temizlenmesi, kirliliğın giderilmesi açısından oldukça önemlidir (Kurniawan vd. 2015).

Lityum havacılık, uçak alaşımları, tıp ve çeşitli endüstrilerde kullanım alanları bulunmaktadır. Bu çeşitli alanlarda kullanımından dolayı ve günümüzde yaygınlaşmasından dolayı, dünyayı ileriye taşıyan enerji metali olarak anılmaktadır. Özellikle lityum(I) iyon pillerine aşırı bir ilgi vardır. Lityum talebi önümüzdeki on yıl içinde giderek artarak, 2025 yılında lityum üretiminin %66 oranında artması beklenmektedir (Wang vd. 2018).

Dünya üzerinde lityumun en çok rastalandığı bölge, Arjantin, Bolivya, Güney Amerika, Şili'dir (Jeong vd. 2015). Ülkemizde ise lityum kaynağı Tuz Gölü'nde rastalanmıştır, fakat ticari açıdan kullanımı mevcut değildir (Ulusoy 2016).

Lityum(I) elementi genellikle cevherlerden elde edilmektedir. Fakat geliştirilen çeşitli yöntemler ve yapılan araştırmalar doğrultusunda tuzlu sulardan geri kazanımı yapılabilmektedir. Lityum cevherlerinin mevcudiyeti sınırlı olduğundan dolayı, tuzlu sulardan lityumun elde edilmesi artacak olan arz ve talep arasındaki boşluğu azaltmaktadır (Wang vd. 2018).

İnsanoğlunun aşırı tüketimin devamında karşımıza çıkan ve özellikle atık sularda oluşan kirlilik genellikle organik ve inorganik olarak gruplandırılmaktadır. Organik kirleticiler boyalar, hidrokarbonlar, fenoller, bifeniller, pestisitler, gübreler ve daha birçoğu bu gruba dahil edilmişken, inorganik kirleticiler ise biyolojik olarak bozulabilen canlı organizmada birikebilen metallerdir (Wang vd. 2017). Bu kirliliği giderebilmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal çökeltme, elektrokimyasal arıtma, membran prosesleri, ters ozmoz, iyon değişimi ve çeşitli fiziksel yöntemler metalleri ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Kullanılan tüm bu süreçler metalleri ortadan kaldırmak için etkili olmuştur fakat metallerin giderim ve geri kazanım yöntemlerinde asıl önemli olan kullanılan yöntemin maliyetinin düşük ve verimliliğinin yüksek olmasıdır. Bunun içinde adsorpsiyon yöntemi maliyeti daha düşük ve verimlidir (Ramrakhiani vd. 2017).

Metallerin arıtım ve geri kazanımda kullanılan çeşitli biyolojik mekanizmalar vardır. Bu mekanizmalardan bazıları biyodegradasyon, biyobirikim, biyoliç ve biyosorpsiyondur. Tüm mekanizmaların ortak noktası biyolojik materyal kullanmak ve daha maliyetli bir şekilde arıtımı sağlamaktır.

Biyosorpsiyon mekanizması, biyolojik materyallerin metal veya organik bileşiklerin, hücresel bileşikler arasında ortaya çıkan fiziksel olmayan bir etkileşim türüdür. Biyolojik materyaller alg, fungus, bakteri türleri olabilmektedir. Mikroorganizmalar kolayca üreyebildikleri, ekonomik açıdan maliyeti az olduğundan iyi birer

biyosorbenttir (Bahafid vd. 2017). Metal iyonların sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu, pH, iyon / yük oranı ve konsantrasyonu ve metal iyonlarının konsantrasyonu, besin maddesi kullanılabilirliği, sıcaklık ve temas süresi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Aksu 2005).

Çeşitli mikroorganizmalar veya biyolojik materyaller kullanılarak, farklı metallerin giderimi üzerine çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Fakat günümüzde üretimi ve tüketimi giderek artan ve ciddi bir çevre sorunu haline gelen lityum iyonlarının biyolojik olarak giderimi ya da geri kazanımı konusunda son beş yıl içerisinde iki çalışmaya (Kurniawan ve Yamamoto 2015, Park vd. 2019) rastlanmıştır.

Ülkemizde bu konuda yapılan bilimsel çalışmaların olmamasının yanı sıra dünya genelinde de bu çalışmalar son on yılı kapsamaktadır. Yapılmış olan bu tez çalışması çevre kirliliğinin boyutlarının izlenebilmesi, lityumun öneminin vurgulanması ve literatüre yapacağı katkı açısından önemlidir.

Sonuç olarak yapılması planlanan tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda önceden izole edilen fungal mikroorganizmalar lityum iyonunun giderim kapasitelerinin belirlenmesi ve giderimin pH, zaman, başlangıç lityum konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu parametreleriyle optimize edilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kirlilik

Çevre kirliliği kentsel yaşamın başlamasıyla ortaya çıkmış, endüstriyel gelişmelerle birlikte artmıştır. Nüfustaki hızlı artış sanayileşme hızının da artmasına neden olmuştur. Buna paralel olarak enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve hızla gelişen teknolojik ilerlemelerde çevrede olumsuz etkiler yaratmıştır. İnsan yaşamının kalitesi yıllar içinde büyük ölçüde iyileşmiş olsa bile, bu gelişimsel faaliyetlerin çevremizdeki kalitenin maliyetinde gerçekleştiğini görmezden gelmek kaçınılmazdır. Çevresel kirlilik; ağır metaller, metal korozyonu, atmosferik çökeltme, toprağa tortu süspansiyonu ve yer altı suları ve su kaynaklarından metal buharlaşması yoluyla da meydana gelebilmektedir (Jacob vd. 2018).

Su, toprak ve hava birbirleriyle etkileşim içindedir ve içinde yaşadığımız fiziki çevreyi oluşturur, ekolojik sistemin baş dinamikleridir. Tüm yaşam formlarının sürdürülebilmesi açısından su, toprak ve hava oldukça önemlidir. Temel yaşam sürekliliği sağlanırken aynı zamanda su, toprak ve havanın bir bütün halinde sürekliliğinin sağlanması gerekmektedir (Menteşe 2017).

2.1.1 Toprak kirliliği

Modern tarıma geçilmesiyle birlikte, toprak gün geçtikçe kirlenmekte ve toprak ekosisteminin dengesi bozulmaktadır. İnsan faaliyetleri sonucunda toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik ve jeolojik yapısının değişime uğrayıp bozulması olayına toprak kirliliği denilmektedir. Çeşitli insan faaliyetleri sonucunda kirlenen toprağın, verimliliği ve kapasitesi de değişime uğramaktadır. Toprak yapısı sulama, gübreleme, zirai müdahale, kimyasal uygulamalar, piller, endüstriyel ve kentsel atık sularının toprağa karışması gibi antropojenik faaliyetlerden kolaylıkla etkilenmekte ve kirlenmektedir (Menteşe 2017).

Pillerin bileşiminde bulunan civa, kadmiyum, kurşun, çinko, lityum ve nikel gibi kimyasal maddeler, pillerin çöplere atılması sonucunda toprağa ve yer altı sularına karışmaktadır. Bunun sonucunda toprak ve su kirliliği meydana gelir ve ekolojik denge bozulmaktadır (Doelsch vd. 2006).

2.1.2. Su kirliliği

Çevre kirliliğinin önemli bir kısmı su kirliliğinden kaynaklı oluşmaktadır. Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, evsel atık sularının %95'i, sanayi atıklarının da %70'i arıtılmadan ortama deşarj edilmektedir. Bunun sonucu olarak temiz su kaynakları kirlenmektedir. Organik kirleticiler, zirai mücadele ilaçları, salgın hastalığa neden olan kirleticiler, inorganik kirleticiler, sediment kökenli kirleticiler, radyoaktif kirleticiler, atık ısısının meydana getirdiği kirlenmeler su kirliliğinin nedenleri arasında gösterilmektedir (Gümrükçüoğlu ve Baştürk 2007).

Atık su, halk sağlığı, ekonomik, çevresel ve estetik koşullar nedeniyle göllere ve akarsulara deşarj edilemeyen evsel kanalizasyon suyu ya da sıvı endüstriyel atıklardır (Madigan vd. 2017).

Arıtılmamış endüstriyel atık sular ve bunların çevreye salınması, su kaynaklarının kalitesini kötüleştirmiştir ve yalnızca su ekosisteminin sağlığını tehlikeye atmakla kalmadı, aynı zamanda insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden oldu. Atık su sistemlerinde bulunan çok çeşitli kirleticiler arasında, metaller, bozulmadığı ve çevrede biyolojik olarak birikme eğilimi göstermediği için en zehirli kirleticilerden biridir (Gogoi vd. 2018).

2.2. Kirleticiler

2.2.1 Organik kirleticiler

Çeşitli endüstriyel işlemlerde üretilen atık sular çoğunlukla toksik olan ve biyolojik maddelere uygun olmayan organik bileşikler içerir. Organik boyalar, hidrokarbonlar,

fenoller, bifeniller, pestisitler, gübreler, deterjanlar, yağlar, gresler, ilaçlar, proteinler, karbonhidratlar ve benzerleri gibi çok sayıda farklı organik kirletici türü bulunmaktadır (Wang vd. 2014).

Organik kirleticiler, biyolojik ve kimyasal bozulmalara karşı direnç göstermeleri nedeniyle doğaya salındığında çok uzun zaman boyunca ayrışmadan kalan bileşiklerdir. Çeşitli kimyasal özelliklere sahiptirler. Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik gösterebilirler (Trellu vd. 2016).

2.2.2 İnorganik kirleticiler

Yeryüzündeki kirlilik en çok sulardan bulaşır, su yağış olarak toprağa dönerken havadaki eriyik halde bulunan gazlar, inorganik maddeleri ve radyoaktif elementleri de içine almaktadır. Aynı zamanda toprak altındaki sızıntılara girerken inorganik maddelerle karışır. Endüstriyel fabrika atıkları, tarım ilaçları ve böcek ilaçları suya karışabilir. Yine aynı şekilde toprak süzüntülerinden lağım suları karışmaktadır (Güler ve Çobanoğlu 1994).

Su içindeki madde, kaynağına göre kabaca inorganik veya organik olarak sınıflandırılmaktadır. Organik bileşikler genelde kokuya, renge ve tada neden olurken, bulanıklık yaratan maddeler çoğunlukla inorganiktir. Suların içerisinde bulunan metaller, solventler, toksik organik ve inorganik kimyasallar canlılığın yapısını da olumsuz etkilemektedir (Güler ve Çobanoğlu 1994).

Organik kirleticilerden birçok özellik yönünden ayrılan inorganik kirleticilerden metaller, biyolojik olarak bozulabilmekte ve canlı organizmalarda ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açar, yavaş yavaş birikebilmektedir (Wang vd. 2017).

İnorganik kirleticilerden olan ağır metaller, aslında periyodik cetvelde var olan bir grup değildir. Yüksek yoğunluğa sahip olan herhangi bir metalik grubu temsil etmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki yapmasından dolayı genellikle inorganikler

içerisinde dikkat çekici olmuşlardır (Wang vd. 2017). Ağır metaller kadar olmasa da alkali metallerde kullanım alanları genişledikçe son yıllarda ciddi çevresel sorunlara yol açmıştır. Özellikle alkali metallere lityumun kullanımı giderek artmıştır ve artan talebin karşılanması için çalışmalar başlatılmıştır (Kurniawan ve Yamamoto 2015).

2.3 Lityum

2.3.1 Lityumunun keşfi ve genel özellikleri

Lithos Yunancada taş anlamına gelmektedir, lityumda bu isimden kaynaklanmaktadır. Aslında bu ismin verilmesinin nedeni, lityumun minerallerden keşfedilmiş olmasıdır. Diğer 1A grubu elementleri potasyum ve sodyum bitkisel kaynaklardan keşfedilmiştir. Bundan dolayı lityum diğer 1A grubu elementlerine göre daha farklı özelliklere sahiptir (Akgök ve Şahiner 2017).

Lityumu ilk August Arfvedson spodümen olarak adlandırılan mineral kaynağından yaptığı çalışmalar sonucunda keşfetmiştir. Yaptığı çalışmalarda minerali tam olarak tanımlayamadığını ve farklı özelliklere sahip olduğunu gözlemiştir. Uzun süre metal olarak sentezi gerçekleştirememiştir. Sonraki yıllarda Robert Bunsen ve Augustus Matthiesson LiCl elektrolizi sonucu lityumu metal olarak elde etmişlerdir. Lityumun talebinin artması spodümen minerali olarak kullanılmasıyla başlamıştır (Akgök ve Şahiner 2017).

Lityum periyodik tabloda 1A grubunda yer alan alkali metaldir. Hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir. Atom ağırlığı 6.941 olup, atom numarası 3'dür (Akgök ve Şahiner 2017). Lityum 0.535 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir ve en önemli karakteristik özelliklerinden biridir. Diğer metaller arasında en düşük yoğunluğa sahiptir ve bu özelliğinden dolayı lityum daha az pompa gücü gerektirmektedir (Jeppson vd. 1978).

Lityum yüksek redoks potansiyeline sahiptir ve elektrokimyasal olarak aktiftir. Bu özellikler modern elektrikli araçlar için oldukça elverişlidir. Birincil lityum iyon

bataryaları elektronik cihazları güçlendirmek, teflonlar, ikincil lityum iyon bataryaları ise dizüstü bilgisayar ve cep telefonlarında kullanılır. 21. yüzyılda lityum ve lityum iyon bataryaları, şarj edilebilir piller dünya pazarının %37'sini temsil etmektedir, kullanımları günden güne artmaktadır. Piller lityumun %39'unu tüketmektedir. Özellikle video kameralar, bilgisayarlar, cep telefonları, şarj edilebilir aletlerin kullanımı için lityuma olan talep fazladır. Güneş ve rüzgar enerjisiyle elektrik üretim sistemlerinde yük dengeleme için güç sağlayan hibrit araçlar için lityum iyon bataryaları gerekli olmaya devam edecektir (Swain 2017).

Açık gri beyaza yakın bir renge sahip olan erimiş lityum, aktif ve çok kolay alev alabilir. Bundan dolayı doğada serbest olarak bulunmaz (Helvacı 2018). Lityum element formunda bulunur. Saf element olarak son derece reaktiftir. Bu davranışı nedeniyle lityum, diğer elementlerle reaksiyona girer ve tuz veya mineral olarak bulunur (Shahzad vd. 2016).

Lityumun çeşitli ve kullanışlı özellikleri küçük iyonik yarıçapından kaynaklanmaktadır. Güçlü kutuplaşma etkilerini indükler, çeşitli biyolojik zarlarda enzim bağlama bölgelerinde K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} ile yer değiştirebilmektedir. Lityumun esas doğası hakkında araştırmalar tamamen sonuçlanmamıştır. Lityumun bitkilerde Mg^{+2} veya Ca^{+2} ile benzer işlevlere sahip olabileceği veya bitkilerde normal metabolik işlemler sırasında bunların yerini alabileceği söylenmektedir (Shahzad vd. 2016).

2.3.2 Lityumun doğada bulunuşu ve elde edilmesi

Lityum çoğunlukla su ve karasal habitatlarda doğal olarak bulunmaktadır. Fakat çok yüksek konsantrasyonlarda bulunmamaktadır. Lityum, suda iyonik formda bulunur. Lityum hidroksit ve hidrojeni oluşturmak için su ile reaksiyona girer. Tatlı ve tuzlu sularda lityum konsantrasyonu mg/L seviyesindedir (Aral ve Vecchio-Sadus, 2008).

Genel olarak, lityum iki ana kaynaktan elde edilmektedir. Bunlardan birincisi lityum mineral cevherleri, ikincisi ise spodümen ($LiAlSi_2O_6$) ve petalit ($LiAlSi_4O_{10}$)

cevherleridir. Bu cevherler de pegmatitler ve çözeltilerinden sağlanmaktadır (Xu vd. 2016).

Spodümen, en büyük cevher kaynağı olan bir alüminyum silikattır. Yüzde 8'e kadar lityum oksit içer ve bu yapıdaki lityum kristal yapıya sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle spodümen tek başına toksikolojik bir problem oluşturmamaktadır. Bununla birlikte, spodümen öğütüldüğünde, silika açısından zengin toz üretir. Bu durum sağlık açısından olumsuz durum oluşturabilmektedir. Öğütülmüş lityum mineralleri, artmış yüzey alanı nedeniyle suya ve seyreltik asit süzülmesine karşı daha hassastır (Aral ve Vecchio-Sadus 2008).

Lityum deniz suyu, tuzlu göl suyu olmak üzere su kaynaklarından yüksek verimde elde edilmektedir. Bu nedenle, verimli bir lityum geri kazanım teknolojisi geliştirilebilirse, sulu kaynaklardan lityum elde etmek için büyük bir potansiyel bulunmaktadır. Lityumu su kaynaklarından geri kazanmak için şimdiye kadar bir çok teknoloji kullanılmıştır. En yaygın olarak güneş enerjisi ile buharlaştırma prosesi kullanılmaktadır. Bu proses NaCl, MgCO₃, Mg(OH)₂ ve Li₂CO₃'ün çökeltilmesi ve kristalleştirilmesi için birkaç aşamayı içerir. Bununla birlikte, bu işlem tuzlu suları yoğunlaştırmak için birkaç ay sürer ve Li₂CO₃ ürünü magnezyum tuzları gibi diğer minerallerle karıştırılmaktadır (Xu vd. 2016).

Başka bir alternatif yöntem ise çökeltme işlemidir. AlCl₃ gibi maddeler tuzlu sulara eklenir ve lityum alüminyum hidroksit elde etmek için pH'ı asit ile ayarlanmaktadır. Bu yöntem, çalışma sıcaklığı, pH, Li/Al molar oranı ile son derece sınırlıdır (Xu vd. 2016).

Çözücü ekstraksiyon yöntemide lityumu elde etmek için başka bir yöntemdir. Özel bir kenetleme maddesi olan dipivaloylmetan sulu çözeltilerde çeşitli metal iyonlarının varlığında lityumun eldesi için kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem yalnızca düşük Mg/Li oranının olduğu tuzlu sularda uygulanabilmektedir (Xu vd. 2016).

Yüksek seviyede magnezyum ve sülfat içeren tuzlu sudan lityumun çıkarılması için tasarlanan bir hidrometalurjik yöntem, lityumun geri kazanılması için iki aşamalı bir çökeltme işlemine sahiptir. İşlem sırasında, Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarını çökeltmek ve ardından güneş enerjisi ile buharlaşmasını sağlamak için tuzlu sulara kireç eklenmektedir. Fakat bu şekilde fazla miktarda aşındırıcı katkıları eklemek kullanılan ekipmanlara zarar vermektedir (Xu vd. 2016).

Adsorpsiyon prosesinde, mangan oksit, titanyum oksit iyon elekleri gibi adsorbanlar lityum geri kazanımında umut veren yöntemlerdir (Ooi vd. 2017).

Spinel tip lityum mangan oksitten kaynaklanan hidrojen mangan oksit, çeşitli iyonlar arasında lityum için seçici adsorpsiyon özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Adsorbe olan lityum, asitle muamele edilip HMO'den geri kazanılır ve bunun sonucunda HMO yeniden kullanılabilir. Bu durum HMO'nun diğer katyonlarla karşılaştırıldığında lityum geri kazanımı sonucunda potansiyel faydası olduğunu göstermektedir. Son yirmi yıl içerisinde HMO kullanılarak lityum geri kazanımıyla ilgili çeşitli araştırmalar yapılmaktadır (Lee vd. 2017).

Ek olarak geliştirilen diğer bir teknoloji ise LIS olarak adlandırılan lityum iyon elekleri, çoklu yapıda Na^{+} , Mg^{2+} , K^{+} , Ca^{2+} içeren çözeltilerden lityumun geri kazanımı için yeni ve etkili bir yöntem sağlar. LIS seçici özelliğinden dolayı, yüksek saflıkta lityum elde edilmektedir. Bu yöntem, ilave bir arıtma işlemi gerektirmediğinden dolayı avantajlıdır (Xu vd. 2016).

Lityum talebinin karşılanabilmesi için, tuzlu sulardan lityum ekstraksiyonu ya da ikincil batarya atıklarının geri dönüşümüyle desteklenmektedir. Fakat atık arıtma konusunda yeteri kadar gelişme sağlanmadığından geri dönüşüm zordur. Araştırmacılar daha çok tuzlu sulardan değerli metallerin geri kazanımıyla ilgilenmektedir (Jeong vd. 2015).

2.3.3 Lityum talebi

Lityum 21. yüzyıl için stratejik bir kaynaktır. Aynı zamanda oldukça büyük öneme sahip enerji maddesidir. Şarj edilebilir piller, termonükleer füzyon, tıbbi ilaçlar, yağlayıcı gresler, seramik gözlükler, klimalar, boyalar, çimentolar, yapıştırıcılar ve elektrot kaynağı gibi birçok işlemde artan bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak, lityum kaynakları için piyasa talepleri tüm dünyada giderek artmaktadır (Xu vd. 2016).

En çok tuzlu su kaynaklarından lityum elde edilmektedir. Bunun dışında yapılan farklı çalışmalarda doğal su kaynaklarından da lityum eldesi yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu göstermiştir (Shahzad vd. 2016).

Dünya çapında lityum pil piyasasının hızlı artışıyla beraber 2012 yılında toplam küresel talebin yaklaşık 28.000 tonuna çıkmıştır. Lityumun %80'i Bolivya, Şili ve Arjantin'de bulunan tuzlu sulardan elde edilmektedir. Çin ise oldukça yüksek lityum rezervine sahip olmasına karşın yüksek magnezyum konsantrasyonlarının ve tuzlu suda bulunan karışık iyonların ve minerallerin elverişsiz koşullarından dolayı henüz gelişmekte olan aşamadır (Wang vd. 2017).

Ticari açıdan en önemli lityum bileşiği Li_2CO_3 , 2015 yılında dünya üzerinde toplam %46 oranındadır. %19 oranında olan $LiOH$ talebi giderek artmaktadır. Bu iki lityum bileşiği toplam ihtiyacın 2/3 oluşturmaktadır (Martin vd. 2017).

Lityum talebi giderek arttığı için ve yalnızca belirli bölgelerden elde edilebildiğinden lityum erişebilirliğine ilişkin doğal risk bulunmaktadır. Lityumun talebi karşılamak için lityum ikincil batarya atıklarının geri dönüşümü ve deniz suyundan lityum ekstraksiyonuyla desteklenmiştir. Fakat atık arıtma teknolojisinin maliyetinin yüksek olması ve zaman alıcı olması nedeniyle atıkların geri dönüşümünü denemek oldukça zorlaşmaktadır. Bunun için daha kolay ve maliyetli yöntemler bulunmalıdır (Jeong vd. 2015).

Lityum artış piyasası yalnızca üreticiler ve satış konusunda değil aynı zamanda bu konuda yapılan bilimsel çalışmalara da katkı sağlamaktadır (Martin vd. 2017).

Ülkemizde lityum talebi

Ülkemizde ticari açıdan lityum kaynağı bulunmamaktadır. Göllerde yapılan çalışmalarda, lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı gözlenmiştir (Büyükburç 2003).

Lityum kazanımı için en önemli unsur Mg/Li oranıdır. Bu oranın 6:1 olması beklenmektedir. Çizelge 2.1'e bakıldığında ülkemizde bu oran çok yüksek olduğundan dolayı yapılan araştırmalarda ticari açıdan lityum kazanımı mümkün olmadığı söylenmektedir (Ulusoy 2016).

Çizelge 2.1 Türkiye'de bazı göl suları Li⁺, K⁺, Mg²⁺ Derişimleri (Ulusoy 2016)

Konum	Li ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
Acıgöl	30-33	1.000	4.100
Tersakan Gölü	31	2.000-2.050	6.000
Tuz Gölü	318-325	12.000-12100	12.000-12100
Boluk Gölü	25-27	2.000-2.050	8.700/8.800

Yapılan farklı çalışmalarda bor sahaları içinde lityum içeriği 2000 ppm'e yaklaştığı gözlenmiştir. Bigadiç ve Kerke bölgelerinde Bor madeni çalışmaları yapılmaktadır. Bu bölgeler de diğer bor sahalarına göre en yüksek lityum içeriği saptanmıştır. Bor içeriği ve lityum içeriği arasında ters bir ilişki saptanmıştır, lityum içeriği artıkça tane boyutu azalır (Büyükburç 2003).

2.3.4 Lityumun toksik etkileri

İnsan sağlığı açısından oral alımlarda metalik lityum hafif zehirlidir, bununla birlikte fiziksel tolerans bireyler arasında farklılık göstermektedir. Lityum manik depresyon tedavi edilirken membran transport proteinler üzerinde terapötik olarak kullanılır. Lityum kimyasal olarak sodyuma benzemektedir, fakat lityum daha toksiktir (Aral ve Sadus 2008).

Lityum metali, lityum hidroksit ve hidrojeni oluşturmak için su ile reaksiyona girer, genellikle suda lityum iyonik formda bulunmaktadır. Tuzlu sularda ve tatlı sularda lityum miktarı mg/L seviyesindedir. 1-10 mg/L arasında değişen seviyelerde yüzey suyunda lityum(I) bulunmaktadır. Deniz suyu yaklaşık 0.17 mg /L iken, yeraltı sularında ve bazen atık sularda bu oran 3 mg/L oranlarında lityum(I) içermektedir. Bazı durumlarda yeryüzünde bulunan lityum(I) içeriği 100 mg/L ve daha üstüne çıkabilmektedir. Bu durumlarda çevreye ağır metal gibi toksik bir etki yaratmaktadır (Aral ve Sadus 2008).

Lityumun bitki büyümesi için gerekli olup olmadığı bir netlik kazanmamıştır. Yapılan çalışmalarda farklı canlı organizmalarda lityumun farklı temel özelliklerini bildirmiştir. Farklı bitki türleri, büyüme ve gelişme için önemli olmasada, lityumun önemli konsantrasyonlarını absorblayabilir. Bununla birlikte lityum topraklarda yüksek konsantrasyonda bulunduğunda bitkiler için zehirlidir. Mulkey (2005) lityum(I) daha yüksek konsantrasyonu altında mısır kök gelişimi ve gravitropik cevabı değiştirdiğini bulmuştur. Bazı araştırmalar lityum(I) bitkilerde inositol siklus ve kalsiyum sinyalini inhibe ettiğini bildirmiştir (Shahzad vd. 2016).

Deniz ekosisteminde sazan balıklarının gelişiminde su kalitesi için yapılan çalışmalarda bor, lityum, çinko, vanadyum, uranyum ve selenit değelerine bakıldı. Aynı zamanda biyolojik birikimine bakılmıştır. Tüm türlere ve yaşam evrelerine toksikliğin sıralaması, vanadyum=çinko> selenit> lityum=uranyum> bor şeklindedir (Aral ve Sadus 2008).

Lityum özellikle iyon bataryaları olarak kullanımı son yıllarda oldukça artış göstermiştir. Bu batarya ve pillerden salınan elementler özellikle lityum ve kobalt, ekosistem için tehlike oluşturmaktadır (Hartono vd. 2017).

2.4 Metallerin Giderim ve Geri Kazanım Yöntemleri

Çevrede özellikle atık sulardaki kirleticilerin yok edilmesi belirli protokollerle kontrol edilmektedir. Kirletici maddelerin inhibitör etkisinden dolayı, bu maddelerin çevreden yok edilmesi gerekmektedir. Sanayiler atıklarını, su kullanımını ve enerji tüketimini azaltmak için birçok problemle karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu nedenlerden dolayı çevre güvenliğini korumak için çeşitli arıtma yöntemleri oluşturulmuştur ve bu konu üzerine araştırma alanları geliştirilmiştir (Carolin vd. 2017).

Birçok araştırmacı etkili ve verimli arıtım teknolojilerini geliştirmek için çalışmıştır. Arıtma teknolojilerini fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç ana sürece dayanır. Ek olarak son zamanlarda nanoteknoloji de atık suların arıtılmasında pratik bir yaklaşımdır. Her teknolojinin belirli avantajları ve dezavantajları vardır. Tüm bu olası yöntemler arasında, ekonomik, çevre dostu ve daha fazla kirletici özelliği olmayanlar en ideal olanıdır. Metallerin yapısına bağlı olarak çeşitli teknikler dizisi uygulanmaktadır (Azimi vd. 2017).

2.4.1 Fizikokimyasal arıtma yöntemleri

2.4.1.1 Kimyasal çöktürme

İnorganik kirleticilerden olan metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Temel mantığı atık su içerisinde bulunan askıda kalan veya suda çözülmüş iyonları, kimyasal bir maddenin katılmasıyla fiziksel durumunun değişmesi sağlanır. Yani kısaca çökelme ile uzaklaştırma sağlanmış olur. Kimyasal ajan olarak genellikle kireç ve kireç taşı kolay elde edilmesinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Barakat 2010).

Kimyasal çöktürme işlemi metalleri çöktürmek için fazla miktarda kimyasal ajan gerektirmektedir. Aynı zamanda aşırı işlem gerektiren çamur üretimi ve çamur artışının çevreye olan olumsuz etkileri kimyasal çöktürmenin dezavantajlarından (Barakat 2010).

2.4.1.2 Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon, atık su arıtımında kullanılan basit bir çöktürme yöntemidir. Bu yöntem metallerin çökmesi için suya koagülantların (karbonat, sülfür ve hidroksitler gibi bileşiklerin) atılmasına dayanır. Koagülasyon kullanılan koagülantın tipine, dozajına, pH'a, sıcaklığa, karıştırma koşullarına bağlı olarak değişmektedir. $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ gibi kimyasal reaktifler veya inorganik topaklayıcılar ve bu gibi maddelerin türevleri arıtımında kullanılmaktadır (Carolin vd. 2017).

Flokülasyon en genel tanım olarak, küçük partiküllerin karıştırma işlemiyle beraber büyüyüp topaklaşıp (flok oluşturma) kolayca çökebilmesi işlemidir. Giderek büyüyen floklar süzdürme, yüzdürme gibi farklı yollarla ayrılması sağlanabilmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon mekanizması kirletici ve topaklaşan maddeler arasındaki elektrostatik etkileşimi tanımlamak için zeta potansiyelinin ölçümüne dayanır. Fazla çamur üretimi, kimyasal uygulanması, toksik bileşiklerin katı faza taşınması koagülasyon ve flokülasyonun dezavantajlarından (Gunatilake 2015).

2.4.1.3 Flotasyon

Flotasyon yüzdürme işlemi olarak da bilinir. Askıda kalan katı partiküller sıvı faz yüzeyine yükselttilerek ayrıştırılır. Çöktürme işleminin tam tersidir. (Azimi vd. 2017).

Flotasyon, dağılık hava flotasyonu, çözülmüş hava flotasyonu, vakumlu hava flotasyonu, elektroflotasyon ve biyolojik flotasyonu olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle inorganik maddelerin ayrılması için kullanılan bu teknikte köpük kullanılır. Askıda kalan partiküller bir köpükleme fazında sıvı yüzeyden ayrılır (Kurniawan 2006).

Arıtım açısından büyük bir avantaja sahiptir çünkü çamur oluşumu düşüktür ve ayırma verimliliği yüksektir (Azimi vd. 2017). Basit bir fiziksel ayırım yöntemi olmasına rağmen endüstriyel açıdan önemlidir (Kurniawan vd. 2006).

2.4.1.4 İyon değişimi

Katı ve sıvı faz yüzeylerindeki iyonları arasındaki geri dönüşümlü bir değişim meydana gelmektedir. Katı maddelerin yüzeyinde bulunan yüklü fonksiyonel gruplar, çözeltilerde bulunan iyonlar ile elektrostatik bir güç ile çözelti fazından yüzey fazına geçmesi işlemidir. İyon değişimi inorganik maddelerin bertarafı için kullanılabileceği gibi geri kazanımı için de kullanılabilen bir tekniktir. Aynı zamanda suların sertliğinin giderilmesinde de kullanılmaktadır (Kurniawan vd. 2006).

İyon değişimi prosesinin sınırlı sayıda metal iyonlarını uzaklaştırması ve maliyetli olması olumsuz yönlerindedir (Carolin vd. 2017).

2.4.1.5 Membran filtrasyonu

İnorganik kirleticilerden ağır metallerin bertarafında kullanılan bir diğer yöntemdir. Membran filtrasyonu ters osmos, nanafiltrasyon ve ultrafiltrasyon olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak çeşitli filtrasyon tipleri tercih edilmektedir (Xie vd. 2018).

Ters osmos

Ters osmos, gıda işleme, tuzdan arındırma, biyoteknoloji, eczacılık, kağıt, tekstil gibi birçok farklı sektörde uygulanabilir. Yüksek basınçla çalışan membran işlemiyle metallerin uzaklaştırılması sağlanır (Azimi vd. 2017). Basınç sayesinde metal iyonları tutulurken su membrandan geçebilmektedir. Tuzlardan arındırma işlemi için sıklıkla kullanılmaktadır. Ters osmos süreci, membranın zar malzemesine, zarın tıkanma özelliklerine, pH ve basınç gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Carolin vd. 2017).

Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon

Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon bir diğ er arıtım yöntemlerindedir. İki yöntem birbirine benzemektedir. Basınç odaklı işlem sürçleri vardır. Gözenek boyutları büyüktür, makromoleküllerin geçmesini engeller. Fakat su ve düşük moleköl ağırlıklı maddelerin geçişine engel olamaz. Bu özelliğinden dolayı ultrafiltrasyon düşük enerji gerektirir. Mikrofiltrasyon işlemi katı maddelerin uzaklaştırılması için bir ön işlem olarak kullanılmaktadır (Azimi vd. 2017).

Nanofiltrasyon

Diğ er membran filtrasyonu tekniklerine göre en çok fayda sağlayan nanofiltrasyon, kimya ve hızla gelişen biyoteknoloji endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ters osmos ve ultrafiltrasyon işlemleri arasındaki ara bir tekniktir. Kullanılan membranın yapısı oldukça önemlidir. Nanofiltrasyon tekniğinde pozitif veya negatif yüklü sentetik polimerler kullanılmaktadır. Böylece membran ve metal iyonları arasında oluşan elektrostatik iletişim nedeniyle metal iyonlarının ayrışmasına ve membran performansının artması sağlanmış olur (Carolin vd. 2017).

2.4.1.6 Elektrokimyasal kazanım yöntemi

Elektrolitik geri kazanım, metalleri atık sulardan arıtımını sağlayan bir yöntemdir. Katot plakası ve çözünemeyen anot içeren metal iyonları taşıyan çözeltiden akım geçirmek için elektrik kullanılır. Metal içeren sulu çözeltilerden elektrokimyasal olarak geri kazanımın yöntemi çökeltme prosesidir. Elektro biriktirme, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon elektrokimyasal olarak metallerin geri kazanım yöntemleridir (Broks 2018).

2.4.1.7 Adsorpsiyon

Kirlenici maddenin sıvı fazdan, katı fazın yüzeyine geçtiğ i ve onu fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle bağladığı bir proses olan adsorpsiyon metallerle kirlenmiş atık suların

arıtımında oldukça önemlidir. Sıvı içerisinde çözünen madde adsorbat denilmektedir, adasorplanan, katı yüzeyinde tutunan maddedir. Katı yüzey üzerinde biriken madde ise adsorbenttir, adsorbe eden, adsorplayan maddedir (Burakov vd. 2018, Krstic vd. 2018).

Adsorpsiyon sürecinde, desorpsiyon süreci ile adsorbentler yeniden elde edilebilir. Çünkü adsorpsiyon geri dönüşümü olan bir tekniktir. Adsorbentin adsorpsiyon ya da desorpsiyon yeteneği kimyasal ve fiziksel yapıları ile belirlenmektedir. Kimyasal yapılar genellikle fonksiyonel gruplarla ilişkilidir ve adsorbentin desorpsiyon kabiliyetini belirler. Fiziksel yapılar ise yüzey alanı, gözenek büyüklüğü gibi özelliklerle ilişkili olduğu bilinmektedir (Li vd. 2019).

Adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel sorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Yagup vd. 2014).

Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, karşılıklı elektronların değişmesinden dolayı moleküller veya adsorbat iyonları ile adsorbent yüzey arasındaki kuvvetli kimyasal ilişkilerin oluşumu ile gösterilir. Kimyasal emilim genellikle geri dönüşümsüzdür ve endotermiktir (Yagup vd. 2014).

Fiziksel adsorpsiyon ya da fissorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimi ile karakterizedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve genelde düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Yagup vd. 2014).

Birçok farklı çeşidi olan adsorbentler metal iyonlarını atık sulardan uzaklaştırmak için başlangıç ya da değiştirilmiş formlarda kullanılabilir. Adsorbentlerin maliyetli ve kolay elde edilmesi en önemli özelliktir. Aynı zamanda yüksek yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, fonksiyonel gruplar, adsorbentin polaritesi adsorpsiyon sürecinin etkinliğini belirler. En çok kullanılan çeşitleri, aktif karbonlar, zeolitler, kil malzemeleri, endüstriyel katı atıklar ve biyolojik materyallerdir (Burakov vd. 2018, Carolin vd. 2017).

Aktif karbon

Genellikle endüstriyel adsorbentler arasında kullanılan yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlar, çevre kirliliğini kontrol amacıyla yer alan adsorbenttir. Geniş yüzey alanlarının yanı sıra farklı yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle araştırmacılar metal iyonlarını atık sulardan bertarafını sağlamak amacıyla aktif karbon kullanmaktadır. Aktif karbon atıklara karşı büyük bir potansiyele sahiptir. Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan aktif karbonlar, kömür, odun ve Hindistan cevizi kabuğudur (Carolin vd. 2017, Burakov vd. 2018, Aksu 2005).

Aktif karbonlar çoğunlukla yüksek karbon içeriğine sahiptir. Granül veya toz halindeki aktifleştirilmiş karbon, organik moleküllerin adsorbe edilmesi için iyi bir kapasiteye sahip olmakta fakat bazı dezavantajları da vardır. Aktif karbonun maliyeti yüksektir, kimyasal ve termal rejenerasyonu pahalı ve pratik değildir. Aynı zamanda ilave atık ürün üretir, bu durumda adsorban kaybına neden olur. Bunun üzerine araştırmacılar daha verimli yollar aramıştır ve küspe, toprak, ağaç ve okaliptüs kabuğu, kitin, pirinç kabuğu, odun, uçucu kül ve karbonlaştırılmış atıksu çamuru gibi çeşitli materyaller kullanmıştır. Fakat bu adsorbentlerin maliyeti az olmasına karşın genellikle düşük adsorpsiyon kapasiteleri vardır, bu nedenle fazla miktarda adsorbent gerekmektedir (Aksu 2005).

Zeolit

Endüstriyel olarak geniş ölçekte üretilebilen, doğal olarak ortaya çıkabilen kristalimsi slikaatlardır. Birbirlerine bağlı hidratlanmış alüminaslikaat moleküllerinden oluşan zeolitler metal iyonlarının giderilmesi için iyi bir adsorbent örneğidir. Yüzey alanı geniş ve hidrofilik karaktere sahiptir. Aynı zamanda iyi bir iyon değiştirme özelliği gösterdiğinden dolayı metalleri atık sulardan çıkarmak için uygun hale getirmektedir (Burakov vd. 2018).

Biyolojik materyaller

Kirleticilerin giderilmesinde kullanılan biyolojik materyaller son yıllarda kullanılan ve gelecek vaat eden etkili adsorbentlerdir. Adsorpsiyonda yüksek verimlilik göstermeleri ve maliyet açısından uygun olmaları en önemli özelliklerindedir. Bununla birlikte kolay ve hızlı üretimi sağlanmaktadır (Carolin vd. 2017, Burakov vd. 2018).

Adsorbent olarak kullanılan biyolojik materyaller biyosorbent olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan biyosorbentler çok çeşitli olmakla beraber yaygın olarak, bakteri, alg ve fungal biyokütlelerdir (Carolin vd. 2017, Burakov vd. 2018).

Bu tez çalışmasında fungal biyokütleler kullanılarak biyosorpsiyon yöntemiyle alkali metal olan lityumun biyogiderimi gözlenmiştir.

2.5 Biyolojik Yöntemler ve Kullanılan Mekanizmalar

Biyolojik arıtım doğal yollarla gerçekleşen, mikroorganizmaların kullanıldığı toksik maddelerin giderilmesini sağlayan süreçtir. Bu nedenle arıtımın yapılacağı bölgenin mikrobiyolojisinin anlaşılması önemlidir. Atık su arıtımında yer alan başlıca organizmalar, bakteri, protozoa, fungus, alg, solucanlardır (Sperling ve Chernicharo 2006).

Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik olmak üzere iki ayrı kategoride incelenmektedir. Aerobik ve anaerobik yöntemler tek başlarına ya da iki yöntem birlikte çamur ve diğer atıkların giderimini yapabilmektedir (Rennuit vd. 2018).

Aerobik süreçlerde çoğunlukla bakteri ve protozoalar yer almaktadır. Fungus ve rotifer gibi diğer organizmalar da bulunabilir. Fungusların düşük pH ve düşük nitrojen seviyelerinde hayatta kalabilme kapasiteleri bazı endüstriyel atık suların arıtılmasında önemlidir. Bununla birlikte, filamentli yapıya sahip funguslar, çamurun çöktülebilirliğini bozabilir, sürecin verimliliği düşebilmektedir (Sperling ve Chernicharo 2006).

Anaerobik süreçlerde çeşitli prokaryotlar tarafından, anoksik ortam koşullarında gerçekleşen süreçleri içermektedir. Sindirim ve fermentasyon süreçleri birçok farklı tipte mikroorganizmanın toplu aktivitesini gerektirir (Madigan vd. 2017).

Fiziksel ve kimyasal yöntemler metal giderimi için verimliliği artırdığı bilinmektedir ancak çoğu zaman yüksek enerji ve maliyet açısından fazladır. Bu dezavantajları önlemek için biyolojik yöntemler kullanılabilir (Rennuit vd. 2018). Bu konu üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli mekanizmalar geliştirilmiştir. Biyolojik arıtmada en çok biyoakümüülasyon ve biyosorpsiyon mekanizmaları göze çarpmıştır.

2.5.1 Biyobirikim

Kirleticiler hücre duvarı boyunca taşınır, hücre içi yapılara bağlanır. Biyoakümüülasyon sürecinde hücre içi birikim, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları mekanizmaları yer almaktadır. Süreç pH, sıcaklık, büyüme ortamı, kirleticiler, sürfaktanlardan etkilenmektedir (Chojnacka 2010).

Canlı hücreler tarafından toksik maddeler hücre içine alındığı biyoakümüülasyon süreci metal gideriminde kullanılan biyolojik yöntemdir. Hücre içine alınan toksik metaller hücre metabolizması yoluyla detoksifiye edilir (Don 2016).

Metal iyonları hücre membranında kompleksler oluşturur. Bu durum hücre bütünlüğünü bozar ve istenmeyen bir hal olan hücre içi birikime neden olmaktadır. Hücrelerin morfolojisi ve fizyolojisindeki değişimler ortaya çıkmaktadır. Metal iyonlarının sülfirid grup enzimlerle etkileşimlerinden kaynaklanan toksisite oluşturmaktadırlar. Biyolojik birikim işlemi tiyol grup açısından zengin olan biyolojik olarak aktif olmayan formda bağlanan metalotiyoninlerin sentezi ile desteklenmektedir (Chojnacka 2010).

Metal iyonlarının biyolojik birikim sürecinin ilk başlarda hızlı birikme aşaması, metabolizma ve sıcaklıktan bağımsızdır. Bundan dolayı hücre duvarı yapısının da bu

özelliklerden dolayı sorumlu olduğu yüzeylerde iyon bağlanmasını içerdiği düşünülmektedir (Aksu ve Dönmez 2005).

Hücre içi metallothionein proteinleri, ağır metal detoksifikasyonu için özellikle önemlidir. Metallothioneinler ökaryotik mikroorganizmalarda ve bazı prokaryotlarda, meydana gelen düşük molekül ağırlıklı, sistein açısından zengin, metal bağlayıcı proteinlerdir. Ağır metal maruziyetine tepki olarak hızlı bir şekilde sentezlenir ve genellikle ilk temizleyici mekanizmadır ve metal iyonlarını verimli bir şekilde detoksifiye eder. Bir diğer mekanizma ise metal açısından zengin granüller olarak bilinen inklüzyon cisimciklerinin oluşmasıdır. Inklüzyon cisimciklerinin metallothioneinlerden oluştuğu varsayılmaktadır. Metallothioneinlerin kısa süreli maruz kalmaya karşı korunduğu durumlarda, inklüzyon cisimcikleri uzun süreli maruz kalmaya karşı korunmada rol oynar (Mortensen vd. 2018).

Mikroorganizmalar, ağır metalleri polifosfat granülleri gibi metallothioneinleri veya inklüzyon cisimciklerine bağlanma yoluyla detoksifiye edebilir. Bununla birlikte özellikle funguslar vaküollerde metal iyonlarını depolayabilir ve biriktirebilir. Mikroorganizmalar, hücre içi tutulumu önlemek için ağır metalleri hücre duvarına da bağlayabilmektedir (Mortensen vd. 2018).

2.5.2 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon kelime anlamı olarak, biyokütle içerisinde bir sorbentin konsantre edilmesini içermektedir (Chojnacka 2010).

Biyosorpsiyon genel bir tanım olarak ise, sulu çözeltilerden inorganik veya organik bileşikleri hızla bağlamak ve abiyotik olarak konsantre edebilmek için, biyolojik kökenli materyalleri kullanan etkili ve düşük maliyetli bir yöntemdir (Kotrba vd. 2011).

Aktif ya da inaktif mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen hızlı ve geri dönüşümlü ve bağımsız bir metabolik süreç olan biyosorpsiyon biyosorbentler

aracılığıyla gerçekleştirilmektedir (Vendruscolo vd. 2017). Canlı ve ölü biyokütler için genel bir özelliktir. Fakat genellikle canlı olmayan biyokütleden formüle edilen biyosorbentler kullanılmaktadır (Kotrba vd. 2011).

Biyosorbentler, metalleri ayrıştırma özelliğine sahiptir ve ppm'den ppb'ye çözültideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu azaltmak için kullanılabilir. Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentler, çözülmüş metal iyonlarını yüksek verimli ve hızlı bir şekilde seyreltik kompleks çözültülerden etkin bir şekilde ayıklayabilir, bu nedenle yüksek hacimli ve düşük konsantrasyonlu kompleks atık suların arıtımı için idealdir (Wang ve Chen 2009).

Metal iyonları için biyosorbent davranışı, içerdiği mikrobiyal hücrelerin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur. Biyosorpsiyondan sorumlu mekanizmalar, iyon değişimi, kompleksleşme, adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, şelasyon ve mikropresipitasyonun gibi biri ya da birbirileri ile kombinasyonu olabilir (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby 2014).

Genellikle çoğu mikroorganizmanın yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonları adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Biyosorpsiyon mekanizması ile metallerin ayrılması, hücre duvarı ile metal iyonlarının etkileşimleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorplana bilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözültiden metal iyonlarını bağlayabilirler. Proteinler, fonksiyonel gruplar, peptid bağları hücre duvarında metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğindedir. Metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır (Mosbah ve Sahmoune 2013).

Geleneksel olarak biyosorpsiyon, inorganik maddeleri (ağır metaller, nadir toprak elementler, radyonüklitler veya metaloidler) tutulumunu kapsar. Bununla beraber organik maddelerin yani yüksek değerli proteinlerin, steroidlerin ve boyaların geri kazanımı için biyosorpsiyon önerilmektedir (Kotrba vd. 2011).

Biyolojik materyaller daha sonrasında desorbe edilerek yeniden kullanılabilir. Desorbe edici maddenin seçimi önemlidir. Çünkü sorbat biyokütleden düşük hacimli çözelti ile uzaklaştırılır ve biyosorbent tahrip olmaz. Böylece bir sonraki biyosorpsiyon döngüsünde tekrar kullanılabilir (Chojnacka 2010).

Biyolojik materyaller tarafından ağır metallerin biyosorpsiyonu, atık sulardan toksik ve değerli metallerin geri kazanımı ve detoksifikasyonu için fizikokimyasal teknolojilere potansiyel bir alternatif olarak önerilmiştir. Özellikle fungal biyokütle ucuz ve kolay bir şekilde elde edilebildiğinden dolayı biyosorpsiyon için elverişlidir (Park vd. 2005).

2.5.2.1 Biyosorpsiyon mekanizmasının arıtım için kullanılmasının avantajları

Bazı canlı mikroorganizmaların hücrelerde birikme özelliği olan metallerin kabiliyeti öncelikle toksikolojik açıdan gözlenmiştir. Bununla birlikte daha ileri araştırmalar, canlı olmayan mikrobiyal biyokütlenin çeşitli fiziksel ve kimyasal mekanizmalar yoluyla metal iyonlarını pasif olarak bağlayabildiğini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle biyosorpsiyon araştırmaları inorganik veya organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanışlı bir mekanizma olmuştur (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby 2014).

Metallerin geri kazanımında adsorpsiyon işlemi ilgi çekmiştir. Biyosorpsiyon geleneksel yöntemlere göre çeşitli avantajlara sahiptir ve yapılan araştırmalar doğrultusunda gelişerek ilerlemektedir. Bu işlem, atık maddelerin çözeltilerden uzaklaştırılmasında kolay bir şekilde gerçekleşir. Kimyasal çamur üretmez. Yerinde ve uygun tasarımla kullanılabilmesi en önemli avantajlarından biridir (Das ve Das 2013).

Bununla birlikte atık suların kimyasal oksijen ihtiyacının artmamasını sağlar. Biyosorpsiyon süreci temelde basit bir işlemdir ve biyolojik kaynaklı sorbentin kullanılması dışında geleneksel adsorpsiyon veya iyon değişimine çok benzemektedir. Biyosorbentler seçici ve yenilenebilirdir ve bir işlem özellikle seyreltik atıkların tedavisinde oldukça etkilidir (Chojnacka 2010).

Endüstriyel işlem basamaklarına ihtiyaç duymayabilir ve birçok sistemle entegre edilebilir. Endüstriyel proseste biyosorpsiyon gelişimi için yapılan farklı çalışmalarda ilk önce, biyosorbentlerin düşük maliyetli oluşu, metal giderimi için yüksek verimliliği, biyosorbent rejenerasyonu, metal geri kazanımı ve ekstra bir yan ürün üretimi gözlenmez (Das ve Das 2013).

Organik ve inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu için biyosorbent olarak çeşitli biyolojik materyaller kullanılmıştır. Biyosorbent materyaller kirleticilerin matrislerinden kolay bir şekilde geri kazanımı, maliyetin düşük olması ve çevre dostu olması başlıca avantajlarından (Mahmoud vd. 2017).

2.5.2.2 İnaktif mikroorganizmaların kullanım avantajları

Arıtım için kullanılan mekanizmalardan biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon biyolojik iyileştirme çalışmalarında yer alan iki temel süreçtir. Biyoakümülyasyon biyolojik birikim, canlı organizmalar içindeki metabolik aktiviteleri içeren aktif bir süreçtir. Biyosorpsiyon, genellikle ağır bir metalin sulu bir solüsyondan biyokütleyle pasif bağlanması yoluyla çıkarılmasını tanımlayan bir terimdir. Biyoakümülyasyonda, ilk aşama biyosorpsiyon olup, daha sonra, kirletici maddelerin hücrelerin içine taşınması ile ilgili sonraki aşamalar ortaya çıkarak farklılaşır. Canlı biyokütle kullanmanın yanı sıra, ölü ve kurutulmuş biyokütle, yeni bir biyolojik iyileştirme mekanizması olarak ortaya çıkmıştır. Konuyla ilgili birçok çalışma ölü mikrobiyal biyokütlenin çeşitli fizikokimyasal mekanizmalar yoluyla metal iyonlarını pasif olarak bağlayabildiğini ortaya koymuştur (Soleimani vd. 2016).

Biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyonun karşılaştırmalı özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Özet olarak, biyosorpsiyon kolay kullanım ve bakım, yüksek metal alım kapasitesi, yüksek seçicilik, düşük teknik gereksinim avantajlarına sahiptir. Yeniden kullanılabilirlik konusunda destek, minimum çamur üretimi sağlar. Karboksil ve fonksiyonel grupların protonasyon ve deprotonasyonu biyosorpsiyon işleminde önemli bir rol oynadığından, bağlanma sırasındaki pH değeri, spesifik yüzeydeki sorpsiyon alanlarının mevcudiyetini ve sorpsiyon alanlarının metal iyonlarını bağlama

yeteneklerini etkileyebilir. Genel olarak, alkali pH değerlerinde karboksil grubunun deprotonasyonu ile ilişkili olan nötr veya alkali pH aralıklarında daha yüksek metal geri kazanımı meydana gelir (Pacheco vd. 2011). Öte yandan, biyoakümüülasyonun avantajları ekonomik uygunluğu, yüksek seçicilik ve toksik olmayan geri kazanım sürecidir. Bununla birlikte, biyoakümüülasyon canlı hücreleri kapsayabildiğinden, çalışma koşulları (örneğin, sıcaklık ve pH) sıkı bir şekilde kontrol edilmeli ve hücrenin canlılığını muhafaza etmek için besinlerin sağlanması gerekir, böylece bu tür yaklaşımların çalışması daha zor hale gelir. Biyoakümüülasyonu gerçekleştirirken ilgili biyosorbentleri yeniden üretmek ve yeniden kullanmak oldukça zor olmaktadır (Dhankhar ve Hooda 2011).

Ölü biyokütle ile çalışmak canlı biyokütleyle göre daha avantajlıdır. Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir. Mikroorganizma aktivitesine bağlı olarak metabolik ürünler sentezlenmez. Metal adsorpsiyonu hızlı ve yüksek verimlidir. Metalin hücrelerden desorpsiyonu kolaydır. Engelleyici herhangi bir metabolik olay gerçekleşmez. Ölü hücre membranının geçirgenliği artmaktadır (Mannie 2017).

Çizelge 2.2 Biyosorpsiyon ve biyolojik birikimin karşılaştırılması (Lo vd. 2014)

Özellik	Biyosorpsiyon	Biyobirikim
Maliyet	Düşük	Düşük
Biyokütle	Genellikle ölü biyokütle	Genellikle canlı biyokütle
Metal bağlanma yeri	Metaller hücresel yüzeye bağlanır.	Metaller hücresel yüzeye ve hücrelerin iç veya dış bölmesine bağlanır.
Sıcaklık	Önemli bir etkisi yok	Etkisi fazladır
Metal alım hızı	Hızlı	Yavaş
Yeniden kullanılabilirlik	Yüksek, çeşitli döngülerde yeniden kullanılabilir	Düşük,(adsorbantlar hücre içi birikmiş olduğu için)

2.6 Su Arıtımında Fungusların Biyosorbent Olarak Kullanımı

İnorganik veya organik kirleticilerin giderilmesi ve geri kazanılması için farklı biyolojik materyaller kullanılmıştır. Kullanılan biyolojik kökenli adsorbentlere, biyosorbent denilmektedir. Test edilen biyosorbentler temel olarak bakteriler, funguslar, algler, endüstriyel atıklar, tarımsal atıklar, ve diğer polisakkarit maddeler olarak sıralanabilmektedir (Wang ve Chen 2009).

Biyokütleler, çeşitli metallere farklı şekillerde ve sürelerde bağlanır. Yüksek metal bağlama kapasitesine sahip bazı potansiyel biyolojik materyaller kısmen tanımlanmıştır. Belli öncelikli metallerin çoğunu bağlayan ve toplayan bazı biyosorbent türleri, bazı metaller için bile spesifik olabilmektedir (Wang ve Chen 2009).

Funguslar, kontamine sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması veya kazanılması için etkili bir şekilde kullanılan biyosorbentlerdir (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby 2014). İyi çökme kabiliyeti ve biyokütlenin çabuk ayrılması, düşük viskoziteye sahip olması, biyokütlenin tekrar kullanılabilir olması, hacimsel veriminden dolayı fungusların biyosorbent olarak kullanılmaktadır (Quan vd. 2013).

2.6.1 Fungusların Genel Özellikleri

Funguslar ile ilgili sistematik çalışmalar 250 yıl önce başlamış olmasına karşın, bunların insanların hayatında uzun yıllardan beri yer aldığı bilinmektedir. Funguslar; fermantasyon yapmaları, orman ekosistemlerinde ayrıştırıcı olarak rol oynamaları, tıbbi önemi olan bileşiklerin ve pek çok ticari kimyasal maddenin üretilmesinde kullanılmaları nedeniyle ekolojik, ekonomik ve tıbbi bakımdan önemli organizma grubundan birini oluşturmaktadır (Madigan vd. 2017). Fungusların çoğu serbest yaşar, filamentli funguslar, mayalar ve şapkalı mantarlar olarak sınıflandırılabilir (More vd. 2010).

Funguslar ökaryotik olup, enzim ve protein salgılayabilen heterotrofik canlılardır. Lovastatin, laktik asit, karoten, proteaz ve lakkaz gibi enzimleri farklı metabolitler üretmeleri fungusların cazip özelliklerinden bir kaçıdır. Farklı fungus suşları, ağır metallere organik kirleticilere, boyalardan farmasötik bileşiklere, endokrin sistemden çevre kirliliğine kadar bir çok alanda kirleticileri bozma yetenekleri göstermiştir (Ortiz vd. 2016).

Fungusların yapısal olarak destek ve şekil sağlayan hücre duvarları vardır. Hücre duvarının yapısının çoğu polisakkaritlerden oluşur. Protein, lipit, polifosfatlar ve inorganik iyonlar matrisi oluşturur. Kitin tabakası, N-asetilglukosaminden oluşan, azot içeren bir polisakkarittir. Funguslarda kitin tabakası hücre duvarının ortak bileşenidir (Wang ve Chen 2009). Hücre duvarında selüloz benzeri mikrofibril yığınları, mannan, galaktosan, kitosan gibi bazı glukanlar kitinin yerini almaktadır. Ayrıca hücre duvarında karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi birçok fonksiyonel grubun metal iyonları ile bağ yapmasına olanak sağlamaktadır. Sınıflandırma ve araştırma yapılırken hücre duvarının doğal kimyasından yararlanılmaktadır (Javaid vd. 2011).

Funguslar kendilerine özgü ekstrasellüler proteinler, çeşitli metabolitler ve organik asitlere sahip olduğundan ekosisteme ve çevresel koşullara daha kolay uyum sağlarlar (Siddiquee vd. 2015). Organik ya da inorganik bileşikleri geri kazandırdıkları ve arıtımını sağladıkları için funguslar ekolojik olarak biyosferde büyük rol oynamaktadır (Vendruscolo vd. 2017).

Funguslar metallere kirlenmiş suların temizlenmesi için kullanılan mikroorganizmalardan biridir. Fungusların biyosorbent olarak seçilmesinin en önemli nedeni hücre duvarı bileşimlerinin metal bağlama kapasitesidir. (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby 2014).

Biyosorbent olarak kullanılan funguslar atık su arıtımı ve metallere giderilmesi için umut vericidir. Funguslar, metallere dönüşümünü, hücre içi ve hücre dışı çöktürme ve aktif alım gibi çeşitli mekanizmalarla karşı karşıya geldiği ve detoksifiye ettiği bilinmektedir. Bununla birlikte yüksek yüzey hacim oranı ve metallere detoksifiye etme

yeteneği, fungus biyokütlesini biyoremediasyon için oldukça uygun yapıdadır (Mahmoud vd. 2017).

Fungal biyokütle tarafından metallerin biyolojik olarak iyileştirilmesi çeşitli mekanizmalarla gerçekleşmektedir. Birçok çalışma, metal giderim süreçlerinde anahtar mekanizma olarak K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} ile metal iyon değişimine işaret etmektedir (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby 2014).

Funguslardaki metal direnci genel olarak iki mekanizmayla açıklanabilir:

Hücre dışı sekestrasyon (ayrılma): Hücre duvarı bağlanmasıyla ilgilidir. Metal iyonlarının hücre dışı şelasyonu, funguslar tarafından farklı ekstraselüler polimerik maddelerin salgılanmasına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Fungal hücre duvarı, kitin ve kitosan içermektedir. Hücre duvarları üzerinde serbest hidroksil, amin ve karboksil grupları ile çok sayıda potansiyel bağlanma yerini temsil eden deaktive edilmiş glikozaminler bulunmaktadır (Choudhary vd. 2017).

Hücre içi sekestrasyon: Metallerin proteinlerle ya da diğer ligandlara bağlanmasıyla ilgilidir. Hücre içi mekanizmada, hücre dışına sitozolden toksik metal iyonlarının çıkarılması veya metallerin vakuoller içine ayrılmasıyla çalışan çeşitli transport proteinleri yer alır (Choudhary vd. 2017).

2.6.2 Fungusların Sınıflandırılması

Fungal moleküler sınıflandırma 1990'ların başlarında, PCR ile güçlendirilmiş ribozomal RNA genlerinin analiziyle birlikte başlanmıştır. 18S ribozomal RNA dizilimine uygun olarak fungal filogeni oluşturulmuştur. Funguslar en genel anlamda filamentli funguslar (küfler), makrofunguslar ve mayalar olmak üzere üç gruba ayrılan, büyük çeşitlilik içeren yaygın bir organizmadır (Madigan vd. 2017).

2.6.2.1 Makrofunguslar

Makrofunguslar Basidiomycetes ve Ascomycetes sınıflarında yer alırlar. En önemli özellikleri doğada ölü veya canlı organik maddeleri parçalayarak karbon ve azot döngüsünde rol oynarlar. Klorofil içermezler, basit bir yapıya sahiptirler. Genellikle toprakta gelişim gösterirler ve hem eşeyli hem de eşeysiz olarak sporlar çoğalırlar. Doğada bol miktarda bulunurlar. Ayrıca kültürü de sağlanmakta, gıda olarak tüketilmektedir (Üstün 2011).

2.6.2.2 Mayalar

Mayalar mikrofunguslar olarak da anılmaktadır, ileri fungusların aksine mikroorganizmalara benzetildiği için bu şekilde adlandırılmaktadır (More vd. 2010). Küremsi veya elips biçimli mayalar genellikle doğada çok yaygın olarak bulunmaktadır. Fungusların içinde tek hücreli olan mikroorganizma grubu yalnızca mayalardır (Pamir 1985).

Maya türleri, biyolojinin çeşitli yönünü incelemek ve ökaryot canlıları detaylı incelemek için model organizmalardır. Maya hücreleri biyoteknolojik gelişmeler için oldukça önemlidir, günlük hayatta tükettiğimiz birçok ürün mayalardan sağlanmaktadır (Munro 2016)

Gıdalar, içecekler, enzimler, kimyasal ve farmasötik reaktiflerin üretimi için hem geleneksel hem de modern biyoteknolojide yaygın olarak mayalar kullanılmaktadır. Özellikle *Saccharomyces cerevisiae* ve ilgili türler, fermente edilmiş gıdaların yapımında yaygın kullanılmaktadır. Bunun dışında *Kluyveromyces*, *Pichia*, *Debarromyces* ve *Yarrowia* cinsleri de dahil olmak üzere pek çok maya çeşidi bulunmaktadır (Lane ve Morrissey 2010).

Mayalar eşeysiz olarak ürerler, tomurcuklanma şeklinde basit hücre bölünmesiyle gerçekleşmektedir. Bazı mayalarda eşeyli olarak üreyebilmektedir, askus ya da bazidiyum şeklinde oluşmaktadır (Campbell ve Reece 2010).

Kluyveromyces marxianus

Maya türlerinin çoğu, yaygın olarak sıvı besiyerinde yetiştirilmektedir. Sıvı besi ortamı, besinlerin daha fazla etkin bir şekilde asimile edilmesini sağlamaktadır. Bu durumda diğer mikroorganizmalara karşılaştırıldığında daha hızlı hücre büyümesine izin verir. Örneğin, bir maya türü olan *Kluyveromyces marxianus*'un bazı suşları, ökaryotik hücreler arasında en yüksek büyüme oranına sahiptir. 52°C sıcaklığa kadar elverişli olarak canlılık göstermektedir (Galinari vd. 2017).

K. marxianus ile birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle metabolizması, biyokimyası ve fizyolojisi oldukça ilgi çekmiştir. Fizyolojileriyle alakalı olarak, karbon dengeleri çok nadir incelenmiştir, yalnızca hücresel reaksiyonların ve dolayısıyla organizmanın fizyolojisinin makroskobik olarak incelendiği gözlenmiştir. Daha sonraki yıllarda genetik olarak da incelenmiştir. Enzimlerle ilgili yapılan çalışmalarda *K. marxianus* spesifik bileşiklerin kaynağı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, laktöz, galaktoz, ksiloz, glukoz, fruktoz ve malik asit gibi organik asitlerin taşınması üzerine bir dizi taşıma çalışması da gerçekleştirilmiştir (Fonseca vd. 2008).

Filogenetik açıdan *Kluyveromyces* cinsi, *Saccharomyces cerevisiae* ile ilişkilidir. Bu iki maya da laktozu asimile edebildikleri ve büyümek için kullandıkları için genellikle laktik ortamlardan izole edilirler. *Kluyveromyces* cinsi, biyoaktif moleküllerin doğal bir kaynağıdır ve biyoteknolojik uygulamalar için ilgi çekicidir. Hücre duvarı bileşenlerinin oranı maya türleri, büyüme ortamı, pH, sıcaklık, oksijen mevcudiyeti ve büyüme aşaması arasında değişiklik göstermektedir. Mayalardan ekstrakte edilen hücre duvarı polisakkaritlerinin kendi yapısal işlevleri, immünomodülatör, antiproliferatif ve antioksidan ötesinde önemli biyolojik özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir (Galinari vd. 2017).

K. marxianus, homotallik hemiascomycetous mayası olarak tanımlanır. *S. cerevisiae* ile filogenetik olarak ilişkilidir. *K. marxianus*'un önemli özelliklerinden birisi laktozu asimile etme kapasitesi ve laktozu karbon kaynağı olarak kullanabilmesidir. *S. cerevisiae*'de bulunmayan bu özellik, bu mayaların fermente sütler, yoğurt ve peynirlerden sıkça izole edilmesine yol açar (Lane ve Morrissey 2010).

K.marxianus biyokütle ya da biyoetanol üretmek için oldukça elverişli ve maliyeti düşüktür. Aynı zamanda tekstil boyalarının ve atık sulardan metallerin arıtımında kullanılmaktadır (Lane ve Morrissey 2010).

2.6.2.3 Filamentli Funguslar

Filamentli funguslar hif adı verilen silindir biçiminde ağısı bir yapı oluşturmaktadırlar. Hifler genellikle makroskobik olarak görülmekte, üzerinde eşeysiz üreme sporları oluşmaktadır. Hiflerin gözle görülebilen sıkı sıkıya birbirine kümelenmiş haline miselyum adı verilmektedir. Miselyumların yüzeyinden yukarı doğru oluşan uç kısımlarında konidiyum denilen sporlar oluşmaktadır. Konidiyumlar fungusların yeni habitatlar üzerine yayılım özelliği kazandırır ve bu süreci hızlandırır (Madigan vd. 2017).

Filamentli funguslar küf olarak da adlandırılır. Hızlı büyüyen, eşeysiz çoğalan funguslardır. Küfler çeşitli eşeysiz üreme aşaması geçirmektedir Campbell ve Reece 2010).

Filamentli funguslar, atık su arıtımı için kullanımları yaygındır. Özellikle biyosorpsiyon mekanizmasında oldukça elverişlidir. Sıvı substratlardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma yeteneklerinden dolayı biyoremediasyon için diğer organizmalara tercih edilir. Kirilenmiş alanların temizlenme sürecinde kullanılan *Trichoderma autroviride*, *T. harzianum*, *T. virens* ve *Aspergillus niger* gibi birçok filamentli fungus türü kullanılmaktadır (Siddiquee vd. 2015).

Çoğu *Aspergillus* türü çeşitli ortamlarda ve yüzeylerde bulunur. Genellikle toprakta yaygın olarak bulunmaktadır. Çürükçül filamentli funguslardır (Mousavi vd. 2016).

Aspergillus türlerini 1965 yılında Raper ve Fennel konidyumların rengine göre gruplara ayırmışlardır. Grubun üyeleri genellikle birbirinden farklılık göstermektedir.

Aspergillus versicolor

Bir çeşit filamentli fungus olan *A. versicolor* boyalara ve metallere karşı oldukça etkilidir. Mevcut araştırmalar, adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek ve uygun yöntemi bulabilmek için biyolojik materyallere yoğunlaşmıştır (Huang vd. 2016).

Genellikle *A. versicolor* türü fungus süt ürünleri, meyveler, nemli bölgeler, toprak altı suyunda bulunmaktadır ve buralardan izole edilmektedir. Geniş bir renk yelpazesi bulunmaktadır. Üremenin ilk dönemlerinde beyaz renkli görünmesine rağmen zamanla sarı, bronz, soluk yeşil, pembe gibi renklere dönüşebilmektedir (www.bustmold.com 2017).

A. versicolor en önemli özelliklerinden biri yüksek tuzluluğa karşı dayanıklı olmalarıdır. Aynı zamanda osmofiliktir, yani yüksek konsantrasyonlarda sakkaroz veya NaCl içeren çözeltilerde hayatta kalabilmekte ve çoğalabilmektedir (www.bustmold.com 2017).

Taştan ve arkadaşları 2010 yılında *Aspergillus versicolor* tarafından yapılan ağır metal ve boyaların biyolojik birikimi incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar dahilinde *A. versicolor*'ın reaktif boya ve ağır metalleri biyolojik olarak birikimi sağlamıştır. Atık su arıtımında umut vaat edici olduğu gözlenmiştir.

Huang ve arkadaşları 2016 yılında *A. versicolor*'ı biyosorbent olarak kullanarak, setil trimetil amonyum bromür (CTAB) etkisine de bakılarak, Reaktif Black 5 (RB5) ile kirlenmiş suların temizlenmesi üzerine çalışmışlardır. *A. versicolor*'ın, maliyet açısından verimli, çevre dostu ve yenilenebilir olup, atık sudan RB5 giderimi için ideal olduğu sonucuna varmışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Mikroorganizma kaynağı

Tez çalışmasında kullanılan filamentli bir fungus olan *Aspergillus versicolor* ve bir maya olan *Kluyveromyces marxianus* Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonundan alınmıştır.

3.1.2 Deneylerde kullanılan stok çözeltilerin hazırlanması

Lityum(I) stok çözeltisi

Tez çalışması deneylerinde kullanılmış olan lityum(I) çözeltileri için LiCl (Merck) bileşiği kullanılmıştır. Lityum(I) çözeltileri 1000 mg/L derişimindeki stok çözeltilerden deney koşullarına uygun şekilde seyreltmeler yapılarak hazırlanmış, tüm deneyler başlatılmadan önce çözeltilerin pH'ları HNO₃ ile istenilen değere ayarlanarak kullanılmıştır.

Magnezyum(II) stok çözeltisi

Deneylerde kullanılmış olan magnezyum(II) çözeltileri için MgCl₂.6H₂O (Merck) bileşiği kullanılmıştır. Magnezyum(II) çözeltileri 1000 mg/L derişimindeki stok çözeltilerden deney koşullarına uygun şekilde seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Sodyum(I) stok çözeltisi

Deneyleerde kullanılmış olan Sodyum(I) çözeltileri için NaCl (Merck) bileşiği kullanılmıştır. Sodyum(I) çözeltileri 1000 mg/L derişimindeki stok çözeltilerden deney koşullarına uygun şekilde seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

3.2 Yöntem

Gerçekleştiren tez çalışmasında mikroorganizmaların üretilmeleri için şeker fabrikası atığı olan melas kullanılmıştır. Üretimlerinin ardından kurutulan biyokütleler lityum(I) giderimi için biyosorbent olarak kullanılmıştır.

3.2.1 Biyosorbentlerin üretilmesi ve biyosorpsiyon deneyleri için hazırlanması

A. versicolor ve *K. marxianus* mikroorganizmaları melas içeren besiyerinde geliştirilmiştir. Mikroorganizmalar %8 (v/v) melas çözeltisi, 1 g/L (NH₄)₂SO₄ ve 0.5 g/L KH₂PO₄ içeren 121 °C de 1.1 atmosfer basınçta 0.1 M NaOH ile ayarlanan pH değerı 5 olarak otoklavlanmış besiyerlerine aşılanmıştır. Karbon kaynağı olarak kullanılan şeker fabrikası atığı olan melasın, besiyerinin içeriği çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 Melaslı besiyeri içeriği (Aksu ve Dönmez 2005)

Bileşen	Miktar
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0 g/L
KH ₂ PO ₄	0.5 g/L
Melas çözeltisi	80 mL
Distile Su	1000 mL

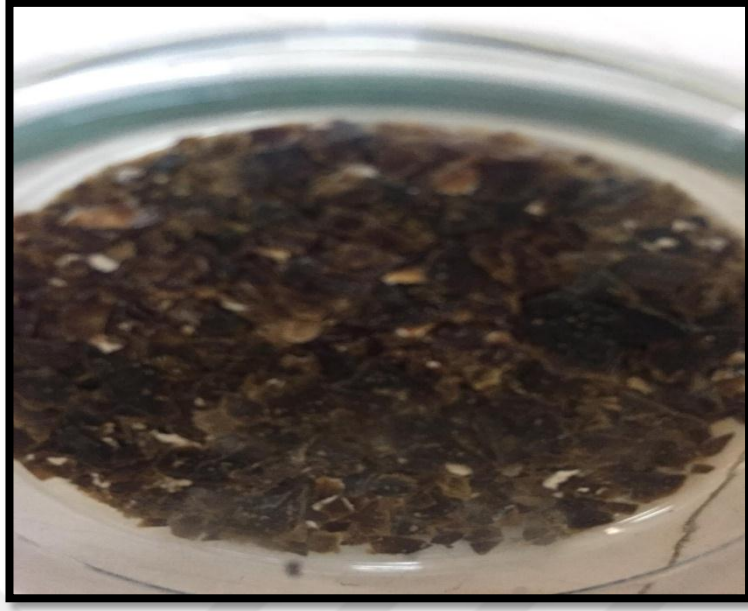
Geliştirilen mikroorganizma örnekleri, 100 ml steril erlenlere 50 ml melaslı besiyeri dökülmüş ve steril şartlar atında *A. versicolor* ve *K. marxianus* stok kültürlerinden

alınan izolatlar melaslı besiyerine inoküle edilmiştir. Bu şekilde iki sefer alıştırma yapılmıştır.

Alıştırma işlemlerinden sonra 250 ml'lik steril erlenlere 100'er ml melaslı besiyerinden dökülerek alıştırmada üretilmiş olan biyosorbentler melaslı besiyeri içerisine inoküle edilmiştir. *A.versicolor* 5 gün boyunca 30 °C 100 rpm'lik çalkamalı inkübatörde inkübasyona bırakılmıştır. Aynı koşullarda (T: 30 °C Çalkalama Hızı: 100 rpm) *K. marxianus* 3 gün boyunca inkübasyona bırakılmıştır.

Üremesi tamamlanan fungal biyoküteller, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sıvı besin ortamından Whatman kurutma kağıdı ile süzülüp etüvde (Nüve FN 400) 24 saat boyunca 60 °C'de inaktive edilmiştir. Üremesi tamamlanan maya biyokütelleri ise, 50 ml'lik falcon tüplerin içine aktarılmış, 5000 devir/dakikada santrifüj (Hettich EBA 12) edilmiştir. Santrifüjden çıkan tüplerdeki süpernatant kısmı dökülür, pellet kısmı toplanmıştır ve etüvde (Nüve FN 400) 12 saat boyunca 60 °C'de inaktive edilmiştir. *A. versicolor*'a ait kurutulmuş biyokütle örneği şekil 3.1'de, *K. marxianus*'a ait kurutulmuş biyokütle örneği şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Kurutulmuş fungal ve maya hücreleri, istenilen miktarda tartılarak kullanılmıştır. 10 g/L derişiminde homojenize fungus ve maya çözeltisi hazırlamak için, 0.1 g kurutulmuş fungus ve maya pelletleri üzerine 10 ml saf su eklenerek 5000 rpm'de çalışan homojenizatör (Janke and Kunkel, IKA-Labortechnick, Ultra Turrax T25, Germany)'de 2 dakika süre ile parçalanma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1 *A. versicolor*'ın kurutulmuş biyokütlesi



Şekil 3.2 *K. marxianus*'un kurutulmuş biyokütlesi

3.2.2 Biyosorpsiyon deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri istenilen pH değerlerine ayarlanıp, 50 ml'lik lityum(I) çözelti içeren 150 ml'lik erlenlere 1g/L fungal ve maya biyosorbentleri ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. 25 °C ve 100 rpm çalkalama hızında çalkalayıcıda (New Brunswick Scientific Innova 4230) kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Erlenlerin ağzı parafilm ve pamuk ile kapatılmıştır.

3.2.3 Başlangıç pH değerinin biyosorpsiyona etkisi

Tez çalışmasında, 5 mg/L başlangıç lityum(I) konsantrasyonunda, 1 g/L biyosorbent varlığında, pH 3, 5, 7, 9, 10 değerlerinde denenmiştir. 0.1 M HNO₃ veya 0.1 M H₂SO₄ ile istenilen pH değerine ayarlanmıştır.

3.2.4 Başlangıç lityum(I) konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

1000 mg/L lityum stok çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda (2.5, 5, 10, 20 mg/L) çözeltiler hazırlanmış ve biyosorbent olarak seçilen fungus ve maya izolatlarının biyosorpsiyon giderim kapasiteleri gözlenmiştir. Hazırlanan her bir farklı konsantrasyon değeri için deney düzenekleri hazırlanmış ve analiz edilmiştir.

3.2.5 Başlangıç biyosorbent konsantrasyonlarının biyosorpsiyona etkisi

Çalışmalara öncelikle 1g/L konsantrasyon miktarında başlanmıştır. Daha sonra kuru biyokütle konsantrasyon miktarı artırılarak 2 g/L olarak denenmiştir. Kurutulan biyokütellerden hesaplanan miktarlarda alınıp tartılmış saf su ile karıştırılmıştır. Hazırlanan kuru fungal ve maya biyokütle homojenizatu eklenmiştir.

3.2.6 Yabancı iyon ilavesinin biyosorpsiyona etkisi

Lityum(I) içeren çözeltisi içerisinde magnezyum ve sodyum ilavesi etkisi araştırılmıştır. Çözelti içerisinde, 2.5 mg/L lityum(I) başlangıç konsantrasyonunda, 20 mg/L Mg^{2+} ve 40 mg/L Na^+ ilave edilmiştir. pH 9'da 150 ml'lik erlenlerde 30 °C de ve 100 rpm karıştırma hızında çalışan inkübatörlerde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS)

Tez çalışmasındaki analizler, Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (Thermo Scientific ICE 3000 Series) kullanılarak Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Metallerin kantitatif ölçümü için kullanılan AAS ile Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} etkileşim analizleri için kullanılmıştır. Analizi yapılacak olan örnekler ayarlanmıştır. Lityum analizi için kullanılan lityum lambasının dalga boyu 670.8 nm'ye, hava/asetilen akış hızı 0.8-11 L'dk'ya göre ayarlanmıştır. Çözelti içerisinde ilave edilen Mg^{2+} ve Na^+ iyonlarının analiz için kullanılan dalga boyları sırasıyla 285.2 nm, 589.0 nm'ye ayarlanmıştır.

3.3.2 Biyosorpsiyon veriminin hesaplanması

Biyogiderim kapasitesi, denge sisteminde adsorbentin adsorpladığı lityum(I) iyon konsantrasyonunun, başlangıçtaki lityum(I) iyon konsantrasyonuna yüzde oranı olarak belirtilmiş olup eşitlik 3.1'de gösterilmektedir.

$$\% \text{ Lityum(I) giderimi} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de gösterilen;

C_o : Biyosorpsiyon ortamındaki başlangıç lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

C_f : Biyosorpsiyon ortamında biyosorplanmadan kalan lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

3.3.3 Biyosorpsiyon ve denge biyosorpsiyon kapasiteleri

Biyosorpsiyon ortamında herhangi bir zaman aralığında biyosorbentin biyosorpladığı maximum lityum(I) kapasitesinin hesaplanması eşitlik 3.2’de verilmiştir.

$$q_m = (C_0 - C_f) / X_m = C_{ad} / X_m \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’de gösterilen;

C_0 : Biyosorpsiyon ortamındaki başlangıç lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

C_f : Biyosorpsiyon ortamında biyosorplanmadan kalan lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

X_m : Kullanılan mikroorganizmaların kuru ağırlığı (g/L)

C_{ad} : Adsorplanmış lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

3.3.4 Adsorpsiyon dengesinin belirlenmesinde kullanılan matematiksel modeller

Adsorpsiyon süreci adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde miktarı arasında denge oluşana kadar devam etmektedir. Denge kurulduğu zaman adsorblanan madde miktarında ya da çözülti konsantrasyonunda değişiklik olmaz. Adsorblanan madde konsantrasyonu değişimi göstermektedir. Denge durumunda, sabit sıcaklıkta çözültide kalan lityum(I) derişimine karşı, biyosorbentin birim kütlesinde adsorplanan lityum(I) miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi elde edilir. Oluşan bu grafikler denge izotermi olarak adlandırılmaktadır ve çeşitli modeller bulunmaktadır. En yaygın kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich modelleridir.

Lityum(I) çözültisinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, denge izoterminden Langmuir ve Freundlich modellerine uyarlanmıştır.

Langmuir denge modeli

En basit model olan Langmuir modeli, tek tabaka halinde homojen yüzey üzerinde, tüm adsorpsiyon aynı mekanizma üzerinde ve aynı yapıda gerçekleşmektedir. Enerjileri aynı

olan sabit sayıda aktif bölge bulunmaktadır. Langmuir denge modeli aşağıdaki Eşitlik 3.3'de gösterilmektedir.

$$Q_{den} = \frac{Q^0 b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'de gösterilen;

Q_{den} : Birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarı (mg/g)

Q^0 : Birim adsorbent kütlesi başına adsorbent yüzeyinde tek homojen bir tabaka oluşturmak için adsorplanan bileşen miktarı, biyosorbentin maximum adsorplama kapasitesi (mg/g)

b : Adsorplanan bileşiğin adsorbentle arasındaki bağın kuvvetini ve adsorbente olan ilgisini gösteren Langmuir denge sabiti (L/mg)

C_{den} : Adsorpsiyon sonrası çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan lityum(I) konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 3.4 doğrusal hale getirildiğinde eşitlik 3.5 elde edilmektedir.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_{den} \quad (3.4)$$

Adsorpsiyon prosesinin uyumluluğunu bulmak için eşitlik 3.5 verilmiş olan Langmuir modeline göre boyutsuz bir sabit olan R_L değeri hesaplanır. R_L sabiti 0 ile 1 arasında bir değer verdiğinde adsorpsiyon için elverişli olduğu yorumu yapılmaktadır. R_L değeri 1'den büyük olduğunda şartların adsorpsiyon için uygun olmadığı, 1'e eşit olduğunda ise lineer adsorpsiyon olduğu yorumu yapılmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3.5)$$

Freundlich denge modeli

Freundlich izoterm modeli, farklı adsorpsiyon alanları üzerinde heterojen olarak gerçekleşmektedir. Denge haline ulaşıldıktan sonra Langmuir denge modelinde olduğu

gibi sabit bir adsorbent değeri elde edilmez. Freundlich denge modeli aşağıdaki Eşitlik 3.6'da gösterilmektedir.

$$q_{\text{den}} = K_F C_{\text{den}}^{1/n} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'de gösterilen;

K_F : Freundlich denge sabiti, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren, birimi olmayan sabit (Aksu 2004)

K_F ve n değerlerini bulmak için eşitlik 3.6'nın logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde, eşitlik 3.7 elde edilmektedir.

$$\ln q_{\text{den}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{\text{den}} \quad (3.7)$$

Adsorpsiyon prosesinin uyumluluğunu bulmak için eşitlik 3.6 verilmiş olan Freundlich modeline göre birimsiz bir sabit olan n değeri hesaplanır. n değeri 1'den büyük olduğunda şartların adsorpsiyon için uygun olmaktadır. K_F ve n sabitlerinin değerlerin büyük olması, adsorpsiyon için elverişli olduğunu ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Aksu 2004).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı Kültür Koleksiyonu'nda bulunan *Kluyveromyces marxianus* maya izolatu ve *Aspergillus versicolor* fungal izolatu kullanılmıştır. Biyosorbent olarak kullanılan fungus ve mayanın, lityum(I) biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve artırılması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, lityum(I) biyogideriminde ortam pH etkisi, başlangıç lityum(I) etkisi, artan lityum(I) konsantrasyon etkisi, biyosorbent miktarının etkisi, yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca fungal biyosorbent ve maya biyosorbenti ile yapılan lityum(I) biyosorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich denge izoterm modellerine uyumluluğu çalışılmıştır.

4.1 Başlangıç pH değerinin Lityum(I) Biyosorpsiyonuna Etkisi

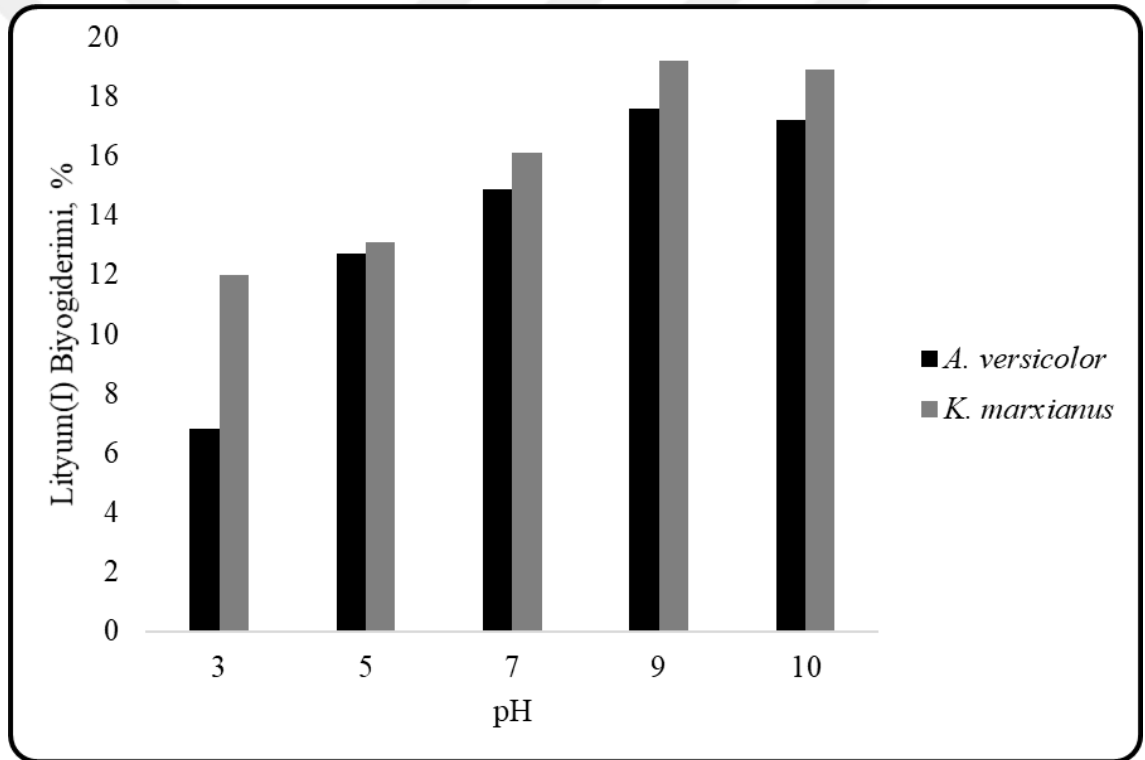
Lityum(I) biyosorpsiyonunda, *A. versicolor* ve *K. marxianus* izolatları kullanılarak ortamdaki başlangıç pH değerinin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini belirlemek için araştırılmıştır. Başlangıç lityum(I) derişimi 5 mg/L ve fungus ve maya miktarı 1 g/L'de tutularak, başlangıç pH'ı 3, 5, 7, 9, 10 değerlerinde değiştirilerek analiz edilmiştir. Fungal hücre izolatlarının lityum(I) biyosorpsiyonunda elde edilen % giderim değerleri şekil 4.1'de gösterilmiştir.

A. versicolor ve *K. marxianus*'un farklı pH değerlerinde gerçekleşen lityum(I) % biyogiderimlerinin verildiği şekil 4.1 incelendiğinde, *K. marxianus*'un daha yüksek giderime sahip olduğu görülmektedir.

A. versicolor için pH 3, 5, 7, 9, 10 da sırasıyla lityum(I) yüzde giderim değerleri %6.8, %12.7, %14.9, %17.6 ve %17.2 olarak analiz edilmiştir.

K. marxianus'un için pH 3, 5, 7, 9, 10 da sırasıyla lityum (I) yüzde giderim değerleri %12, %13.1, %16.1, %19.2 ve %18.9 olarak analiz edilmiştir.

A. versicolor ve *K. marxianus*'un farklı pH değerlerinde gerçekleşen lityum (I) % biyogiderimlerinin verildiği şekil 4.1 incelendiğinde, *K. marxianus*'un daha yüksek lityum (I) biyogiderimine sahip olduğu görülmektedir. Hem *K. marxianus* hem de *A. versicolor* için pH 9'da lityum (I) en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ve hızına ulaşmıştır. Bundan sonra yapılan çalışmalar da optimum pH 9'a ayarlanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri

(T: 25°C, C₀: 5.0 mg/L, X: 1 g/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

4.2 Başlangıç Lityum(I) Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

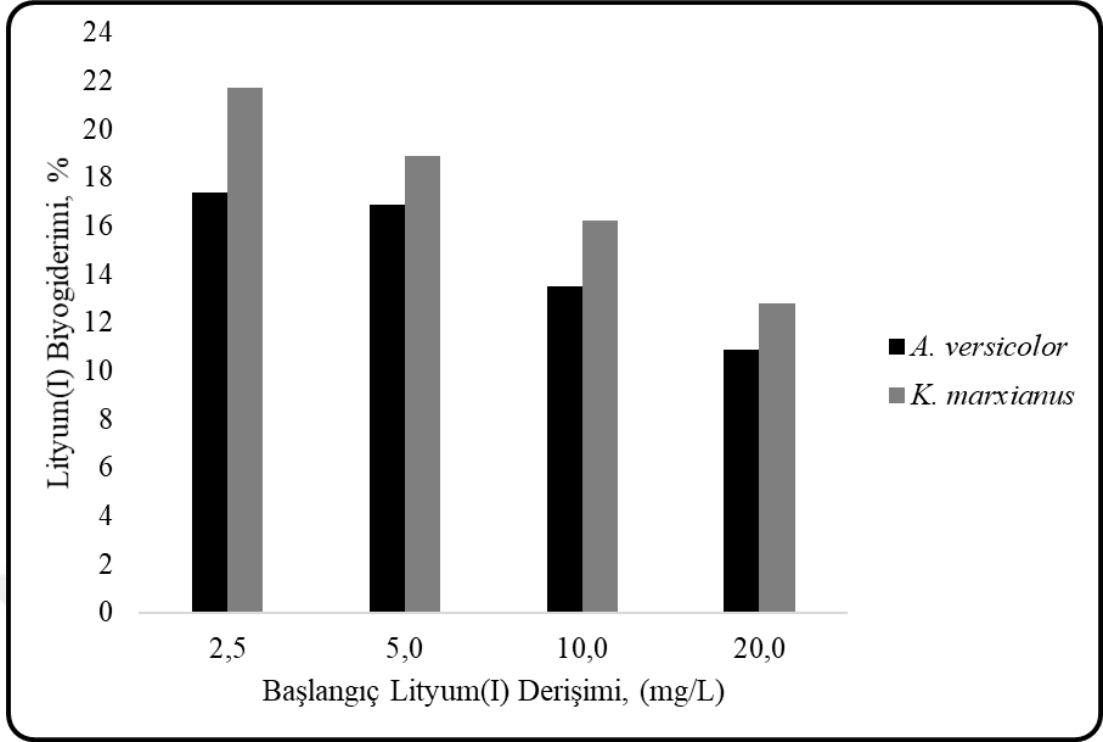
Başlangıç lityum(I) konsantrasyonu, 1 gr/L *A. versicolor* ve *K. marxianus* varlığında pH 9'da biyosorpsiyon üzerine olan etkisini belirleyebilmek amacıyla araştırılmıştır. Farklı lityum(I) başlangıç konsantrasyonları, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 mg/L olarak ayarlanarak % biyogiderimine bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar *A. versicolor* ve *K. marxianus* için şekil 4.2 gösterilmektedir.

A. versicolor, en düşük derişim değeri olan 2.5 mg/L lityum (I) konsantrasyonunda en yüksek

biyogiderimi göstermiştir. Lityum (I) derişimi arttıkça biyosorpsiyon giderimi azalmıştır. 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 mg/L başlangıç lityum (I) konsantrasyon değerlerinde sırasıyla % 17.4, % 16.9, % 13.5, % 10.9 biyogiderim gözlenmiştir.

K. marxianus, en düşük derişim değeri olan 2.5 mg/L lityum(I) konsantrasyonunda en yüksek biyogiderimi göstermiştir. Lityum(I) konsantrasyonu arttıkça biyogiderimi azalmıştır. 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 mg/L başlangıç lityum(I) konsantrasyon değerlerinde sırasıyla % 21.7, % 18.9, % 16.2, % 12.8 biyogiderim gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 *A. versicolor* ve *K. marxianus* biyokütleleri için lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları gösterilmektedir. Başlangıç lityum(I) konsantrasyonu arttıkça, iki biyosorbent için de kurutulmuş bir gram hücredeki lityum(I) miktarı (q_m) artarken, lityum(I) yüzde biyogiderim değerlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.2 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1 g/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

Çizelge 4.1 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları

Biyosorbent	Başlangıç Lityum(I) Derişimi (mg/L)	q_m mg lityum(I)/g biyosorbent	Lityum(I) Biyogiderimi (%)
<i>A. versicolor</i>	3.28	0.57	17.4
	5.68	0.96	16.9
	12.44	1.66	13.5
	22.20	2.42	10.9
<i>K. marxianus</i>	3.28	0.71	21.7
	5.71	1.08	18.9
	12.44	2.02	16.2
	22.20	2.84	12.8

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1 g/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

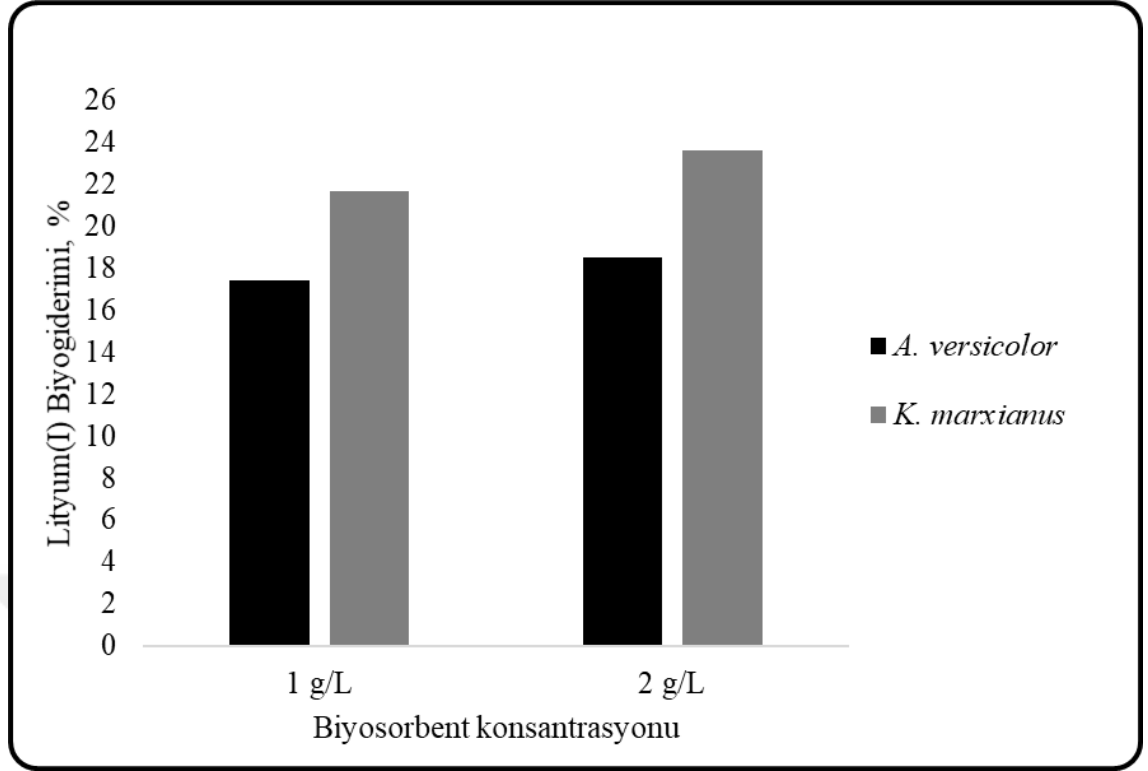
4.3 Biyosorbent Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Farklı biyosorbent derişimlerinin etkisini belirlemek amacıyla pH 9'da, 2.5 mg/L lityum(I) konsantrasyonunda ölçümler yapılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu *A. versicolor* ve *K. marxianus* için 1 ve 2 g/L değiştirilerek araştırılmıştır.

Şekil 4.3'de biyosorbent konsantrasyonunun artmasıyla, lityum(I) biyogideriminin arttığı gözlenmektedir.

A. versicolor biyosorbent konsantrasyonu 1 g/L'den 2 g/L 'e çıkarıldığında, % 17.4 olan giderim %18.5 değerine çıktığı görülmüştür. *K. marxianus* biyosorbentinin konsantrasyonu artırıldığında, lityum(I) biyogiderimİ %21.7'den % 23.6 değerine yükselmiştir.

Biyosorbent miktarı artıkça % lityum (I) giderimi artmıştır. Çizelge 4.2'de fungal ve maya biyokütleleri için lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları gösterilmektedir. Başlangıç lityum(I) konsantrasyonu artıkça, kullanılan her iki biyosorbent için, kurutulmuş bir gram hücredeki lityum(I) miktarı (q_m) azalırken, lityum(I) yüzde biyogiderim değeri ise artmıştır.



Şekil 4.3 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri (T: 25°C, pH: 9.0, C₀: 3.28 mg/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

Çizelge 4.2 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda farklı başlangıç biyosorbent derişimlerinde elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri ve elde edilen en yüksek birim biyosorbent başına adsorplanan lityum(I) miktarları

Biyosorbent	Biyosorbent Konsantrasyonu (g kuru hücre/L)	q _m mg Lityum(I)/g biyosorbent	Lityum(I) Biogiderimi (%)
<i>A. versicolor</i>	1.0	0.573	17.4
	2.0	0.305	18.5
<i>K. marxianus</i>	1.0	0.713	21.7
	2.0	0.388	23.6

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1 g/L, C₀: 3.28 mg/L Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

4.4 Yabancı İyon İlavesinin Biyosorpsiyona Etkisi

Tez çalışmasında 1 g/L biyosorbent kullanılarak, pH 9'da başlangıç lityum (I) derişimini 2.5 mg/L olarak ayarlandığı deney düzeneğinde yabancı iyon ilavesinin etkisine bakılmıştır. Bu amaçla 20 mg/L Mg^{+2} ve 40 mg/L Na^{+} metal iyonları çözelti içerisinde ilave edilmiş, lityum(I) biyosorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Mg^{+2} ve Na^{+} varlığında elde edilen lityum biyogiderim değerleri Çizelge 4.3'de gösterilmektedir. *A.versicolor* biyosorbenti için yabancı iyonlar eklendiğinde biyosorpsiyon giderim değeri %18.1, yabancı iyon ilavesi olmadan lityum(I) biyogiderimi ise %17.4 olarak bulununmuştur. *K. marxianus* biyosorbenti için %18.6, yabancı iyon ilavesi olmadan lityum(I) biyogiderimi ise %21.7 olarak bulununmuştur. Her iki biyosorbent için, çözelti içerisinde yabancı iyonların (Mg^{+2} ve Na^{+}) ilave edilmesiyle, lityum(I) biyosorpsiyonunun etkilenmediği görülmüştür.

Çizelge 4.3 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda yabancı iyon ilavesi etkisinden elde edilen yüzde lityum(I) giderim değerleri

Biyosorbent	Yabancı İyon İlavesi Olmayan Ortamda Lityum(I) Biyogiderimi (%)	Yabancı İyon İlavesi mg/L	Lityum(I) Biyogiderimi (%)
<i>A. versicolor</i>	17.4	20 Mg^{+2} + 40 Na^{+}	18.1
<i>K. marxianus</i>	21.7	20 Mg^{+2} + 40 Na^{+}	18.6

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1 g/ L, C_0 : 2.5 mg/L Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

4.5 Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Lityum(I) metalinin *A. versicolor* ve *K. marxianus* biyokütleleri ile biyosorpsiyonunda, denge izotermelerini matematiksel olarak tanımlamak için model sabitlerinden Langmuir ve Freundlich kullanılmıştır. Denge birim fungal ve maya biyosorbentine adsorplanan lityum(I) miktarıyla (q_{den}), çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan lityum(I) (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel modeller ile (Langmuir ve Freundlich) tanımlamışlardır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak, modellerin lineer formlarında verilen şekilde, adsorpsiyon sistemlerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, modellerin lineer formlarında verilen şekillerde kullanılarak, adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisine daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır. Deney sisteminin, minimum % hata değerini vermesi adsorpsiyon modeline daha iyi uyacağı düşünülmektedir.

Bulunan model sabitleri, çizelge 4.4'de verilmiştir. Model sabitlerinden yararlanılarak her bir model için hesaplanan q_{den} değerleri çizelge 4.5'de verilmiştir. Hesaplanmış olan q_{den} değerleri yardımıyla elde edilen izotermeler *A. versicolor* ve *K. marxianus* biyosorbentleri için, deneysel noktalarla birlikte aynı grafik üzerinde şekil 4.4'de verilmiştir.

Langmuir izoterminde, biyosorpsiyon ile olan uyumluluk R sabitinin hesaplanması ile bulunmaktadır. R^2 değeri 0 ile 1 arasında bir değer ise biyosorpsiyona uyumlu olduğu anlamına gelmektedir (Saadeek vd. 2015). *A. versicolor* ve *K. marxianus* için sırasıyla R^2 değerleri 0.993, 0.992'dir. Langmuir izotermi için kullanılan fungus ve maya biyosorbentin de adsorpsiyon için uygun olduğu gözlenmiştir.

Freundlich izoterminde ise, biyosorpsiyon ile olan uyumluluğun bulunabilmesi için n sabiti hesaplanmaktadır. n sabiti 1'den büyük ise bu durum biyosorpsiyona elverişli olduğu anlamına gelmektedir (Limousin vd. 2007). *A. versicolor* ve *K. marxianus* için sırasıyla n değerleri 1.399, 1.432'dir. Kullanılan iki farklı fungal biyosorbentin de adsorpsiyon için uygun olduğu gözlenmiştir.

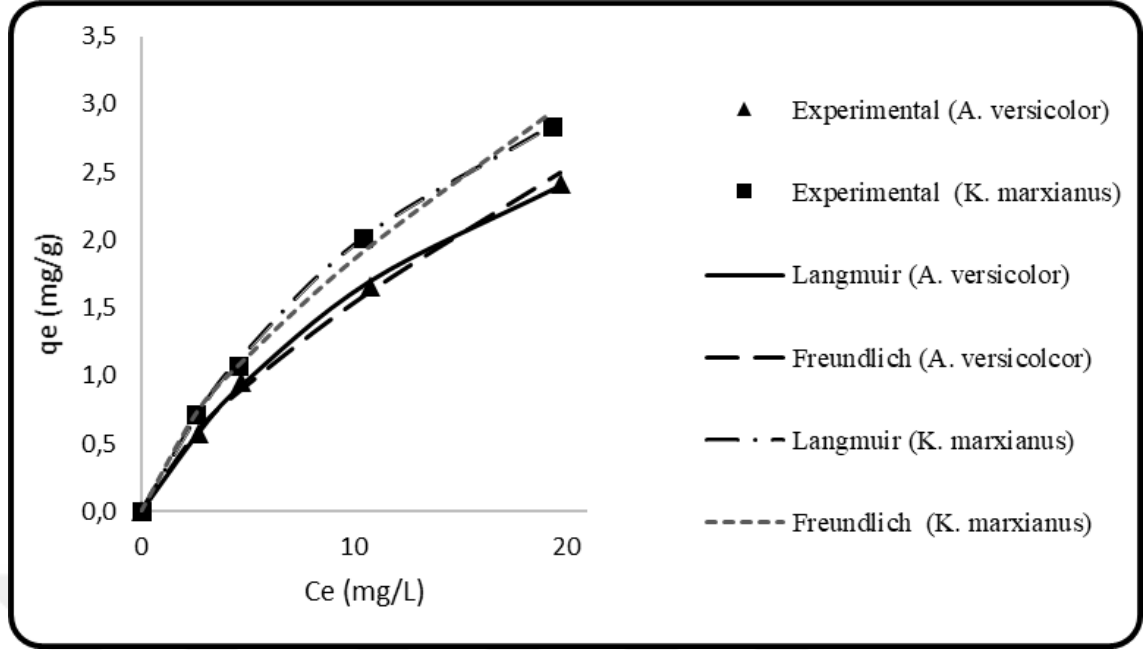
Çizelge 4.4 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden elde edilen model sabitleri

Biyosorbent	Langmuir			Freundlich		
	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n_F	R^2
<i>A. versicolor</i>	4.785	0.051	0.993	0.296	1.399	0.992
<i>K. marxianus</i>	5.467	0.056	0.992	0.372	1.432	0.996

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

Çizelge 4.5 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

	$q_{e,den}$ (mg/g)	$q_{e,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{e,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
	<i>A. versicolor</i>	0.573	0.582	1.53	0.606
0.960		0.928	3.42	0.899	6.82
1.660		1.697	2.20	1.622	2.35
2.415		2.401	0.60	2.500	3.39
Ortalama % Hata			2.07		4.19
<i>K. marxianus</i>		0.713	0.688	3.62	0.721
	1.075	1.118	3.83	1.082	0.61
	2.020	2.010	0.48	1.913	5.60
	2.840	2.837	0.12	2.944	3.52
	Ortalama % Hata		2.01		2.74



Şekil 4.4 *A. versicolor* ve *K. marxianus* hücrelerine lityum(I) biyosorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması

(T: 25°C, pH: 9.0, X: 1 g/L, Çalkalama Hızı: 100 devir/dakika)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Tartışma

Alkali metal grubundan olan lityum(I) iyonunun son yıllarda kullanım alanları ve tüketimi giderek artmıştır. Artan bu talep ile beraber, lityum metaline verilen önem de günden güne artmaktadır. Enerji güvenliğinden karbon ayak izine, günlük yaşamdan endüstriyel büyümeye, çevre güvenliğinden sağlığa, lityum çok önemli bir elementtir. 2025 yılında lityuma olan bu talebin daha da artacağı düşünülmektedir. Bu yüzden çevrede ki lityum iyonunun kazanımı oldukça önemli bir süreçtir. Lityum(I) çok çeşitli alanlarda kullanımı olduğu için biyogiderimi de oldukça önemlidir. Bu süreç için uygun ve maliyeti düşük yöntemler seçilmesi büyük önem taşımaktadır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında lityum(I) iyonlarının biyosorpsiyonu, bir filamentli fungus (*A. versicolor*) ve bir maya (*K. marxianus*) kullanılarak incelenmiştir. Biyosorpsiyon sürecini iyileştirmek adına pH (3-10), başlangıç lityum(I) konsantrasyonu (2.5-20 mg/L), biyosorbent konsantrasyonu (1-2 g/L), yabancı iyon ilavesi (20 mg/L Mg^{+2} ve 40 mg/L Na^{+}) gibi önemli parametreler ile optimize edilmiştir. Ek olarak sonuçlar hız, kapasite, verimlilik açısından karşılaştırılmış ve her bir sistemin matematiksel tanımlaması yapılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denge modelleri uygulanmıştır.

5.1.1 Başlangıç pH değerinin lityum(I) biyosorpsiyonuna etkisi

Biyosorpsiyonda metal iyonları, biyosorbentlerin yüzeyinde biriktiği için bu süreç metabolizmaya bağlı değildir. Bu yol ile metallerin verimli bir şekilde uzaklaştırılması veya kazanılması biyosorbent konsantrasyonu, pH etkisi, metal iyon konsantrasyonu, kullanılan biyosorbentin özelliğine bağlıdır (Nascimento vd. 2019).

Biyosorpsiyon sürecini etkileyen en önemli unsulardan biri çözeltinin pH değeridir. pH, hedef metal iyonunun kompleks hale getirilmesini ve çözünürlüğünü etkilemektedir. Bu

bağlamda pH yalnızca biyosorpsiyon oranını etkilemekle kalmayıp, metal iyonunun çökme hızını ve yapısında etkilemektedir (Zheng vd. 2018).

Tez çalışmasında lityum(I) biyosorpsiyonuna ortamın pH etkisini incelemek için 2.5 mg/L lityum(I) içeren çözeltilerin başlangıç pH değerleri 3, 5, 7, 9, 10 olarak ayarlanmıştır ve 1 g/L konsnatsiyonunda biyosorpsiyon verimleri belirlenmiştir.

Kullanılan her iki biyosorbent için de düşük pH değerlerinde daha düşük lityum(I) giderimi elde edilmiştir. pH 3’de *A. versicolor* için lityum(I) biyogiderimi %6.8 iken bu değer pH 5’de %12.7’ye ulaştığı görülmüştür. pH 7’de lityum(I) biyogiderimi %14.9 bulunurken, alkali pH değerlerinde, pH 9 ve 10 için sırasıyla %17.6 ve %17.2 olarak analiz edilmiştir.

K. marxianus için asidik başlangıç pH değerlerinde lityum(I) biyogiderimleri pH 3 için %12.0, pH 5 değerinde %13.1 olarak analiz edilmiştir. Nötr pH değerinde lityum(I) biyogiderim %16.1 bulunurken, alkali pH değerlerinde, pH 9 ve 10 için sırasıyla %19.2 ve %18.9 olarak analiz edilmiştir.

Tez çalışmasında en yüksek lityum(I) biyogideriminin her iki biyosorbent için de pH 9’da elde edildiği görülmüştür. Bundan sonra yapılan deneyler pH 9’ da gerçekleştirilmiştir.

Asitliğin arttığı düşük pH değerlerinde protonlar, biyosorbentlerin yüzeyi üzerindeki emilim bölgelerinin büyük bir kısmını kaplamaktadır. Bu durum elektrostatik itme kuvveti nedeniyle daha az miktarda metal iyonunun adsorpsiyonuna neden olmaktadır. Negatif hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar biyosorpsiyon ortamındaki H⁺ iyonları ile karşılıklı çapraz bağ yaptıklarından lityum(I) iyonu ile çok fazla etkileşim sağlayamamaktadırlar (Ming vd. 2010).

pH değerindeki artış ile beraber, çözelti içerisindeki H⁺ iyonlarının sayısı düşmektedir. H⁺ iyonları sayısının azalması çözelti içerisindeki metal iyonları sorpsiyon bölgeleri arasındaki rekabetin azalmasına neden olmaktadır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında da düşük pH değerlerinde, protonların biyosorbent yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin çoğunu işgal ettiği ve bu durumun da adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Biyosorbentlerin yüzeyindeki pozitif yüklü fonksiyonel grupların bağlanma kapasitelerinin artması ve hücre yüzeyindeki negatif yüklü iyonların miktarındaki artışa bağlı olarak pH değeri artmaktadır. Böylece çözelti içerisindeki lityum(I) biyosorpsiyonunun arttığı düşünülmektedir. Bununla birlikte pH 10'da görülen % giderim değerlerinde çok az da olsa bir düşüş gözlenmiştir (Madala vd. 2017).

Literatürde lityum(I) iyonlarının biyogiderimine ya da biyokazanımına pH etkisini belirlemek amacıyla yapılmış yalnızca iki çalışma bulunmamaktadır ve bu çalışmalarda biyolojik materyaller kullanılmamıştır.

Lityum(I) gideriminde biyosorbent yerine nanopartiküler mangan oksit adsorbent olarak kullanıldığı çalışmada, araştırmacılar başlangıç pH değerini 2-12 aralığında değiştirmişler ve lityum(I) giderimi için optimum pH değerini 12 olarak belirlemişlerdir. Çözeltide alkali pH değerlerindeki H⁺ ekstraksiyonunun, lityum(I) eklenmesine yardımcı olduğu ve sonuç olarak lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermişlerdir (Tian vd. 2010).

Wang vd. (2009) yaptıkları çalışmada, iki farklı mangan oksit nanopartikülleri adsorbent olarak kullanmış ve lityum(I) kazanımında pH etkisini gözlemlemişlerdir. 50 mg/L lityum(I) başlangıç konsantrasyonunda, 0.1 g adsorbent varlığında optimum pH değeri 12 olarak belirlenmiştir. Ortam pH'nın artmasının, lityum(I) alım kapasitesi açısından elverişli olduğu, özellikle 10–12 gibi alkali pH değerlerinde, adsorbentin yüksek Li⁺ alım performansına sahip olduğu vurgulanmıştır.

Literatürde lityum(I) biyosorpsiyonuna ilişkin bir çalışma bulunmadığı için literatürdeki farklı metallerin farklı biyosorbentler kullanılarak adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalarda, maksimum adsorpsiyon verimlerinin, nötr ve alkali ortam koşullarında elde edildiğini gösterilmiştir. Bu tür çalışmalarda asidik ortamlarda, çözültide çözünemeyen metal oksitlerin oluşmasından dolayı metal iyonlarının çözünürlüğü azalmaktadır. Sonuç olarak düşük pH değerlerinde metal iyonlarının çözünürlüğünün azalmasından dolayı, biyosorbentlerin adsorpsiyon yeteneklerini azaltır ve giderim oranlarının düştüğü vurgulanmıştır (Negm vd. 2018).

Aspergillus flavus'un biyosorbent olarak kullanıldığı, Fe⁺² biyogiderim kapasitesinin araştırıldığı bir çalışmada, başlangıç pH değeri 3-11 aralığında değiştirilerek denenmiştir. Biyosorbent olarak kullanılan *A. flavus* Patates Dekstroz Broth (PDB), pH 5.5 geliştirilmiştir. pH deneyleri, başlangıç konsantrasyonu 5.0 mg/L Fe⁺² varlığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek giderim pH 8 de % 94.13 bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, yüksek pH değerlerinde, biyokütle yüzeyinin negatif yüklü iyonlarının, bağlanma için daha fazla pozitif yüklü metal iyonlarını çektiği de öne sürülmüştür (Verma vd. 2017).

Tez çalışmasında kullanılan biyosorbentlerin her ikisinin de en yüksek lityum(I) biyogiderimini literatürle uyumlu olarak alkali bir değer olan pH 9'da gerçekleştirdiği bulunmuştur.

5.1.2 Başlangıç lityum(I) derişiminin biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç metal konsantrasyonu biyosorpsiyon mekanizması üzerinde önemli bir rol oynar (Aftab vd. 2017). Bu amaçla farklı lityum(I) başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerine olan etkisini belirleyebilmek için 1 g/L biyosorbent varlığında, pH 9'da 2.5, 5, 10 ve 20 mg/L lityum(I) konsantrasyonları denenmiştir.

Çalışmada başlangıç lityum(I) konsantrasyon değeri arttıkça biyogiderimin azaldığı gözlenmiştir. *A. versicolor*, denen en düşük lityum(I) konsantrasyonu olan 2.5 mg/L

de en yüksek giderimi %17.4 olarak göstermiştir. En düşük lityum(I) biyogiderimi ise %10.9 olarak en yüksek lityum(I) konsantrasyonunda (20 mg/L) elde edilmiştir. Aynı eğilim *K. marxianus* için de görülmüştür. 2.5 mg/L lityum(I) varlığında giderim %21.7 iken, 20 mg/L lityum(I) varlığında %12.8'dir.

A. versicolor'ın denenen en düşük lityum(I) konsantrasyonu olan 2.5 mg/L de en düşük bir gram hücredeki maximum lityum(I) miktarı (q_m) 0.57 mg Lityum(I)/g biyosorbent olarak bulunmuştur. En yüksek q_m değeri ise 2.42 mg Lityum(I)/g biyosorbent olarak en yüksek lityum(I) konsantrasyonunda (20 mg/L) elde edilmiştir. Aynı eğilim *K. marxianus* için de görülmüştür. 2.5 mg/L lityum(I) varlığında adsorpsiyon kapasitesi 0.71 mg Lityum(I)/g biyosorbent, 20 mg/L lityum(I) varlığında 2.84 mg Lityum(I)/g biyosorbentdir. Giderim değeri arttıkça, kurutulmuş bir gram hücredeki maximum lityum(I) miktarında (q_m) artış olduğu görülmektedir.

Düşük başlangıç konsantrasyonlarında metallerin giderim değeri en yüksek değere sahiptir. Daha yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında, biyogiderim değeri düşmektedir. Yüksek metal iyon konsantrasyonlarında, belirli bir değere doymuş olan biyosorbent yüzeyi ve aktif bölgeler engellenmektedir. Düşük metal iyon konsantrasyonlarında ise biyosorbentlerin yüzeyleri doyma konsantrasyonuna ulaşamamaktadır, bu yüzden daha yüksek giderim değerleri gözlemlenmektedir (Saadek vd. 2015).

5.1.3 Biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

A. versicolor ve *K. marxianus* biyosorbentlerinin konsantrasyonları 1-2 g/L olarak denenmiştir ve lityum(I) biyosorpsiyonuna olan etkilerine bakılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu 2g/L çıkarıldığında lityum(I) biyogiderim değerleri arttığı gözlenmiştir.

1 g/L ve 2 g/L *A. versicolor* için sırasıyla %17.4 ve %18.5 lityum(I) biyogiderimi gözlenmiştir.

1 g/L ve 2 g/L *K. marxianus* için sırasıyla %21.7 ve %23.6 lityum(I) biyogiderimi gözlenmiştir.

Biyosorbentlerin konsantrasyonundaki artış, metal sorpsiyonu için daha aktif alanlar sağlamıştır ve adsorbe edilmiş lityum(I) biyogiderim yüzdesi de bu nedenle artmıştır. Fakat, bir gram hücredeki maximum lityum(I) miktarı, yüzey alanı etkisinden dolayı azalmıştır.

Literatürdeki birçok çalışmada biyosorbent konsantrasyonunun, biyosorpsiyon üzerinde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, biyosorbent konsantrasyonunun artırılması ile metal iyonlarının giderim yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Bu artış metal iyonlarının sorpsiyon için daha fazla alan üzerinde aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat belirli bir noktadan sonra artış durmaktadır. Bunun nedeni ise mevcut bağlanma bölgelerinin toplanıp bir araya gelmesinden ve aktif bölgelerin iyonları bağlayamamasından dolayı biyosorpsiyon giderimi azalmaktadır (Aftab vd. 2017, Amin vd. 2016).

5.1.4 Yabancı iyon ilavesinin biyosorpsiyona etkisi

Çözelti içerisindeki yabancı iyonların varlığı, amin, karboksilat, fosfat, hücre yüzeyi proteinleri ve diğer fonksiyonel gruplar bağlanma bölgeleri için rekabet ederek çözelti içerisinde adsorbe edilmek istenilen metali inhibe edici etki veya metalin adsorplanmasına katkı sağlayabilmektedir (Ahuja vd. 1999).

Göllerin veya denizlerin içerisinde anyonik (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) ve katyonik (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Li^+ ve Mg^{+2}) iyonlar bulunmaktadır. Lityum(I) iyonları, Na^+ , K^+ , Mg^{+2} iyonlarına karşı iyi bir seçicilik özelliğine sahiptir. Bu metal iyonları, iyon değiştirme sırasında rekabete girmelerine rağmen, lityum(I) iyonları daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir (Zandevakili vd. 2014).

Lityum(I) ile en çok etkileşim gösteren element magnezyum(II)'dir. Lityum(I) ve Mg^{+2} iyonik olarak benzer özelliklere sahiptir. Lityum(I) ve Mg^{+2} ayrılması oldukça zordur çünkü iyonik yarıçapları neredeyse aynıdır (0.07 nm) (Chitrakar vd. 2014).

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, 2.5 mg/L lityum(I) içeren çözelti içerisinde 20 mg/L Mg^{+2} ve 40 mg/L Na^{+} iyonları ilave edilmiştir. *A. versicolor* biyosorbenti için yabancı iyonların varlığında lityum(I) biyogiderimi %18.1 olarak bulunmuştur. *K. marxianus* biyosorbenti için aynı koşullarda lityum(I) biyogiderimi %18.6 olarak bulunmuştur. Yabancı iyon ilavesi olmadan *A. versicolor* için lityum(I) biyogiderim değeri %17.4, *K. marxianus* için %21.7 olarak bulunmuştur.

Tez çalışmadan elde edilen sonuçlara göre her iki biyosorbent için, yabancı iyonların varlığında, lityum(I) biyosorpsiyonunda aşırı bir artış veya azalış gözlenmemiştir. Mg^{+2} (20 mg/L) ve Na^{+} (40 mg/L) iyonlarının çözelti içerisindeki konsantrasyonları lityum(I) (2.5 mg/L) iyonundan fazla olmasına rağmen lityum(I) biyogideriminin yabancı iyonların varlığından etkilemediği gözlenmiştir.

Literatürde farklı biyosorbentler ile yapılan çalışmalarda, farklı metal iyonlarının biyosorpsiyonlarında çözelti içerisindeki Mg^{+2} ve Na^{+} iyonlarının biyosorpsiyonu inhibe edici etkisinden bahsedilmektedir (Ahuja vd. 1999).

Bairagi vd. (2011) yapmış oldukları *A. versicolor*'ın biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmada, Pb^{+2} adsorpsiyonu sırasında iyon değişim mekanizmasını daha iyi açıklayabilmek için çözelti içerisindeki farklı katyonlar (Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2}) ilave edilmiş ve bu iyonların adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Na^{+} , K^{+} ve Ca^{+2} iyon değiştirme mekanizmasında etkili olduğunu ve biyosorpsiyon giderimini düşürdüklerini gözlemlemişlerdir. Mg^{+2} iyonu ise, diğer katyonlarla karşılaştırıldığında iyon değişimi üzerinde daha az etkili olduğunu gözlemlemişlerdir (Bairagi vd. 2011).

Aspergillus niger'in Pb^{+2} biyosorpsiyonunun incelendiği çalışmada, Na^{+} ve Ca^{+2} iyonlarının çözelti içerisindeki etkisi incelenmiştir. Bu iki katyonik iyonun, Pb^{+2} ile aktif bölgeler için rekabete girdiğini ve biyosorpsiyon değerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Biyosorpsiyon değerindeki azalmanın nedenini, pozitif yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik itme kuvveti nedeniyle biyosorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin azalmasından kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır (Dang vd. 2018).

5.1.5 Lityum(I) adsorpsiyonun denge modellerinin hesaplanması

Adsorpsiyon izotermi, kullanılan biyosorbent yüzey özellikleri, adsorban sabitleri ve kapasite sonuçlarını matematiksel olarak açıklamak için denge modelleri geliştirilmiştir. Sorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon izotermi için Langmuir ve Freundlich en sık kullanılan denge modelleridir (Pino vd. 2006).

Lityum(I) biyosorpsiyonunda Langmuir izotermi, adsorpsiyon sürecinde, adsorbent üzerinde tek tabakalı homojen adsorpsiyon bölgelerinde ve adsorbe edilmiş moleküller adsorbent yüzeyinde doymuş bir tabaka oluşturduğunda meydana gelir. Langmuir izoterm modelinde, enerji olarak tüm bölgeler özdeştir ve adsorpsiyon yüzeyine olan mesafe arttıkça moleküller arası kuvvet azalır (Saadek vd. 2015).

Freundlich izotermi, adsorpsiyon işleminin heterojen yüzeylerde meydana geldiğini varsayarsak deneysel bir denklem olup, sorpsiyon kapasitesi, dengede adsorbe edilmiş metal iyonlarının konsantrasyonu ile ilgilidir. Freundlich denge izotermi düşük konsantrasyonlar için uygun değildir, metal iyonlarının yüksek konsantrasyon değerlerinde adsorpsiyon için uygun bir modeldir.

Tez çalışmasında, Lityum(I) *A. versicolor* ve *K. marxianus* ile biyosorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak denge verileri hesaplanmıştır. Langmuir denge modelinde *A. versicolor* için R^2 değeri 0.99, Q^0 değeri 4.785 mg/g, b değeri 0.051 L/mg olarak bulunmuştur. *K. marxianus* için R^2 değeri 0.99, Q^0 değeri 5.467 mg/g, b değeri 0.056 L/mg olarak bulunmuştur. R^2 değerleri 1'e yakın bir değerde

bulunmuştur ve elde edilen bu değerlere göre Lityum(I) metal iyonunun adsorpsiyon için uyumlu olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

Freundlich denge modelinde ise *A. versicolor* için R^2 değeri 0.99, K_F değeri 0.296 mg/g, n_F değeri 1.39 olarak bulunmuştur. *K. marxianus* için R^2 değeri 0.99, K_F değeri 0.372 mg/g, n_F değeri 1.43 olarak bulunmuştur. n_F değerleri iki biyosorbent için de 1'den büyük değerler bulunmuştur ve bu durum Lityum(I) biyosorbent üzerinde güçlü adsorpsiyonunu göstermektedir.

5.1.6 Literatürde Lityum(I) Adsorpsiyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar

Tsuruta (2005) yapmış olduğu çalışmada, biyosorbent olarak bakteri, fungus ve maya türlerini kullanmıştır ve lityumun biyobirikimi üzerine yoğunlaşmıştır. Lityumun geri kazanımında pH ve adsorpsiyon zamanının oldukça etkili olduğunu gözlemlemiştir. *Arthrobacter nicotianae* (IAM12342), fungus ve mayalara göre daha iyi lityum birikimi yaptığını gözlemlemiştir. *A. nicotianae* üremesi 4 g/L maya özütü, 10 g/L malt özü ve 4 g/L glikoz içeren sıvı ortamda geliştirilmiştir. 20 g/L *A. nicotianae* varlığında, başlangıç lityum konsantrasyonu 10 mg/L olarak ayarlandığı çalışmada, pH değeri 2-8 aralığında denenmiştir. Uygun pH değeri 6 olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bazı gram-pozitif bakterilerin lityum biriktirme kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu, özellikle kuru ağırlıktaki hücrelerin gramı başına 126 $\mu\text{mol/g}$ lityum biriktirebildiğini bulmuşlardır. Çalışmada ayrıca maya örneği olarak *Kluyveromyces marxianus* IAM4985 3.9 $\mu\text{mol/g}$ ve filamentli fungus örneği *Aspergillus niger* AHU7120 0.7 $\mu\text{mol/g}$ lityum(I) biyobirikim değerleri bulunmuştur. Tez çalışmasıyla kıyaslandığında, tez çalışmasında oldukça yüksek birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı elde edilmiştir; 1g/L biyosorbent varlığında, 10 mg/L lityum(I) konsantrasyonunda filamentli fungus örneğinde (*A. versicolor*) için 239.2 $\mu\text{mol/g}$, maya örneği (*K. marxianus*) için 291.0 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur.

Lemaire vd. (2014), ticari olarak temin edilebilen katı maddeler yardımıyla lityumun kazanımı üzerine çalışmışlardır. Çalışmada adsorbent olarak aktif karbon, moleküler elek 13X, aluminosilicate MCM 41 ve amberlite IR 120 Na kullanılmıştır. Başlangıç pH

değerini belirlemek için 1400 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda deneylere başlanmıştır. Dört farklı adsorbentin, lityum kazanımı incelenmiştir. Moleküler elek 13X için en yüksek adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (11.9 mg/g) pH 11, amberlite IR 120 Na için en yüksek adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (14.0 mg/g) pH 5, aluminosilicate MCM 41 için en yüksek adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (2.80 mg/g) pH 5 de gözlenmiştir. Aktif karbonlar ve aluminosilicate MCM 41'in lityum(I) alımı için verimli olmadığını, moleküler elek 13X ve Amberlite IR 120'nin yaklaşık %20-%25 arasında değişen lityum(I) kazanımı gerçekleştirdiklerini gözlemlemiştir. Ayrıca, sorpsiyon aşamasından sonra desorpsiyonun da mümkün olduğu görmüşlerdir. Tez çalışmasında, maliyeti düşük ve kolay elde edilebilen biyosorbent örnekleri kullanılarak, 2.5 mg/L lityum(I) konsantrasyonunda 1 g/L biyosorbent varlığında %21.7 değerinde lityum(I) biyogiderimi gözlenmiştir.

Kurniawan ve Yamato'nun 2015 yılında Japonya'da yapmış oldukları çalışmada, biyofilmler kullanılarak lityumun giderim kapasitesi araştırılmıştır. Biyofilm örnekleri hem ilkbahar (Nisan) hem de sonbaharda (Kasım) toplanmıştır, mevsimsel olarak değişimleri gözlenmiştir. Toplanan biyofilm örnekleri distile su ile yıkanarak, 8000 rpm çalkalama hızında santrifüj edilmiştir. 1 g/L biyofilm örnekleri, PBS (fosfat buffer saline)eklenerek pH 2-9 aralığında denenmiştir. Çalışmanın sonucunda biyofilm matrisi ile lityum adsorpsiyonu, aslında iyon ve biyofilm polimerlerinin yüklü alanları arasındaki elektrostatik etkileşim tarafından desteklenen bir fizikokimyasal prostestir. Adsorbe eden lityum iyonu iyonların biyofilmden iyon değiştirme mekanizması yoluyla emilimini (desorpsiyonunu) arttırmıştır. Lityumu absorbe ederken aynı zamanda K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ içinde emilim değerleri saptanmıştır. Biyofilm bileşenleri mevsimsel olarak değişmiştir ve biyofilmin iyonu adsorbe etme yeteneği gözlemlenmiştir. Kışın alınan örneklerde lityum(I) iyonlarının biyoakümülyasyon değeri 85.3 $\mu\text{mol/g}$, ilkbahar aylarında toplanan örneklerin lityum(I) iyonlarının biyoakümülyasyon değeri 19.4 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulmuşlardır. Biyofilmler lityum iyonunun biyosorpsiyonunda umut verici bir biyosorbent olabileceğini bulmuşlardır. Tez çalışmasında ise aynı koşullarda filamentli fungus ve maya biyosorbentleri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen tez çalışması, Kurniawan ve Yamato (2015) yapmış oldukları çalışma ile kıyaslandığında tez çalışmasında oldukça yüksek q_{den} değerleri elde edilmiştir; 5 mg/L başlangıç lityum(I)

konsantrasyonunda 1gr/L *A. versicolor* için adsorplanan lityum iyon miktarı 138.3 µmol/g bulunmuştur, *K. marxianus* için ise aynı değer 155.6 µmol/g olarak bulunmuştur.

2017 yılında Yücel'in yapmış olduğu tez çalışmasında *Pichia stipitis* mayasını adsorbent olarak kullanarak lityum(I) adsorpsiyonunu ve kullanılan mayayı aktif karbonla demir (III) varlığında muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerle adsorpsiyonu incelemiştir. Tez çalışmasında pH 10'da 50 mg/L başlangıç lityum(I) konsantrasyonunda 2-2.3 g/L yaş ve kuru maya hücreleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yaş *P. stipitis* 1.06 mg/g lityum(I) iyon miktarı adsorplanırken bu değer kuru *P. stipitis* için 1.24 mg/g olarak bulunmuştur. Hibrit adsorbent ile aynı koşullarda yapılan deneylerle adsorplanan lityum(I) iyon miktarı 1.70 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar hibrit adsorbent kullanımının lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir.

2017 yılında Hartono ve arkadaşları lityum(I) iyon bataryalarının (LIB) çevreye verdiği zararları azaltmak için lityum(I) iyonunun kazanımını çalışmışlardır. Aynı zamanda kobalt metalinin birikim ve kazanımı araştırılmıştır. Çalışmada biyolojik materyallerden yararlanılmıştır, farklı yerlerden izole edilen bakteri suşları kullanılmıştır. Lityum(I) için, öncelikle biyolojik birikim çalışılmış daha sonra da bu koşullara adapte olmuş bakteriler elde edilerek kazanım çalışılmıştır. Bakteri suşları iki farklı kaynaktan, üç farklı şekilde izole edilmiştir (Merapi yanardağı-toprak numunesi, Merapi yanardağı-çamur numunesi ve Yogyakarta bir atıksu kaynağı). Toplanan örnekler, malt ekstratı, pepton ve NaCl içeren bir ortamda geliştirilmiştir. Bakteri suşları, daha sonra lityum(I) iyon bataryalarının toz haline gelmiş haliyle karıştırılmıştır, 30°C, 120 rpm karıştırma hızında, 72 saat bakteri adaptasyonu sağlanmıştır. 20 mg kurutulmuş bakteri numunesi, pH 5.8'de 576 µmol lityum(I) ile süspansiyon haline getirilmiştir. LIB toz hali, 2-4 mg/mL aralığında bakteri örnekleri ile karıştırmak için çözeltide süspansiyon edilmiştir. Merapi Dağı toprak numunesi ile 2 mg/mL, Merapi Dağı çamur numunesi için 4 mg/mL ve atıksu için 3 mg/mL ile maksimum lityum geri kazanımı sağlanmıştır. Bakteriler ve 20-100 mg/g arasında değişen bakteri biyokütle/akü kütle oranı için benzer prosedürler yapıldı. En yüksek lityum biyobirikimi %62.83 (100mg/g) Merapi dağı toprak

numunesinden elde edilmiştir. Bu birikim için en uygun koşul pH 7'de olduğu görülmüştür. Biyobirikim deneyi yapılmış olan bakteri suşu, daha sonra biyolojik olarak ayrıştırma deneyinde Li-adapte ve Co-adapte edilmiş bakteri olarak kullanılmıştır. Saf izolat, Li-adapte izolat, Co-adapte izolat Li-adaptif izolat örnekleri karşılaştırılmıştır. ile en yüksek lityum geri kazanımı sağlandı. Merapi dağı toprağı ile maksimum lityum geri kazanımı sağlandı. Atıksu numunesi (80 mg/g) %26.16 seviyesinde iken, Merapi Dağı çamuru örneğinde %55.32'dir. Merapi Dağı toprak örneğinde lityum geri kazanımı önemli ölçüde artmıştır. Bu durum Merapi Dağı toprak numunesinin büyüme aktivitesi ile açıklanmıştır.

Wang vd. (2018) yaptıkları çalışmada, Demir(III) varlığındaki lityum titanyum oksitler bir katı hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır ve asit muamelesiyle lityum eleklerle dönüştürülmüştür. Bu hazırlanan elek, LiOH, H₂O, TiO₂ ve Fe₂O₃ bileşenlerinin karışımlarını içermektedir. Hazırlanan bu karışım öğütülmüştür. 2 g/L titanyum oksit, 0.5 mol/L HCl çözeltisi içeren 500 mL'lik erlen içine ilave edildi 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Adsorpsiyon için uygun bir çözelti elde etmek için, çözeltinin başlangıç pH değeri 2.8-8.8 aralığında denenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, demir varlığındaki lityum iyon elekleri (0.1 g), 1560 mg/L'lik bir başlangıç lityum iyon konsantrasyonunda (pH 8.8) ayarlanmış 10 ml'lik çözelti içerisine ilave edilmiştir. Lityum adsorpsiyonunun, adsorpsiyon dengesine ulaşmak için 24 saatin yeterli olduğu belirtilmiştir. 600°C'de kalsine edilen Fe/Ti-0.15 iyon eleği adsorplanan lityum(I) miktarı (q_{den}) 34.8 mg/g olarak bulunmuştur. Demir varlığındaki lityum iyon eleklerin konsantrasyonu, 5-60 g/L arasında değişmiştir. Lityum adsorpsiyonu (%), Li⁺ ve H⁺ arasındaki iyon değişiminden dolayı, adsorpsiyon bölgelerinin sayısının artması nedeniyle adsorbent miktarının artmasıyla artmıştır. Bununla birlikte, lityumun adsorpsiyon kapasitesi (q), iyon elek ilavesinin artmasıyla azalmıştır. İyon eleklerin lityum adsorpsiyon kapasitesi (q) ve geri kazanımı (%), 60 g/L'lik bir lityum iyon elek dozunda, sırasıyla, sırasıyla 21.6 mg/g ve %78'e ulaşmıştır. Çözelti içerisinde var olan diğer iyonların analizleri de yapılmıştır. Li⁺ adsorpsiyon kapasitesinin 34.8 mg/g iken, diğer iyonların adsorpsiyon kapasitesi K⁺, Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² için sırasıyla 1.29, 1.13, 1.67 ve 2.26 mg/g olduğunu göstermiştir. Lityum adsorpsiyon kapasitesinin tüm çözelti içerisindeki iyonların % 83.8'ini temsil ettiğini ve diğer iyonlar için olanlardan çok daha

yüksek olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu çalışmada, elde edilen denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich denge modellerine olan uyumluluğuna da bakılmıştır. Langmuir denge modelinde, R^2 değeri 0.99, Q^0 değeri 39.8 mg/g, b değeri 0.0034 L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich denge modelinde ise R^2 değeri 0.96, K_F değeri 1.182 mg/g, n_F değeri 2.141 olarak bulunmuştur. Demir varlığındaki lityum iyon eleklerin lityum adsorpsiyonu için, Langmuir denge modeline daha uyumlu olduğu yorumu yapılmıştır. Bu sonuçlar, demir varlığındaki lityum iyon eleklerin, lityum iyonları için yüksek seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilmiş olan tez çalışması ise her iki adsorpsiyon modeline (Langmuir ve Freundlich) uyum göstermektedir. Tez çalışmasında Langmuir denge modelinde, R^2 değeri 0.99, Q^0 değeri 4.785 mg/g, b değeri 0.051 L/mg (*A. versicolor*), R^2 değeri 0.99, Q^0 değeri 5.467 mg/g, b değeri 0.056 L/mg (*K. marxianus*) bulunmuştur. Freundlich denge modelinde ise R^2 değeri 0.99, K_F değeri 0.296 mg/g, n_F değeri 1.39 (*A. versicolor*), R^2 değeri 0.99, K_F değeri 0.372 mg/g, n_F değeri 1.43 (*K. marxianus*) olarak bulunmuştur.

5.2 Sonuç

Günümüzde, birçok alanda kullanımı bulunan lityum bileşiklerinin önemi artmaktadır. Bununla birlikte lityum bileşiklerine olan talep de her geçen gün artmaktadır. Bu artan talepler ve yaygınlaşan lityum kullanımı göz önüne alındığında, önümüzdeki yıllarda karşımıza çıkacak olan çevre kirliliği sorunu da kaçınılmazdır. Kirlilik sorununu ortadan kaldırmak için lityum elementinin yüksek verim ve düşük maliyetle giderilmesini sağlamak oldukça önem taşımaktadır.

Tez çalışmasında, lityum(I) iyonlarının ülkemizde izole edilen filamentli bir fungus olan *Aspergillus versicolor* ve maya olan *Kluyveromyces marxianus*'un biyosorbent olarak kullanımı ile biyolojik olarak giderimi araştırılmıştır. pH, başlangıç metal konsantrasyonu, biyosorbent konsantrasyonu ve çözelti içerisindeki yabancı iyonların etkisi gibi biyosorpsiyon sürecini etkileyen parametreler belirlenmiştir.

Literatürde lityum(I) biyolojik materyaller kullanılarak giderilmesine yönelik yalnızca iki çalışmaya rastlanmıştır (Tsurata 2005, Kurniawan ve Yamamoto 2015). *Aspergillus*

versicolor ve *Kluyveromyces marxianus*'un biyosorbent olarak kullanıldığı lityum(I) biyogiderim çalışmasına rastlanmamıştır. Elde edilen sonuçlara göre 2.5 mg/L lityum(I) başlangıç konsantrasyonunda 1g/L *Aspergillus versicolor* için en yüksek biyogiderim değeri %17.4 olarak bulunurken, 1g/L *Kluyveromyces marxianus* için en yüksek biyogiderim değeri %21.7 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge modellerine göre, her iki biyosorbentin de belli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve adsorpsiyon için uyumlu olduğu kanıtlanmıştır. Biyolojik materyallerin kullanılmış olması, kolay üretim ve ekonomik açıdan oldukça önemlidir ve *A. versicolor* ve *K. marxianus* izolatlarının kurutulmuş olarak kullanılması da ortam koşullarından daha az etkilenmesine neden olmuştur. Bununla birlikte kullanılan fungus ve maya biyokütlelerinin lityum(I) içeren sulu çözeltilerle muamele edilme süresinin kısa olması önemli bir avatajdır.

Ülkemizde bu konuda yapılan bilimsel çalışmaların olmamasının yanısıra dünya genelinde de bu çalışmalar son on beş yılı kapsamaktadır. Bu tez çalışması çevre kirliliğinin boyutlarının izlenebilmesi ve literatüre yapacağı katkı açısından oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Ghani N.T and El-Chaghaby G.A. 2014. Biosorption For Metal Ions Removal From Aqueous Solutions: A Review Of Recent Studies. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 3(1); 24-42.
- Aftab, K., Akhtar, K., Kausar, A., Khaliq, S., Nisar, N., Umbreen, H., Iqbal, M. 2017. Fungal strains isolation, identification and application for the recovery of Zn(II) ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 175; 282-292.
- Ahuja, P., Gupta, R., Saxena, R. K. 1999. Zn²⁺ biosorption by *Oscillatoria angustissima*. *Process Biochemistry*, 34(1); 77-85.
- Akgök, Y. Z. ve Şahiner, M. 2017. Dünyada ve Türkiye’de Lityum. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı.
- Aksu Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z. ve Dönmez, G. 2005. Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of *Candida tropicalis*. *Process Biochem*, 40; 2443–54.
- Amin F., Talpur, N.P., Balouch, A., Chandio, Surhio, M. A., Afridi, H. I. 2016. Biosorption of Mercury(II) from Aqueous Solution by Fungal Biomass *Pleurotus eryngii*: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(5); 1274-1282.
- Anonymous. 2017. Web Sitesi: <https://www.bustmold.com/resources/mold-library/aspergillus-versicolor/>. Erişim Tarihi: 19.01.2019.
- Aral, H., Vecchio-Sadus, A. 2008. Toxicity of lithium to humans and the environment-- a literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3):349-56.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. ve Ansarpour, M. 2017. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Rev*, 4: (1) 37–59.
- Bahafid, W., Joutey, N. T., Asri, M., Sayel, H., Tirry, N. And Ghachtouli El N. 2017. Yeast Biomass: An Alternative for Bioremediation of Heavy Metals.
- Bairagi, H., Khan, M. R., Ray, L., Guha, A. K. 2011. Adsorption profile of lead on *Aspergillus versicolor*: A mechanistic probing. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1); 756-764.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4; 361-377.
- Brooks C. S Metal Recovery from Industrial Waste. 1991 2018 by CRC Press
- Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E. Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K. 2018. Ecotoxicology and Environmental Safety Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for

- wastewater treatment purposes : A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148; 702-712.
- Büyükbuğ, A. 2003. Lityum: Gelecekte Önemi Artacak Mı? Maden Mühendisleri Odası Madencilik Bülteni, 66.
- Campbell, N.A. ve Reece J. B. 2010. *Biology*. Palme Yayıncılık, 616-632, Ankara.
- Carolin, C. F., Kumar, S. P., Saravanan, A., Joshiba, G. J. ve Naushad, M. 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5; 2782–2799.
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., Sonoda, A. 2014. Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Transactions*, 43(23); 8933-8939.
- Chojnacka, K. 2010. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36; (3) 299-307.
- Dang, C., Yang, Z., Liu, W., Du, P., Cui, F., He, K. 2018. Role of extracellular polymeric substances in biosorption of Pb²⁺ by a high metal ion tolerant fungal strain *Aspergillus niger* PTN31. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2); 2733-2742.
- Das, N. ve Das, D. 2013. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*, 31(10); 933-943.
- Dhankhar, R. ve Hooda, A. 2011. Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32(5); 467-491.
- do Nascimento, J. M., de Oliveira, J. D., Rizzo, A. C.L., Leite, S.G.F. 2019. Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Reports*, 21.
- Doelsch, E., Saint Macary H. and Van Kerchove V. 2006. Sources of very heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 194-197.
- Don, C. D. 2016. Study on bioaccumulation and tolerance of heavy metals by endophytic fungi. *Octa Journal of Environmental Research*, 4; (2) 146-154.
- Espinosa-Ortiz, E. J., Rene, E. R., Pakshirajan, K., van Hullebusch, E. D., Lens, Piet N.L. 2016. Fungal pelleted reactors in wastewater treatment: Applications and perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 283; 553-571.
- Fonseca, G. G., Heinzle, E., Wittmann, C., Gombert, A. K. 2008. The yeast *Kluyveromyces marxianus* and its biotechnological potential. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(3); 339-354.
- Galinari, É., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., Macedo, G. R., Passos, F. M. L., Mantovani, H. C.,
- Gogoi, H., Leiviska, T., Heiderscheidt, E., Postila, H. and Tanskanen, J. 2018. Removal of metals from industrial wastewater and urban runoff by mineral and bio-based sorbents. *Journal of Environmental Management*, 209; 316-317.

- Gunatilake, S. K. 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1; (1) 2912-1309.
- Güller, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1994. *Dış Ortam Hava Kirlenmesi Kitabı*, Ankara, 44s.
- Hartono, M., Astrayudha, M. A., Petrus, H.T.B., Budhijanto, W., Sulistyono, H. 2017. Lithium Recovery Of Spent Lithium-Ion Battery Using Bioleaching From Local Sources Microorganism. *Rasayan J. Chem.*, 10 (3); 897-903.
- Huang, J., Liu, D., Lu, J., Wang, H., Wei, X., Liu, J. 2016. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 492; 242-248.
- Jacop, J. M., Karthik, C., Saratale, R. G., Kumar, S.S, Prabakar, D., Kadirvelu, K. and Pugazhendhi, A. 2018. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of Literature, *Journal of Environmental Management* 217, 56-70
- Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U. and Anwar, J. 2011. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. *Biomass and Bioenergy*, 35(16); 75-82.
- Jeong, j. M., Rhee, K. Y., Park, S. J. 2015. Effect of chemical treatments on lithium recovery process of activated carbons. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27; 329–333.
- Jeppson, D.W., Ballif, J.L., Yuan, W.W. and Chou, B.E. 1978. *Lithium Literature Review: Lithium's Properties and Interactions*, Handford Engineering Development Laboratory.
- Jing, R. and Kjellerup, B. V. 2018. Biogeochemical cycling of metals impacting by microbial mobilization and immobilization. *Journal of Environmental Science*, 66, 146-154.
- Kirstic, V., Urošević, T., Pešovski, B. 2018. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192; 273-287.
- Kotrba, P., Mackova, M., Macek, T. 2011. Microbial biosorption of metals. 1-329.
- Kurniawan, A. and Yamamoto, T. 2015. Biosorption of lithium using biofilm matrix of natural microbial consortium. *Mikrobiologi Indonesia*, 9(3), 106-112.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H. ve Babel, S. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118; 83–98.
- Lane, M. M., ve Morrissey, J. P. 2010. *Kluyveromyces marxianus*: A yeast emerging from its sister's shadow. *Fungal Biology Reviews*, 24(1-2); 17-26.
- Lee, D.H, Ryu, T., Shin, J., Ryu, J. C., Chung, K. S. 2017. Selective lithium recovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive deionization system. *Hydrometallurgy*, 173; 283–288.
- Lemaire, J., Svecova, L., Lagallarde, F., Laucournet, R., Thivel, P. X. 2014. Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption. *Hydrometallurgy*, 143; 1-11.

- Li, W., Mu, B., Yang, Y. 2019. Bioresource Technology Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio- adsorption technology. *Bioresource Technology*.
- Lo, Y.C., Cheng, C.L, Han, Y.L, Chen, B.Y and Chang, J.S. 2014. Recovery of high-value metals from geothermal sites by biosorption and bioaccumulation *Bioresource Technology*, 160; 182–190.
- Madala, S., Nadavala, S. K., Vudagandla, S., Boddu, V. M., Abburi, K. 2017. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 10; 1883-1893.
- Madigan, MT., Martinko, JM., Bender, KS., Buckley, DH., Stahl, DA. 2017. *Brock mikroorganizmaların biyolojisi*. Palme Yayıncılık, 657-659, Ankara.
- Mahmoud, M. E., El Zokm, G. M., Farag, A. E.M., Abdelwahab, M. S. 2017. Assessment of heat-inactivated marine *Aspergillus flavus* as a novel biosorbent for removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(22); 18218-18228.
- Mahmoud, M. E., El Zokm, G. M., Farag, A.E. M., Abdelwahab, M. S. 2017. Assessment of heat-inactivated marine *Aspergillus flavus* as a novel biosorbent for removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(22); 18218-18228.
- Mannina, G. 2017. Erratum to: *Frontiers in Wastewater Treatment and Modelling*. 1; E1-E2.
- Martin, G., Rentsch L., Höck, M., Bertau, M. 2017. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 6; 171–179.
- Martinez-Palou R., Luque, R. 2014. Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: an industrial perspective. *Energy Environmental Science*, 7, 2414–2447.
- Menteşe, S. 2017. Çevresel Sürdürülebilirlik Açısından Toprak, Su Ve Hava Kirliliği: Teorik Bir İnceleme. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 10 (53), 382-388.
- Mishra, D., Kim, D. J., Ralph D.E., Ahn, J. G. ve Rhee, Y. H. 2008. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans* *Waste Management*, 28; 333–338.
- More, T. T., Yan, S., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. 2010. Potential use of filamentous fungi for wastewater sludge treatment. *Bioresource Technology*, 101(20); 7691-7700.
- Mortensen, L. H., Rønn, R., Vestergård, M. 2018. Bioaccumulation of cadmium in soil organisms – With focus on wood ash application. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156; 452-462.
- Mosbah, R. ve Sahmoune, M. N. Biosorption of heavy metals by *Streptomyces* species - An overview. 2013. *Central European Journal of Chemistry*, 11(9); 1412-1422.

- Mousavi, B., Hedayati, M. T., Hedayati, N., Ilkit, M., Syedmousavi, S. 2016. *Aspergillus* species in indoor environments and their possible occupational and public health hazards. *Current Medical Mycology*, 2(1); 36-42.
- Munro, C. 2016. Editorial: The dark side of yeast biology. *FEMS Yeast Research*, 16(3).
- Negm, N. A., Abd El Wahed, M. G., Hassan, A. R. A., Abou Kana, M. T.H. 2018. Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: Effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics. *Journal of Molecular Liquids*, 264; 292-305.
- Ooi, K., Sonada, A., Makita, Y., Chitrakar, R., Tasaki-Handa, Y. ve Nakazato T. 2017. Recovery of lithium from salt-brine eluates by direct crystallization as lithium sulfate. *Hydrometallurgy*, 174; 123–130.
- Pacheco, P. H., Gil, R. A., Cerutti, S. E., Smichowski, P., Martinez, L. D. 2011. Biosorption: A new rise for elemental solid phase extraction methods. *Talanta*, 85(5); 2290-2300.
- Pamir, H. 1985. *Fermantasyon mikrobiyolojisi*. 321.
- Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., Park, J. M. 2005. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39(4); 533-540.
- Park, H. S., Kim, K., Lim, H. J., Seo, C. W., Oh, J. H. And Lee S. J. 2019. Selective lithium and magnesium adsorption by phosphonate metal-organic framework-incorporated alginate hydrogel inspired from lithium adsorption characteristics of brown algae. *Separation and Purification Technology*, 212, 611–618.
- Pino, G. H., Souza De Mesquita, L. M., Torem, M. L., Pinto, G. S. 2006 Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, 19(5); 380-387.
- Ramrakhiani, L., Halder A., Majumder, A., Mandal, A. K., Majumdar, S. and Ghost S. 2017. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1048–1064.
- Rennuit, C., Jin, M. T., Eriksen, S., Jimenez, J., Carrère, H., Hafner, S. D. 2018. Comparison of pre- and inter-stage aerobic treatment of wastewater sludge: Effects on biogas production and COD removal. *Bioresource Technology*, 247; 332-339.
- Rocha, H. A. O. 2017. Chemical structure, antiproliferative and antioxidant activities of a cell wall α -D-mannan from yeast *Kluyveromyces marxianus*. *Carbohydrate Polymers*, 157; 1298-1305.
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H.H., Abdel Wahab, M. M. 2015. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81; 400-409.

- Shahzad, B., Tanveer, M., Hassan, W., Shah A. N., Anjum S.A., Cheema, S.A. and Ali I. 2016. Lithium toxicity in plants: Reasons, mechanisms and remediation possibilities-A review. *Plant Physiology and Biochemistry*, 107; 104-115.
- Siddiquee, S., Rovina, K., Azad S., Naher, L., Suryani, S., Chaikaew, P. 2015. Microbial & Biochemical Technology Heavy Metal Contaminants Removal from Wastewater Using the Potential Filamentous Fungi Biomass: A Review. *J Microb Biochem Technol*, 7(7); 384-393.
- Soleimani, N., Mohammadian Fazli, M., Ramazani, A., Mehrasbi, M. R. 2016. Application of Live, Dead and Dried Biomasses of *Aspergillus Versicolor* for Cadmium Biotreatment. *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, 1(2); 87-98.
- Swain, B. 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172; 388–403.
- Taştan, B. E. ve Dönmez, G. 2010. Single and Binary Biosorption of Heavy Metal Ions and A reactive dye by *Aspergillus versicolor*. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*, 56(1); 13-25.
- Tian, L., Ma, W., Han, M. 2010. Adsorption behavior of Li + onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium / lithium manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, 156; 131-140.
- Trellu, C., Mousset E., Pechaud Y., Huguenot D., Van Hullebusch E. D., Esposito G. and Oturan M.A. 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 306; 149–174.
- Tsuruta, T. 2005. Removal and recovery of lithium using various microorganisms. *Journal Of Bioscience and Bioengineering*, 100(5); 562–566.
- Ulusoy, M. 2016. Geleceğin Petrolü Lityum Mu? *Türk Mühendis Ve Mimar Odaları Birliği METALURJİ Ve Malzeme Mühendisleri Odası*, 178.
- Üstün, O. 2011. Makrofungusların besin değeri ve biyolojik etkileri Nutritional value and biological effects of macrofungi. *Dergisi, Deneysel Biyoloji*, 68(4); 223-240.
- Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L., Antoniosi Filho, N. R. 2017. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119; 87-95.
- Verma, K. T., Tiwari, K. L., Jadhav, S. K. 2017. Removal of Fe(II) Using *Aspergillus Flavus* From Aqueous Solution. *Indian Journal of Scientific Research*, 13(2); 63-67.
- Wang, B., Zhu, Y. Bai. Z., Luque R. and Xuan, J. 2017. Functionalized chitosan biosorbents with ultra-high performance, mechanical strength and tunable selectivity for heavy metals in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 325, 350–359.
- Wang, C. C., Li, J. R., Lv, X. L., Zhang, Y. Q. And Guo, G. 2014. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. *Energy Environmental Science*, 7, 2831–2867

- Wang, H., Zhong, Y. Du, B., Zhao, Y. and Wang M. 2018. Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process. *Hydrometallurgy*, 175, 102–108.
- Wang, J. ve Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2); 195-226.
- Wang, S., Chen, X., Zhang, Y., Zhang, Y., Zheng, S. 2018. Particuology Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium ion sieves. *Particuology*, 41; 40-47.
- Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., Adidharma, H., Fan, M. 2016. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progress in Materials Science*, 84; 276–313.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. ve Ang, H. M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209; 172-184.
- Yücel, H. G. 2017. Lityum(I) Adsorpsiyonu İçin *Pichia stipitis* Mayası İle Yeni Bir Hibrit Adsorbent Geliştirilmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 146, Ankara.
- Zandevakili, S., Ranjbar, M., Ehteshamzadeh, M. 2014. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO₂ ion sieve. *Hydrometallurgy*, 149; 148.152.
- Zheng, X. Y., Shen, Y. H., Wang, X. Y., Wang, T. S. 2018. Effect of pH on uranium(VI) biosorption and biomineralization by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemosphere*, 2003; 109-116.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Gülşah Büşra YALÇINKAYA

Doğum Yeri :Ankara

Doğum Tarih :30.09.1994

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çankaya Tınaztepe Anadolu Lisesi (2012)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi – Fen Fakültesi – Biyoloji Bölümü (2016)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi – Fen Fakültesi – Biyoloji Bölümü (Şubat 2017-
Mayıs 2019)

Uluslararası Kongreler

Yalcinkaya, G.B., Demiray, E., Karatay, S. E., Donmez, G. Biological Removal Of Hexavalent Chromium Using Newly Isolated Fungus, Page 1328, Abstract Book. International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences, 26-27 April 2018, Ankara.

Demiray, E., Yalcinkaya, G. B., Karatay, S. E., Donmez, G. Reactive Red Bioremoval With Newly Isolated Yeast in the Presence of Apple Pomace Medium, Page 1329, Abstract Book. International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences, 26-27 April 2018, Ankara.

Yalçinkaya, G.B., Karatay, S.E., Dönmez, G. Copper(II) Bioremoval by Actively Growing Fungi, Page 137, Abstract Book. International Conference, SmartBio 3-5 of May 2018, Kaunas Lithuania.