



**MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM KULLANARAK Cr(III)'ün MAYA
BAZLI BİOSORBENT İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

Aliya AMANZHOL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aliya AMANZHOL

13/06/2024

MERKEZİ KOMPOZİT TASARIM KULLANARAK Cr(III)'ün MAYA BAZLI
BİOSORBENT İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Aliya AMANZHOL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2024

ÖZET

Bu çalışmada, mikroorganizma immobilize edilmiş perlit adsorbanında Cr(III) iyonun katı faz özütlemesi ile zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Mikroorganizma olarak *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası kullanılmıştır. Cr(III) tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle yapılmıştır. Cr(III) iyonun geri kazanma verimine pH'nın, adsorban miktarının, geri alma çözeltisinin hacmi ve cinsi, örnek çözeltisinin akış hızı ve hacminin etkisi araştırılmıştır. Kolon tekniği kullanarak en uygun zenginleştirme koşulları pH 4, geri alma çözeltisi 10 mL 2 mol/L HNO₃, numune akış hızı 1-3 mL/min olarak belirlenmiştir. Belirlenen en uygun şartlarda Cr(III) iyonunun geri kazanma verimi % 95 güven aralığında *Pichia kudriavzevii* JD2 üzerine immobilize edilmiş perlit numunesinde % 100,1±0,3 olarak tespit edilmiştir. Cr(III) iyonu için gözlemlenebilirlik sınırı (LOD) 4,8 µg/L ve tayin sınırı (LOQ) 15,8 µg/L analitik değişkenler belirlenmiştir. Yöntemin kesinliği standard referans maddeler (CRM) kullanılarak yöntemin doğruluğu belirlenmiştir. Geri kazanma veriminin bağlı hatası %10'dan küçük olarak belirlenmiştir. Yöntemde çeşme su ve mineral suyu olarak üzere iki farklı su örneğinde Cr(III) tayin uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Katı faz özütlemesi, metallerin zenginleştirilmesi, ağır metaller, maya, adsorpsiyon, *Pichia kudriavzevii* JD2
Sayfa Adedi : 97
Danışman : Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA
İkinci Danışman : Öğr. Gör. Dr. Berat ÇINAR ACAR

ENRICHMENT AND DETERMINATION OF Cr(III) WITH YEAST BASED
BIOSORBENT USING CENTRAL COMPOSITE DESIGN

(M. Sc. Thesis)

Aliya AMANZHOL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

In this study, the preconcentration of Cr(III) ion in microorganism immobilized on perlite adsorbent by solid phase extraction was investigated. As the microorganism was tested *Pichia kudriavzevii* JD2. Cr(III) determination was made by flame atomic absorption spectrometry. The effects of pH, amount of adsorbent, volume and type of recovery solution, and flow rate and volume of the sample solution on the recovery efficiency of Cr(III) ion were investigated. By applying the column technique, the optimum preconcentration conditions were determined as pH 4, recovery solution 2 mol/L HNO₃ and volume 10 mL, and sample flow rate 1-3 mL/min. Under the optimum conditions, the recovery efficiency of Cr(III) ion was found to be 100,1±0.3% of perlite immobilized on *Pichia kudriavzevii* JD2 with a 95% confidence level. Analytical variables with limit of detection (LOD) of 4.8 µg/L and limit of quantification (LOQ) of 15.8 µg/L were determined for the Cr(III) ion. The accuracy of the method was determined using standard reference materials (CRM). The relative error of the recovery efficiency was determined to be less than 10%. The method was applied to the determination of Cr(III) in various water samples such as tap water and mineral waters.

Science Code : 20102

Key Words : Solid Phase Extraction (SPE), preconcentration of metals, heavy metals, yeast, adsorption, *Pichia kudriavzevii* JD2

Page Number : 97

Supervisor : Prof. Dr. Ozcan YALCINKAYA

Co-Supervisor : Dr. Berat CINAR ACAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı süresine bilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA'a ve Sayın Öğr. Gör. Dr. Berat ÇINAR ACAR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen, tecrübelerinden ve değerli bilgilerinde yararlandığım Sayın Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ'a ve Sayın Prof. Dr. Gökhan DEMİREL'e en içten saygılarımla teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamı gerçekleştirmemde Gazi Üniversitesi BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Her zaman ilgi ve desteğini gördüğüm sevgili annem Lazzat Omarova'a ve sevgili babam Kuandyk Omarov'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. AĞIR METALLER, ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE TAYİNİ	3
2.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	3
2.2. Krom	6
2.2.1. Kromun fiziko kimyasal özellikleri	6
2.2.2. Krom kullanımı ve çevre etkileri	7
2.2.3. Toksikokinetik ve insanlar üzerindeki etkiler.....	8
2.2.4. Krom giderim yöntemleri.....	9
2.3. Zenginleştirme Yöntemleri	11
2.3.1. Katı faz özütleme yöntemi	11
2.3.2. Sıvı faz özütleme yöntemi	16
2.3.3. İyon değiştirme ile zenginleştirme	16
2.3.4. Adsorpsiyon	17
2.4. Maya Biosorpsiyonu	18
2.4.1. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biosorpsiyonu	18
2.5. Perlit	20

	Sayfa
2.5.1. Genel karakteristiği.....	20
2.5.2. Perlit kullanım alanları.....	20
3. MİKROORGANİZMA ÖNEMİ	23
3.1. Mikroorganizmaların Önemi ve Genel Özellikleri	23
3.1.1. Mayalar	24
3.2. Mikroorganizmaların Metal Tutması	25
4. MATERYAL VE METOT	27
4.1. Cihaz ve Malzemeler.....	27
4.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi	27
4.1.2. pH metre.....	27
4.1.3. Adsorpsiyon kolonu	27
4.1.4. Çalışmada kullanılan maya	28
4.1.5. Çalışmada kullanılan besiyerleri.....	29
4.1.6. SEM cihazı.....	29
4.2. Çalışmada Kullanılan Çözeltiler ve Maddeler	29
4.2.1. Stok krom (VI) çözeltisi, 1000 mg/L' lik.....	29
4.2.2. Hidroklorik asit çözeltisi 0,1 mol/L	29
4.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi 1 mol/L	29
4.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi 2 mol/L	29
4.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi 3 mol/L	30
4.2.6. Nitrik asit çözeltisi 1 mol/L.....	30
4.2.7. Nitrik asit çözeltisi 2 mol/L.....	30
4.2.8. Nitrik asit çözeltisi 3 mol/L.....	30
4.2.9. Sodyum hidroksit çözeltisi 1 mol/L	30
4.2.10. Asetik asit çözeltisi 1 mol/L	30
4.2.11. Standart çözeltiler 100 mg/L'lik	30

Sayfa

4.2.12. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tampon çözeltisi	31
4.2.13. $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaHPO}_4$ tampon çözeltisi	31
4.2.14. Kalibrasyon standart çözeltileri	31
4.2.15. Perlit örneği	31
4.3. Metot	31
4.3.1. Perlitin asit aktivasyonu	31
4.3.2. Ham-asit aktivasyonlu perlitin yüzey analizi	34
4.3.3. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 'in geliştirilmesi ve maya biyomasının hazırlanması	34
4.3.4. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 'in perlit üzerine immobilizasyonu	36
4.3.5. Katı faz özütlemeye yöntemi kolonun hazırlanması	36
4.3.6. Geri kazanma işlemi ve hesaplaması	37
4.4. Zenginleştirme İçin En Uygun Şartların Belirlenmesi	37
4.4.1. pH etkisi	37
4.4.2. Geri alma çözeltisinin etkisi	37
4.4.3. Analit akış hızının etkisi	38
4.4.4. Cr(III) derişiminin etkisi	38
4.4.5. Ortak iyon etkisi	38
4.4.6. Adsorbanın tekrar kullanma sayılarının geri kazanma verimine etkisi	38
4.4.7. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanma verimine etkisi	39
4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	39
4.5.1. Cr(III) geri kazanma verimine etki eden bağımsız değişkenler	39
4.6. Termodinamik Özelliklerin Araştırılması	40
4.7. Kinetik Verilerin Analizi	40
4.8. Gözlenebilme Sınırı (LOD)	41
4.9. Tayin Sınırı (LOQ)	42

Sayfa

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
5.1. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi	43
5.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi	43
5.3. Analit Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi	44
5.4. Cr(III) Derişiminin Geri Kazanma Verimine Etkisi	45
5.5. Ortak İyonun Geri Kazanma Verimine Etkisi	46
5.6. Kolonların Tekrar Kullanım Sayısının Geri Kazanma Verimine Etkisi	48
5.7. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 Mayası Üzerine İmmobilize Edilen Perlit ve Maya Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi	48
5.8. Deneysel Tasarım	49
5.8.1. Ham perlit ile yapılan çalışmalar	49
5.8.2. 2 mol/L H ₂ SO ₄ aktivasyonlu perlit ile yapılan çalışmalar	53
5.8.3. Perlit ile immobilize edilen <i>pichia kudriavzevii</i> JD2 adsorbanının Cr(III) biyosorpsiyon çalışmaları	65
5.9. Adsorban İzotermeleri	78
5.10. Termodinamik Veriler	78
5.11. Kinetik Verilerin Analizi	79
5.12. Model Çözeltilerdeki Gözlenebilme ve Tayin Sınırı (LOD ve LOQ)	81
5.13. Çeşitli Su Örneklerinde Cr (III) Tayini	82
5.14. Standart Referans Maddelerde Cr (III) Tayini	83
5.15. Yüzey Alanı Analizi	83
5.16. Ham, Asit Aktivasyonu Sonrası ve <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 Bioması ile İmmobilize Edilmiş Asit ile Muamele Edilmiş Perlit Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	84
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
6.1. Genel Değerlendirme	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Doğal su sistemindeki metal türleri	4
Çizelge 2.2. Krom ve krom bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri	6
Çizelge 2.3. Asidik veya bazik anyon ve katyon iyon değiştiricileri	17
Çizelge 4.1. Dört farklı bağımsız değişken	40
Çizelge 5.1. Geri kazanım çözeltisinin hacminin ve derişimin etkisi.....	44
Çizelge 5.2. Ortak iyon etkisi	47
Çizelge 5.3. Ham perlit kullanılarak Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenli CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı	50
Çizelge 5.4. Ham perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu.....	51
Çizelge 5.5. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri.....	52
Çizelge 5.6. H ₂ SO ₄ aktivasyonlu perlit kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı.....	54
Çizelge 5.7. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu	55
Çizelge 5.8. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri.....	57
Çizelge 5.9. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 (biyosorbent) kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı	66
Çizelge 5.10. Biyosorbent üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu.....	67
Çizelge 5.11. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri.....	69
Çizelge 5.12. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonundaki termodinamik veriler	79
Çizelge 5.13. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonun Lagergren parametreleri	81

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.14. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H_2SO_4 ile asit aktivite edilen perlite tutturulmuş Cr(III) iyonu için gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)	79
Çizelge 5.15. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H_2SO_4 ile asit aktivite edilen perlit tutturulmuş çeşitli su örneklerinde Cr(III) iyonu tayini	79
Çizelge 5.16. Standard referans atık suyundaki Cr(III) tayini	80
Çizelge 5.17. Ham ve farklı asitler ile muamele edilen perlit yüzey alanı	80



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katı faz özütleme kolonu: (A) 250 mL depo camı; (B) cam pamuk; (C) 14/23 buzlu cam; (D) adsorban dolu cam tüp (buzlu cam); (E) musluk	12
Şekil 2.2. Katı faz özütlemesindeki dört aşama	14
Şekil 5.1. pH'ın Cr(III) 0,4 mg/L eluent çözeltisi 2 mol/L HNO ₃ 10 mL'nin biyoremidasyonu üzerindeki etkisi	43
Şekil 5.2. Analit akış hızının geri kazanma verimine etkisi	45
Şekil 5.3. Cr(III) derişiminin geri kazanma verimine etkisi	46
Şekil 5.4. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayasına immobilize edilmiş perlite biyomasının geri kazanım verimine kolonların kullanım sayısının etkisi.....	48
Şekil 5.5. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanım verimine etkisi	49
Şekil 5.6. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki.....	51
Şekil 5.7. Ham perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun optimum deneysel koşulları	53
Şekil 5.8. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki.....	55
Şekil 5.9. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH etkisi	58
Şekil 5.10. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	59
Şekil 5.11. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi	60
Şekil 5.12. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	61
Şekil 5.13. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi.....	61
Şekil 5.14. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve pH'nin etkisi.....	62
Şekil 5.15. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve temas süresinin etkisi	63
Şekil 5.16. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi	63
Şekil 5.17. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin etkisi.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 5.18. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin etkisi	65
Şekil 5.19. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre parametrelerin optimum değerleri	65
Şekil 5.20. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki.....	67
Şekil 5.21. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosorpsiyonuna pH etkisi.....	70
Şekil 5.22. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti Cr(III) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	71
Şekil 5.23. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi.....	69
Şekil 5.24. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	70
Şekil 5.25. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosoprpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	74
Şekil 5.26. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosoprpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve pH'nin etkisi.....	74
Şekil 5.27. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve temas süresinin etkisi	75
Şekil 5.28. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi.....	76
Şekil 5.29. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin etkisi	76
Şekil 5.30. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin etkisi.....	77
Şekil 5.31. Perlit ile immobilize edilen <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre parametrelerin optimum değerleri	78
Şekil 5.32. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda 1/T (K) ve ln K ⁰ _d değişim grafiği	79

Şekil	Sayfa
Şekil 5.33. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren pseudo birinci derece değişim grafiği	80
Şekil 5.34. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren pseudo ikinci derece değişim grafiği.....	80
Şekil 5.35. Cr(III)'ün <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren ikinci derece değişim grafiği	81



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Deneyde kullanılan kolon	28
Resim 4.2. Manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında yapılan asit aktivasyon işlemi.....	33
Resim 4.3. Perliti yıkama işlemi	33
Resim 4.4. Örnekleri oda sıcaklığında kurutma işlemi.....	34
Resim 4.5. YPD sıvı besi ortamı.....	35
Resim 4.6. Liyofilize edilmiş <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 mayası	35
Resim 4.7. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 'in perlite immobilizasyon yapılmış biomasın öğütülmesi	36
Resim 5.1. Ham perlit SEM görüntüsü.....	84
Resim 5.2. 2 mol/L H ₂ SO ₄ ile aktivasyonu yapılmış perlit SEM görüntüsü	85
Resim 5.3. <i>Pichia kudriavzevii</i> JD2 bioması ile immobilize edilmiş asit ile muamele perlitin SEM görüntüsü	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C_e	Denge derişimi
g	Gram
min	Dakika
mL	Mililitre
μL	Mikrolitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Sprektroskopisi
CCD	Merkez Kompozit Tasarımı
KFÖ	Katı Faz Özütlemesi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
s	Standart sapma
SSÖ	Sıvı-Sıvı Özütlemesi

1. GİRİŞ

Ağır metallerin, diğer metallere kıyasla canlı organizmalarda birikiminin fazla olması ve düşük derişimlerde dâhi olumsuz etkilerinin gözlenmesi nedeniyle toksik etki göstermektedir. Sanayileşme, kentleşme ve kontrolsüz tarım uygulamalarının artması, çevreye sürekli ağır metal salınmasına ve bunun sonucunda da su ve toprakta kirliliğe neden olmaktadır. Krom, nikel, cıva, kurşun, kadmiyum, demir, bakır, çinko gibi ağır metaller çevre kirliliğine neden olarak canlı sağlı açısından tehlike oluşturan önemli kirleticilerdendir.

Canlı sağlığına ve çevre kirliliğine neden olan kirleticilerden olan kromun, sulu çözeltilerde Cr(VI) ve Cr(III) formu hâkim olarak bulunmaktadır. Cr(VI), kromun en toksik formudur, hücre içindeki toksisitesi indirgeme süreçlerinden ve serbest radikallerin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Krom ve diğer ağır metallerin antropojenik faaliyetlerde yaygın ve bilinçsiz olarak kullanılması, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle; toksik ve/veya kanserojen özellikte olan, canlı ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara neden olabilen ağır metallerin uygun yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılması veya geri kazanılması oldukça önemlidir.

Ağır metallerin gideriminde iyon değişimi özütlemesi, sıvı-sıvı özütlemesi, kimyasal çöktürme, katı faz özütlemesi, pıhtılaşma ve flokülasyon gibi çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Özütleme yöntemleri basit ve hızlıdır [1]. KFÖ (katı faz özütlemesi), çeşitli su örneklerinden ağır metallerin zenginleştirilmesi ve özütlemesi için gerçekleştirilebilmektedir. KFÖ'nin avantajı, bu su arıtma yönteminin ucuz olması, kısa işlem süresi gerektirmesi ve kimyasal atık miktarının indirilmesidir [2]. Katı faz özütlemesinin etkinliği adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir. Manyetik malzemeler, kil, amberlit XAD-4 [3], ponmik taşı [4], perlit [5] vb. malzemeler üzerine immobilize edilmiş bakteri, maya ve diğer mikroorganizma biyokütlesinden yapılan adsorbanlar gibi çok sayıda yeni ürün adsorban olarak kullanılabilir. Ağır metallerin biyoorbentler kullanılarak biriktirilmesine biyosorpsiyon işlemi denir [6]. Biyosorpsiyon süreci, ağır metallerin çeşitli su örneklerinden biyokütle yüzeyine hızlı ve geri dönüşümlü olarak bağlanmasıdır [7]. Maya, bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmalar çevredeki sulardan ağır ve toksik metalleri giderebilmektedir [8].

Cansız biyomas, saklama kolaylığı sağlaması ve metal iyonlarının adsorplayarak tekrar kullanılabilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılabilir. Ancak cansız biyomas kullanımının kütle kaybı giderim veriminin azaltması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Ancak bu olumsuz koşullar immobilizasyon yöntemleriyle giderilebilmektedir. Mayanın perlit üzerinde immobilizasyonu, cam kolonlarda adsorbanla doldurulmuş katı fazın kütle kaybı gibi dezavantajların azaltabiliriz ve dolayısıyla adsorbanı tekrar kullanılabilir.

Son çalışmalar, mayanın genetik ve fermentasyon mühendisliğinde yaygın olarak kullanıldığını ve ağır metal giderilmesi için biyosorbent etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir [9, 10]. Mayayı adsorban olarak seçmenin nedenleri büyük ölçekli yetiştirme, düşük güvenlik riskleri ve kullanımı kolaylığıdır [11,12.]. Biyosorpsiyonda çok çeşitli maya kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmıştır, Chen Van ve arkadaşları *Saccharomyces cerevisiae* üzerinde Ag^+ 'nın biyosorpsiyonunu çalışmışlardır [13]. Yongdong Zhang ve arkadaşları sulu çözeltiden Cd^{2+} ve Pb^{2+} uzaklaştırması için bir adsorban olarak iki işlevli *Saccharomyces cerevisiae* üretmişlerdir [14].

Bu çalışmada, Cr (III)'ün perlit üzerinde immobilize edilmiş *Pichia kudriavzevii* JD2 tarafından biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Perlit üzerinde immobilize edilmiş *Pichia kudriavzevii* JD2, iyi adsorpsiyon kapasitesi, ucuz ve daha önce ağır metallerin adsorpsiyonu için kullanılmamış olması nedeniyle seçilmiştir.

Araştırma, analit çözeltisinin pH'ı, geri alma çözeltisi ve hacmi, mikroorganizma miktarı, örnek çözeltisinin akış hızı ve hacmi, girişim yapan iyonlar etkisi incelenmiştir. Hassasiyet gibi analitik parametreler de incelenmiştir. Araştırma, hazırlanan adsorban su giderimi prosedürlerinin kullanılmasını sağlayan adsorpsiyonun etkin kapasitesini göstermiştir.

2. AĞIR METALLER, ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE TAYİNİ

2.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

İnorganik türler doğal sulara çeşitli kaynaklardan gelmektedir. Doğrudan yüzey sularına maruz kalan kayaların ve toprakların aşınması genellikle en büyük doğal kaynaktır. Doğal kaynaklardan ve fosil yakıtların yanması ve malzeme işlemeyi de içeren antropojenik girdilerden kaynaklanan partikül maddelerin atmosferik serpintisi, doğal su sistemlerine nispeten büyük miktarlarda inorganik türlerin girmesine neden olabilir. Çeşitli arıtılmış ve arıtılmamış sıvı atıkların alıcı sulara boşaltılması veya çeşitli inşaat, madencilik, kerestecilik veya benzeri faaliyetler yoluyla su sisteminin kirlenmesi de dahil olmak üzere diğer insan etkisinden girdiler, doğal sulara büyük miktarlarda inorganik bileşenlerin karışmasına neden olabilir. Bitki ve hayvan dokusunun bozunma ürünleri de alıcı sulara az miktarda inorganik türlerin katılmasına neden olur.

Doğal su sistemleri, çeşitli inorganik ve organik katılarla temas halinde olan oldukça karmaşık elektrolit çözeltileridir. Hangi kaynaktan olursa olsun inorganik bileşenler, doğal su sistemlerine girdikten sonra doğal ortamda meydana gelen karmaşık abiyotik ve biyolojik etkileşimlere maruz kalır.

Minerallerin çözünürlüğü ve inorganik iyonların koordinasyon bileşikleri, doğal sularda iz elementlerin varlığından sorumlu olan en önemli olgu olarak kabul edilir. Mineral fazların çözünürlüğünü kontrol eden önemli parametreler, pH ve kompleks oluşturan inorganik ve organik ligandların ve şelatlayıcı maddelerin türü ve derişimi ve mineral bileşenlerin oksidasyon durumudur. Tartışma kolaylığı açısından inorganik bileşenler iki gruba ayrılır: (1) metalik türler ve (2) metalik olmayan türler.

Ağır metalik türler üç türe ayrılabilir: toksik metaller (Hg, Cr, Pb, Zn, Ni, Cd, As, Co, Sn vb. gibi), değerli metaller (Pd, Pt, Ag, Au, Au, gibi) Ru vb.) ve radyonüklidler (U, Th, Ra, Am gibi) [15].

İnorganik ve organik kirleticilerin canlı organizmalar ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri iyi bilinmektedir. Madencilik, petrokimya tesisleri, metalurji, kağıt ve tabaklama endüstrileri, petrol rafinerileri ile kömürle çalışan elektrik santrallerinden bırakılmaktadır.

[16]. Birçok metal bitkiler için gereklidir, çünkü onlar enzim reaksiyonunu aktive eder ve kation iletkenliği sağlar. Ancak ağır metaller bitkilerde, toprakta ve suda gereğinden fazla yüksek derişimde bulunur. As, Cd, Cr, Pb ve Hg gibi ağır metallerin çoğu kanserojen olarak bilinmektedir. Doğal su sistemindeki metal türleri Çizelge 2.1'de sunulmaktadır. Söz konusu metaller, arsenik, baryum, kadmiyum, krom, bakır, demir, kurşun, manganez, cıva, selenyum, gümüş ve çinko gibi EPA Birincil ve İkincil İçme Suyu Yönetmeliklerine dahil edilmiştir. Antimon, berilyum ve nikel de toksik özellikler göstermiştir.

Çizelge 2.1. Doğal su sistemindeki metal türleri

Doğal su sistemlerinde eser metal kompleksi türlerinin araştırılması	
Antimon (III)	Sb(OH)_3^0 , Sb(OH)_2^+ , Sb(OH)_4^- , SbS_3^{3-} , SbCl_5^{2-} , SbCl_3OH^-
Antimon (V)	Sb(OH)_5^0 , Sb(OH)_6^- , SbCl_6^-
Arsenik(III)	As(OH)_3^0 , As(OH)_4^- , $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$, AsO_3^{3-} , $\text{As}_2(\text{OH})_7^-$, $\text{As}_2(\text{OH})_8^-$, $\text{As}_3(\text{OH})_{10}^-$, H_2AsO_4^- , HAsO_3^{2-} , $(\text{CH}_3)_2\text{AsO(OH)}^0$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$
Arsenik (V)	H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2^0$, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{OH}^-$, $(\text{CH}_3)\text{AsO}_3^{2-}$
Krom(III)	Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 , Cr(OH)_4^- , $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, Cr(citric acid)^0 , Cr(serine)^{2+}
Krom (VI)	HCrO_4 , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Bakır(I)	Cu(CN)_3^{2-} , $\text{Cu(NH}_3)_2^+$,
Bakır(II)	Cu(OH)^+ , Cu(OH)_3^- , Cu(OH)_4^{2-} , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_5^{2+}$, CuCO_3^0 , $\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$, CuCl^+ , $\text{Cu[B(OH)}_4]_2^0$, Cu(HS)_3^- , CuS(HS)_3^{3-} , Cu(glisin)^0 , Cu(histidin)^+
Bakır(III)	CuF_6^{3-}
Demir(II)	FeOH^+ , Fe(OH)_3^- , Fe(OH)_4^{2-} , FeCl^+ , FeCl_2^0 , FeHP0_4^0 , $\text{Fe(NH}_2)_6^{2+}$, Fe(CN)_6^{4-} , $[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}_2]^{4-}$, $[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Fe(CN)}_5\text{NOS}]^{4-}$, $\text{Fe(sitrik asit)}^{2-}$,
Demir(III)	FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_4^- , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, FeHPO_4^+ , $\text{Fe[B(OH)}_4]_4^+$, FeCl_4^- , Fe(CN)_6^{3-} , $[\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, Fe(CNS)_6^{3-} , FeF_6^{3-} , $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, Fe(sitrik asit)^- , $\text{Fe(p-OH benzoik asit)}^+$
Kurşun(II)	PbOH^+ , Pb(OH)_2^0 , Pb(OH)_3^- , Pb_2OH , $\text{Pb}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, PbCO_3 , $\text{Pb(CO}_3)_2^{2-}$, PbCl_2^0 , PbCl^+ , PbCl_6^{4-} , PbS(HS)^- , $\text{PbS(H}_2\text{S)}^0$, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$, $(\text{CH}_3)_2\text{PbOH}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb(OH)}_2^0$, $(\text{CH}_2)\text{Pb(OH)}_3^-$, $[(\text{CH}_2)_2\text{Pb}]_2(\text{OH})_2^{2+}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Pb}]_3(\text{OH})_4^{2+}$
Cıva (I)	Hg_2OH^+
Cıva(II)	HgOH^+ , Hg(OH)_2^0 , Hg(OH)_3^- , $\text{Hg}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Hg}_3(\text{OH})_3^{3+}$, HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- , HgOHCl^0 , HgCl_2^{2-} , HgS_2^{2-} , HgS(HS)_2^{2-} , Hg(HS)_3^- , $\text{HgS(H}_2\text{S)}_2^0$, Hg(SCN)_4^{2-} , $\text{Hg(NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Hg(NH}_3)_2^{2+}$, CH_3Hg^+ , CH_3HgOH^0 , $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$, Hg(sistein)^0

Kadmiyum nispeten nadir bir elementtir; Doğada büyük oranda yeşilokit mineralinde sülfür (CdS) olarak bulunur ancak çoğunlukla nikel-kadmiyum pillerden, fosil yakıtların yakılmasından, galvanik kaplamadan ve çimento üretiminden salınır. Kurşun cevherlerinde de yaygındır. Kadmiyuma maruz kalmayla ilişkili sağlık riski, düşük dozlarda uzun süreli maruz kalmanın kritik etkilerine göre en iyi şekilde tahmin edilir. Bu kritik klinik etkiler böbrek hasarını ve kemik kırılabilirliğini içerir. Sağlık riskleriyle ilişkili olmadığı düşünülen maksimum biyolojik düzeyler kanda 5 µ/L ve idrarda 7,3 µ/L olarak belirlenmiştir [17].

Arsenik doğada yaygın olarak bulunabilir. Ancak daha sık olarak kükürt, selenyum, tellür ile birlikte ve kobalt, bakır, demir, nikel ve kalay gibi çeşitli ağır metallerin sülfür tuzları ve arsenitleri halinde bulunur. Arsenik esas olarak madencilik, fosil ısıtıcı özütleme ve kemoterapi amaçlı kanser ilacı gibi çeşitli insan tarafından üretilen kaynaklardan elde edilmektedir [18].

Ayrıca birçok gıdada, özellikle meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunur. Arsenik, cevherin, özellikle de altın ve bakırın işlendiği fabrikaların çevresinde yaygın bir endüstriyel sorundur. Kömürün yakılması arseniğin önemli bir kaynağını oluşturur. Kömürün yanması sonucu kilogram kömür başına 16 mg'a kadar arsenik açığa çıkabileceği rapor edilmiştir. Parçacıklar atmosfere salındığında nem birikimi için çekirdek görevi görebilir ve bu da arsenik açısından zengin yağmurlara yol açabilir. Arsenik bileşikleri pestisit olarak kullanılması topraktaki ve havada çok yüksek derişim seviyelerinin nedeni olmaktadır. Çevredeki arsenik miktarının azaltılmasından en sorumlu faktör, arsenikli pestisitlerin daha etkili olduğu tespit edilen organik pestisitlerle değiştirilmesi olmuştur. İnorganik bağlı arsenat, DNA replikasyonunu inhibe eder ve onarım mekanizmasını kesintiye uğratar. Toksikite mekanizmasının, lipoik asidin —SH gruplarının üç değerlikli arsenik tarafından bağlanmasıyla kaynaklandığı düşünülmektedir. İnsanlarda arsenik zehirlenmesi sindirim ve motor sistemlerini etkiler. Semptomlar arasında cilt tahrişi, kan veya safra lekeli mukus kusması, vücut ısısında ve nabızda artış, tüm vücutta eritem, göz kapaklarında ve testislerde şişme, baş ağrısı, uyuşukluk ve kaslarda ağrılı kramplar yer alır. Mevcut Dünya Sağlık Örgütü'nün içme suyundaki maksimum tolere edilebilir arsenik miktarı 10 µ/L 'dir [19].

2.2. Krom

2.2.1. Krom fiziko kimyasal özellikleri

Krom doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. $(\text{MgFe})\text{O}$ $(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ genel formülüne sahip kromit mineralindeki kromun ana kaynağı. Krom, yer kabuğunda yaygın olarak dağılmıştır. Yaygın krom oksidasyon seviyeleri +2, +3, ve +6'dır. Ortamda üç değerlikli (III) ve altı değerlikli (VI) durumlar hakimdir. Krom iyonu, Cr^{2+} suda kararsızdır ve aerobik ortamda hızla oksitlenir, pH 6'da $\text{Cr}(\text{OH})_2$ çökelek oluşturur [20].

Krom ve krom bileşiklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Krom ve krom bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri

Özellikleri	Krom (Cr)	Krom klorür (CrCl_3)	Potasyum kromat (K_2CrO_4)	Krom oksit (Cr_2O_3)	Krom trioksit (CrO_3)
Erime noktası (°C)	1857	1152	968,3	2266	196
Kaynama noktası (°C)	2672	-	-	4000	-
Çözünürlüğü g/L	çözünmez	az çözünür	790	Çözünmez	624
Yoğunluğu	7,14	2,76	2,73	5,21	2,70

Organoleptik özellikler

İçme suyunda normal olarak bulunan seviyelerdeki krom bileşiklerinin tat, koku, görünüm veya renk üzerinde olumsuz etkilere neden olduğuna dair bir gösterge yoktur.

Cr(III) borat, florür, amonyak, siyanür, tiyosinat, oksalat, sülfat, sitrik asit, serin ve çok sayıda organik ligandla kompleksler oluşturur. Cr(III) mononükleer hidroliz reaksiyonları, $\text{Cr}(\text{OH})^4$ ve nötr $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ türü vermek üzere hızla gerçekleşir [21].

2.2.2. Krom kullanımı ve çevre etkileri

Çevredeki kromun %70'inden fazlası demir dışı baz metal izabe tesisleri, rafineriler, deri tabaklama endüstrileri, kentsel yağmur suyu akışı, kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarından gelen atık sular ve termal üretim istasyonlarından gelen deşarjlar gibi antropojenik kaynaklardan gelmektedir [22]. Krom ve tuzları aynı zamanda katalizörlerin, pigmentlerin, boyaların ve fungusitlerin imalatında, seramik ve cam sektöründe, fotoğrafçılıkta, krom alaşımı ve krom metal üretimi için; krom kaplama için ve korozyon kontrolü için kullanılır [20, 23].

Krom ayrıca doğal olarak kayalarda ve topraklarda kristaller veya mikrokristaller halinde bulunur ve buradan hava koşulları ve erozyon süreçleri yoluyla yeraltı sularına salınabilir [22, 24].

Cr(III) ve Cr(IV) içeren bileşiklerin çevresel dağılımı yükseltgenme-imdirgenme potansiyeline, pH, yükseltgen veya indirgen bileşiklerin varlığına, yükseltgenme-imdirgenme reaksiyonlarının kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmeyen Cr(III) tuzlarının oluşumu ve toplam krom derişimin değiştirir. Çevrede Cr(VI) çoğunlukla kromat iyonu (CrO_4^{2-}) veya kromik asit (HCrO_4^-) halinde, Cr(III) ise krom hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$) halinde bulunur.

Toprakta Cr(III) baskındır; örneğin Cr(VI) organik madde tarafından kolayca Cr(III)'e indirgenebilir. Toprakta bulunması genellikle insan faaliyetlerinin sonucudur. Suda Cr(III), hidroksitler ve kompleksler oluşturan pozitif bir iyondur ve nispeten yüksek pH değerlerinde adsorbe edilir. Yüzey sularında Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oranı büyük ölçüde değişir; Antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak yerel olarak nispeten yüksek Cr(VI) derişimleri bulunabilir. Genel olarak Cr(VI) tuzları, Cr(III) tuzlarından daha fazla çözünür, bu da Cr(VI)'yı nispeten hareketli kılar. İçme suyu arıtımında, ön klorlama ve ön ozonlama gibi oksidatif dezenfeksiyon teknikleri, Cr(III)'ü Cr(VI)'ya oksitleyebilir [22, 25].

Havada krom aerosol formunda bulunur. Islak ve kuru biriktirme yoluyla atmosferden uzaklaştırılabilir. Tüm kaynaklardan hem Cr(III) hem de Cr(VI) havaya salınır. Ortam havasında krom türleşmesine ilişkin veriler azdır, ancak mevcut çalışmalara dayanarak Cr(VI) olarak mevcut oranın %0,01-30 olduğu tahmin edilmektedir [22]

Su

Yüzey suyu ve yeraltı suyu akiferlerindeki kromun miktarı bölgesel jeoloji, mineral ayrışma süreçleri, tortu yükleme oranları ve yağış düzenlerine göre belirlenir [22]. Mafik veya ultramafik volkanik veya metamorfik kayaların (yani esas olarak kuvars içermeyen ferromagnezyen minerallerden oluşan kayalar) bulunduğu bölgelerde yeraltı suyunda yüksek derişimlerde krom doğal olarak oluşabilir ve özellikle ofiyolit kompleksleri ve serpantin bakımından zengin birimlerde yaygındır [24]. Kirlenmemiş sulardaki seviyeler genellikle çok düşüktür (<1 mg/L), ancak depolama alanlarından sızıntı veya antropojenik faaliyetler yoluyla kromun salınması içme suyunun kirlenmesine neden olabilir [25].

Yiyecek

Çevredeki krom kirliliğinin nokta kaynağına yakın yaşayan popülasyonlar haricinde, kroma maruz kalmanın ana kaynağının gıda olduğu düşünülmektedir. Gıdaların et, balık, deniz ürünleri, tahıl ürünleri, çay, karabiber, peynir, buğday ve bazı meyve ve sebzelerde $0,1$ $\mu\text{g/g}$ arasında değişen derişimlerde toplam krom içerdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, taze gıdalardaki toplam krom seviyeleri son derece düşük olma eğilimindedir ($0,02$ - $0,05$ $\mu\text{g/kg}$) [22].

Bira, şarap ve alkollü içkiler sırasıyla yaklaşık 450 , 300 ve 135 mg/mL toplam krom derişimi içerir. Yiyecek hazırlamada kullanılan paslanmaz çelik mutfak eşyaları da toplam krom seviyelerine katkıda bulunabilir.

Tütün dumanının bir sonucu olarak iç mekandaki toplam krom derişimi 1000 ng/m^3 civarında olabilir; yani dış mekandaki derişimlerden 10 - 400 kat daha fazla olabilir. 1993 yılında ABD'de yapılan bir iç/dış hava çalışmasında Cr(VI) düzeylerinin iç hava için $0,1$ – $0,6$ ng/m^3 (geometrik ortalama $0,2$ ng/m^3) ve dış hava için $0,10$ – $1,6$ ng/m^3 (geometrik ortalama $0,55$ ng/m^3) olduğu rapor edilmiştir). Dış hava için, parçacıklar solunabilir boyuttadır.

2.2.3. Toksikokinetik ve insanlar üzerindeki etkiler

Krom bileşiklerinin suda çözünürlüğü ve oksidasyon durumu, bunların oral, inhalasyon ve dermal yollardan emilim oranlarını etkiler.

İnsanlarda, oral uygulamayı takiben kromun emilimi düşüktür; tahminen (üriner atılım yoluyla) Cr(III) için $<2\%$ ve Cr(VI) için 7% civarındadır [26].

Hayvanlarda yapılan oral maruziyet çalışmaları da düşük emilim rapor etmektedir; çözünürlüğe bağlı olarak krom bileşiklerinin $<0,5-6\%$ emilmektedir. Kromun toksisitesi, yükseltgenme basamağına ve maruziyet yoluna göre değişir. Mevcut veriler esas olarak toplam kroma, yani Cr(III) ve Cr(VI)'ya ilişkindir. Veriler, üç değerlikli formla bağlantılı toksisitenin çok az olduğunu veya hiç olmadığını, ancak suda çözünen altı değerlikli formun toksisitesini göstermektedir. Cr(III) ve Cr(VI) ile ilgili mevcut veriler aşağıda özetlenmiştir.

Epidemiyolojik çalışmalarda Cr(VI) bileşiklerine mesleki maruziyet ile akciğer kanserine bağlı ölümler arasında bir ilişki bulunmuştur. Bu çalışmalara dayanarak, bu mesleki ortamlarda Cr(VI)'ya maruz kalan insanlarda solunum yolu kanserojenliğine dair yeterli kanıtın olduğu sonucuna varılmıştır. Kromla ilişkili diğer mesleki ortamlardaki akciğer kanseri riskine ve akciğerler dışındaki bölgelerdeki kansere ilişkin verilerin yetersiz olduğu düşünülmektedir. Epidemiyolojik veriler, metalik krom, Cr(III) ve Cr(VI)'un veya çözünebilir ve çözünmez krom bileşiklerinin karsinogenik riskine göreceli katkılarının değerlendirilmesine izin vermemektedir, ancak bir Cr(VI) karışımına maruz kalmanın, farklı çözünürlüklere sahip bileşikler insanlar için en yüksek riski oluşturur [27, 28]. IARC, Cr(VI)'yı Grup 1'de (insanlar için kanserojen) ve metalik krom ve Cr(III)'ü Grup 3'te sınıflandırmıştır [28].

2.2.4. Krom giderim yöntemleri

Atık sudan kromun uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, yüzdürme, köpük ayırma, pıhtılaşma ve biyolojik iyileştirme için çeşitli teknikler mevcuttur. Krom, çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilebilir. Bakteri, algler, mantar ve maya gibi biyolojik materyaller sulu çözeltilerden Cr(III) biriktirebilmektedir. Biyosorpsiyon avantajı, biyokütleli immobilizasyon malzemeleriyle kolaylıkla yapılabilen ham biyomateryal kullanılmasıdır. Katı faz özütleme adsorbenti olarak *Aspergillus niger* yüklü silika jel 60'ın uygulanmasıyla Cr(III), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)'ü zenginleştirmesi başarıyla yapılmıştır. [29].

İyon değişimi ile krom giderimi

İyon değişimi atık su arıtımında kullanılır. Adsorbsiyon işlemi kromun maksimum giderimini pH 2-6 aralığında gösterir. İyon değiştirme reğineleri üzerinde kromun alınma, sulu zltilerden uzaklaştırılma ve geri kazanma prenebine dayanır. Ticari olarak temin edilebilen şelatlama reğinesi, yani Amberlite IRA 743 (AMB), katyon değiştirme reğineleri IRN77 ve SKN1, kalsiyum polisülfür, kromun sulu çözültiden giderimi ve ayrılması için kullanılabilir [30].

Membran bazlı hibrit yöntemi ile giderim

Sıvı membran ekstraksiyonu (ELM), ekstraktant ve yüzey aktif maddede çözünmüş organik eluentleri içeren tek adımlı bir işlemdir. Cr iyonlarının ELM ekstraksiyonu verimliliği, ekstraktant ve yüzey aktif maddenin derişimi, işlem hızı, sıvı çözültinin pH'ı, emülsiyon hacmi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [31].

Ultrafiltrasyon yoluyla giderim

Ultrafiltrasyon yoluyla giderim Kromun sülfat zltisinden konsantre edilmesi ve geri kazanılması için kullanılmıştır. Yöntemlerden biri polimer - geliştirilmiş ultrafiltrasyondur; bu yöntem, organik bileşikler ve metal iyonları gibi küçük boyutlu bileşenlerin ayrılması için umut verici sonuçlar göstermiştir. Ultrafiltrasyon, polimerlerle zenginleştirildiğinde, yüksek giderim verimliliği ve krom atomlarının yüksek giderim seçiciliği gibi avantajlar sunar [32]. Etkilenen faktörler çözültinin pH'ı, sülfat derişimi, gözenek boyutu ve basıncıdır.

Köpük ayırma yoluyla giderim

Krom derişimi çok düşükse köpük ayırma uygulamak kromun gideriminde doğru yöntem olabilir. Köpük ayırma, atık sudaki yüzey aktif maddelerin gideriminde kullanılan yeni bir yöntem ve kullanım alanıdır. Yüzey aktif madde olarak farklı şelatlayıcı maddeler kullanılabilir. Köpük, filmlerden ve plato kenarlarından oluşur ve bu ikisini içeren sıvı drenajı nedeniyle tutunma farklılıkları meydana gelir. Köpük fraksiyonlaması, gazlı bir arayüzle temas halindeki sıvı ile dökme sıvınının arasındaki derişim farkına dayalı olarak bir sıvı karışımının bileşenlerini ayırmaya yönelik bir yöntemdir. Bu nedenle köpük ayırma işlemleri, kimyasal türlerin sulu bir çözülti ile bir köpük fazı arasında bölünmesine

dayanmaktadır. Krom iyonların sudan demir ile çöktürme köpüğün kullanarak köpük ayırma yöntemi ile giderilebilir [33].

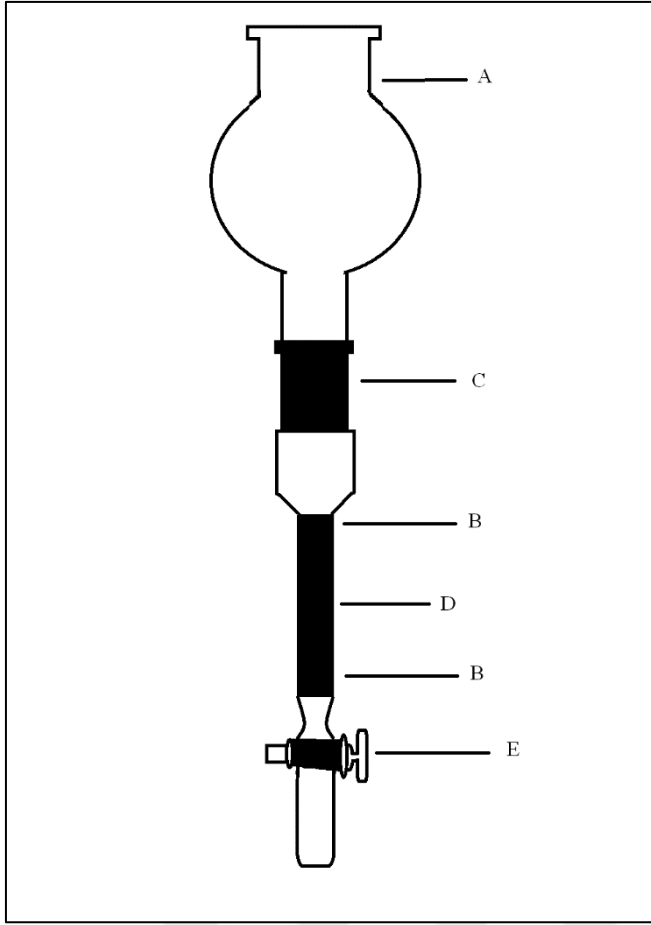
Elektrokoagülasyonun yöntemi ile giderim

Atıksu arıtımında en çok kullanılan tekniklerden biri elektrokoagülasyondur. EK (elektrokoagülasyon) su örneklerinden kirletici maddeleri uzaklaştırabilen elektrokimyasal pıhtılaştırıcılar üretir. İki hücre (anot ve katot) içerir, böylece güç sağlanabilir. Elektrokoagülasyonun düşük işletme maliyeti, giderim kapasitesinin yüksek olması ve çamur miktarının azalması gibi birçok avantajı vardır. EK, krom, boyalar ve organik kirleticiler gibi atık sulardan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Ayırma, pH aralığı, yoğunluk, elektrot tipi ve malzemesi ve krom derişiminden etkilenebilir. Kromun yeraltı suyundan giderilmesi için anot etrafına sarılmış sarmal demir katotlu EK kolon sistemi değerlendirilmiştir. [34].

2.3. Zenginleştirme Yöntemleri

2.3.1. Katı faz özütleme yöntemi

Katı faz özütleme yönteminde çözünen maddeler sıvı fazdan katı faza çekilir. Katı faz tipik olarak küçük, gözenekli adsorban parçacıklarından oluşur. Özütleme genellikle cam tüpe doldurulan birkaç gram adsorban üzerinde içinde ayırımı yapılacak iyon bulunan sıvı numune konur. Katı faz özütleme yöntemi deneylerinde 250 mL çözelti alabilen ve 6 cm cam kolonlar kullanılır. KFÖ (katı faz özütleme) için deney kolonu Şekil 2.1’de şematikolarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Katı faz özütlemeye kolonu: (A) 250 mL depo camı; (B) cam pamuk; (C) 14/23 buzlu cam; (D) adsorban dolu cam tüp (buzlu cam); (E) musluk

Katı faz özütlemeye yöntemi, sıvı bir numuneden çözünen maddeleri çıkarmak için katı parçacıkların kullanımıyla sınırlı değildir. Numunede bulunan organik buharları veya diğer maddeleri çıkarmak için hava veya diğer gaz numuneleri de doldurulmuş bir tüpten geçirilebilir.

Katı parçacıklar tarafından ekstrakte edilen maddeler, uygun bir sıvı çözücü ile yıkanarak alınabilir. Örneğin, çoğu organik analitler bir KFÖ tüpünden (kolon) aseton, asetonitril veya metanol gibi bir organik çözücü ile geri alınabilir. Genellikle analitlerin tamamen elüsyonu için gereken çözücü hacmi, orijinal numune hacminden çok daha küçüktür. Analitlerin derişimi bu şekilde artırılabilir.

Özütlemeye edilen tanecikler genellikle katı parçacıklardan geri alma çözeltileri ile uzaklaştırılabilir.

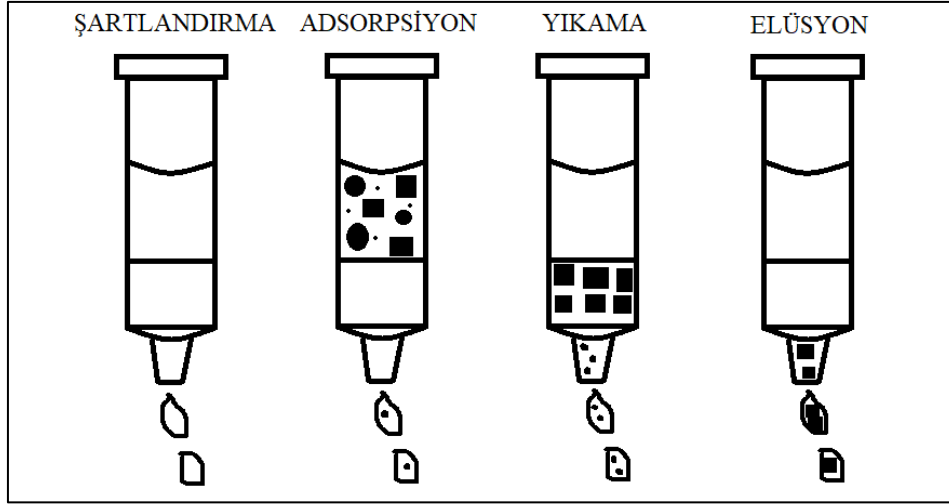
Katı faz özütlemesinin, sıvı-sıvı özütleme yöntemine göre birçok önemli avantajları vardır:

1. Daha hızlı; Kolay ve örnek alım yerinde dahi uygulanabilir olması. Bir numune, bir pompa vasıtasıyla veya hafif bir basınç veya emme ile bir KFÖ kolonundan veya kartuşundan hızlı bir şekilde geçirilebilir. Hızlı bir durulamanın ardından özütleme edilen maddeler, küçük hacimli bir organik solvent veya başka bir uygun geri alma çözeltisi ile kolondan geri alınabilir. Bu adımlar kolayca otomatikleştirilebilir. Buna karşılık, basit sıvı-sıvı özütlemesi, geri alma çözeltisinin eklenmesi, çalkalanması, emülsiyonun ayrışmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması konusunda önemli miktarda çalışma ve genellikle yıkama ve özütleme aşaması gerektirir. Sıvı-sıvı özütlemesi yer alan adımlar doğası gereği KFÖ yönteminen daha karmaşıktır.

2. Ağır metal giderim için az adsorbent gerekir. KFÖ birden çok aşamalı yöntemdir ve nedenle çözünen analitleri ayrılması için özütleme aşamasında makul bir fark gerektirir.

3. Daha yüksek zenginleştirme faktörleri. Derişim faktörü, bir maddenin ekstraktta orijinal numuneye göre kaç kat daha derişik olduğudur. Katı Faz Ekstraksiyonu 1000 veya daha fazla derişim faktörü mümkündür. Sıvı-sıvı ekstraksiyonundaki derişim faktörü kısmen iki sıvının hacim oranına bağlıdır. Vorteks karıştırma kullanılarak 100 mL'lik bir numunenin, belki 1 mL'lik bir organik solvent ile ekstrakte edilmesi mümkün olabilir. Bu, 100'lük bir derişim faktörü verebilir. Ancak, bu koşullar altında tam ekstraksiyon elde etmek için çözünen maddenin dağılım oranının çok yüksek ($\sim 10^{-4}$) olması gerekir [35].

Katı Faz Ekstraksiyonu işlemi dört ana aşamaya ayrılabilir: (1) şartlandırma, (2) adsorpsiyon, (3) yıkama ve (4) elüsyon. Bunlar Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Katı faz özütlemesindeki dört aşama

Analitik süreci tamamlamak için elbette ek bir adım daha gereklidir: analiz aşaması. Çoğu zaman analiz adımı, ayrı ayrı numune bileşenlerinin ayrılması ve ölçümü için eluatın bir kısmının bir gaz veya sıvı kromatografisi veya AAS'ye (Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi) enjekte edilmesiyle gerçekleştirilir.

Şartlandırma

Analitlerin adsorbsiyonundan önce adsorbanın hazırlanması ve sıvı çözeltiyle uyumlu hale getirilmesi gerekir. Bazı ön işlemler olmadan, polar sıvı, gerekli yakın teması sağlamadan katı faz boyunca küçük kanallar halinde akar. Gerekli ön işlem, fazlar arasında daha iyi yüzey temasını destekleyecek aracı çözücünün kullanımını içerir.

Adsorpsiyon

Özütleme edilecek sıvı numune, emme, uygulanan basınç veya bir pompa yardımıyla dolgulu kolondan geçirilir. Kolon boyunca akış uygun derecede sabit bir hızda olmalıdır. Akış hızı katı adsorbanın parçacık boyutuna bağlı olacaktır. Çok küçük boyutlu adsorban, büyük boyutlu adsorbana dolu kolonlardan daha verimlidir ve dolayısıyla daha hızlı bir akış hızına izin verir.

KFÖ işlemi sırasında hiçbir noktada adsorbanın kurummasına izin verilmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Kolondaki havanın varlığı, sıvı ve katı fazlar arasındaki verimli arayüz temasını engeller.

Yıkama

Yıkama çözeltisi, birlikte adsorbe edilmiş matris malzemelerinin KFÖ kolonundan çıkarılması fırsatını sağlar. Yıkama çözeltisinin özütleme işleminde doğru seçimek önemlidir. Örneğin su, adsorban üzerinden inorganik iyonları temizleyebilir ancak matris bileşenlerinin zayıf şekilde adsorbe edilen diğer iyonlarını uzaklaştırmak yeterli olmayabilir. Elbette yıkama adımında kullanılan çözelti, numune analitlerini kısmen elue etmeye yetecek kadar yüksek bir çözücü yüzdesi içermemelidir.

Elüsyon

Elüsyon adımında, adsorbe edilen analitler katı ekstraktanttan çıkarılır ve analitik ölçüm için uygun olan sıvıya geri alınır. KFÖ kolonu genellikle özütlemenin son aşamasında saf su ile adsorbanın kurumasını engellemek için doldurulur.

Organik geri alma çözeltisi saf su ve organik çözücü ile kolon içinde atık su üretecektir. Geri alma çözeltisinin suyla karışmaması nedeniyle atık su iki sıvı faz içerecektir. Bu durumda elue istenenden edildenden daha seyreltik olacaktır.

Bu nedenlerden dolayı elüsyon adımından hemen önce suyun kolondan uzaklaştırılması yaygın bir uygulamadır. Bu, vakum uygulayarak veya kolondan basınçlı hava veya azot geçirerek yapılabilir.

Elüsyon adsorbana yavaş ve dikkatli bir şekilde eklenmeli ve geri alma çözeltisi dikkatli seçilmelidir. Elüent sıvıyı seçerken en önemlisi, analitlerin katı fazdan tamamen elüe edilmesidir.

Çözücünün elüsyonuyla ilgili başka birkaç husus daha vardır:

- Analitik ölçüm yöntemlerine uyumlu olmalıdır. Örneğin, gaz kromatografisi kullanıldığında, eluent solventin düşük kaynama noktasına sahip olması gerekir, böylece numune pikleri ile etkileşime girmeyecektir.
- Elüsyon solventi aynı zamanda kromatografi pikleri ile etkileşime girebilecek safsızlıklardan arınmış olmalıdır [36].

Katı faz ekstraksiyonlarında kullanılan adsorbanlar:

- Silika, alumina gibi inorganik adsorbanlar,
- Oktadesil, oktil, etil, fenil, diol, sülfonil propil gibi siloksan bağlı silika maddeler,
- İyon değıştirciler
- Aktif karbon
- Poröz polimer adsorbanlar (XAD'ler) [37].

2.3.2. Sıvı faz özütleme yöntemi

Analitik kimyada en yaygın numune ön işleme yöntemlerinden biri. Sıvı-sıvı özütleme (SSÖ), analiti matrise etki eden türlerden izole ederek seçiciliği arttırmak için kullanılabilir. Diğer numune işleme yöntemleri, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna kıyasla emek yoğun ve zaman alıcı olabilir, zaman gerektirir ve büyük miktarda madde içerir. Bergamin. ve arkadaşları [38] ve Karlberg ve arkadaşları [39] klasik sıvı-sıvı özütlemesinde akış enjeksiyon sistemini uygulamıştır. Sıvı-sıvı akış enjeksiyon sisteminin üç ana bileşeni vardır: faz bölücü, özütleme bobini ve faz ayırıcı.

Numunenin başlangıçta verildiği sulu bir akış oluşturmak için peristaltik pompa kullanılır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu akış sisteminin üç ana prensibinden biri ayırma aşamasıdır. Ayırma aşaması iki gruba ayrılabilir: sürekli akış ayırmaları ve mekanik ayırma.

İkinci prensip, analitin fazlar arasında transferinin gerçekleştiği ekstraksiyon bobinidir. Süreç, kalma süresinden ve arayüz alanından etkilenebilir.

Üçüncü faz ise sıvı-sıvı özütlemesinin en önemli bileşeni olan seperatördür. Bu aşamada analit çökecek ve ölçüm adımına geçilecektir [40].

2.3.3. İyon değıştirme ile zenginleştirme

İyon değışimi iyonların, bir sıvı faz ile iyonik yapıdaki bir sabit katı faz arasındaki tersinir değışimine dayanır. Bu sabit katı faz iyonik grupların yerleştiği üç boyutlu bir polimerik yapıdır.

İyon değiştirme denge olayıdır. İyon değiştirice katyon veya anyon olabilir. Büyük moleküller sahip oldukları fonksiyonel gruplara göre, suda çözünmeyen asit veya baz olabilirler.

İyon değişimiyle zenginleştirme teknikleri, analitik bir tekniğin dinamik aralığını iki ana durumda genişletmek için kullanılır:

- Aksi halde gözlenebilme sınırı altına dūřecek deriřim seviyelerindeki elementlerin analizi.
- Büyük ve değişken matris girişiminin olacağı eser elementlerin analizi.
- İyon değişimiyle zenginleştirmenin avantajları:
- İyon değişim reğineleri kolayca yenilenir.
- Geri alma çözeltisinin iyonlarla doyurulmasından sonra çözeltilerden uygun maliyetli ve ekolojik yöntem, elektroliz ile gıderilebilir.

Çizelge 2.3. Asidik veya bazık anyon ve katyon iyon değiştiricileri

İyon değiştirici	Fonksiyonel grup	pH aralığı
Katyon değiştiriciler		
Kuvvetli asidik	- $\text{SO}_3^-, \text{H}^+$	0-14
Zayıf asidik	- COOH^-	4-14
	- OH^- (fenolik)	7-14
Anyon değiştiriciler		
Kuvvetli bazık	- $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$	0-14
Zayıf bazık	- NH_2	0-9
	- NHR	0-9
	- NR_2	0-9

2.3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde geręekleřen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemleri gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde geręekleřebilmektedir. Adsorpsiyon prosesi; düşük maliyet, kullanılabilirlik, verimlilik ve etkinlik gibi önemli avantajlar sağlaması nedeniyle atık sudan inorganik ve

organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkin bir yöntemdir. Bu teknik, düşük derişimlerde bile kirleticilerin uzaklaştırılmasında aynı derecede etkili olmaktadır. Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorplanan maddelerin cinsine ve derişimine, adsorpsiyonun gerekleştii ortam koşullarına (sıcaklık, pH vb.) ve adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenmektedir [41, 42, 43]. i) Yüzey alanı; adsorbanın yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorbat miktarı da o kadar artış gösterdiğinden adsorpsiyon prosesi için yüzey alanı oldukça önemli bir parametredir. ii) Gözenek büyüklüğü; adsorbanın gözenek yarıçapı büyüklüğünün artması, adsorplanan maddenin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalini arttırmakta, dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon gerekleşebilmektedir. iii) Molekül büyüklüğü; adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça gözeneklere tutunma ve yüzeyde kalma şansı azalmakta bu durumda adsorplama kapasitesinde azalma gözlenmektedir. iv) Yapısal özellikler; polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dağılım kuvvetleri etkili olmaktadır. v) Çözünürlük; adsorpsiyon süreçlerinde çözünmüş maddenin adsorplama kapasitesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı bulunmaktadır. Adsorplama işlemi gerçekleşmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çünkü bu bağ ne kadar güçlü olursa adsorbatı çözültiden ayırmak zorlaşacak ve adsorpsiyon da o kadar zor ve az olacaktır. vi) pH; çözelti ortam pH'sı nötr olduğunda adsorpsiyon hızı artar. vii) Sıcaklık; adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın azalmasıyla genellikle adsorplama derecesi artış göstermektedir [44].

2.4. Maya Biosorpsiyonu

2.4.1. *Pichia kudriavzevii* JD2 biosorpsiyonu

Mayalar, insanların normal mikrobiyal mikrobiyotası dâhil olmak üzere doğal ortamlarda, bitkilerde, havadaki partiküllerde, suda, gıda ürünlerinde ve diğeri birçok ekolojik habitata yaygın olarak bulunan ökaryotik mikroorganizmalardır. Mayalar, gıda güvenliğı ve organoleptik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [45]. *Saccharomyces cerevisiae* var *boulardii*, *Kluyveromyces*, *Debaryomyces*, *Candida*, *Pichia*, *Hanseniaspora* ve *Metschnikowia* cinslerine ait mayalar probiyotik özelliklere sahip mikroorganizmalardır [46, 47]. Probiyotik mayaların, bağışıklık düzenleyici özellikleriyle birlikte bağırsak bozukluklarını önleme ve tedavi etme yetenekleri gibi birincil yararlı etkileri

bulunmaktadır [48]. *Pichiaceae* familyasında yer alan *Pichia* cinsinin 100'den fazla türü olduğu bilinmektedir [49]. Bu türler içerisinde *Pichia kudriavzevii* biyoyakıt açısından yüksek verimli etanol üretme yetenekleri nedeniyle diğer mayalara kıyasla daha fazla önem teşkil etmektedir [50]. Ayrıca gıdaların korunmasına katkıda bulunan ve bazı patojen mikroorganizmaların gelişimini inhibe eden RY55 toksini üretme yeteneğine sahiptir [51]. Daha önceleri *Candida krusei* olarak bilinen bu maya türü, *Pichia kudriavzevii* ismiyle yeniden sınıflandırılmıştır [52]. *Pichia kudriavzevii* patojenik olmadığı kabul edilen ve biyoteknoloji ve gıda endüstrileri gibi önemli uygulama alanlarında kullanılan bir maya türüdür [53]. *Pichia kudriavzevii*, birçok patojenik mikroorganizmayı öldürebilen ve böylece gıdaların korunmasına katkıda bulunabilen toksin üretme yeteneğine sahiptir [51]. Bu organizma ayrıca kolesterolü sindirmesi nedeniyle potansiyel bir probiyotik olarak kabul edilmektedir [54, 55].

Atık suyun çevrede artılması önce atıkların azaltılması, ağır metallerin giderilmesi için uygun yöntemlerin bulunması konusuna ilgili iyon değişimi, kimyasal çöktürme, buharlaştırma, flotasyon, membran filtrasyonu, elektrokimyasal flotasyon ve biyosorpsiyon gibi yöntemler araştırılmıştır. Biyosorpsiyon, mikroorganizmalar adsorban olarak kullanır ve, düşük maliyete, düşük enerji tüketimine ve yüksek verime sahiptir [56].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, mayanın ağır metallerin uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak kullanılması odak noktası haline gelmiştir [9]. Mayanın adsorban olarak seçilmesinin nedenleri büyük ölçekli ekimi, düşük güvenlik riskleri ve kullanımının kolay olmasıdır [57, 58]. Biyosorpsiyonda çok çeşitli mayaların kullanılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır; Chen Van, Ag^+ 'nın biyosorpsiyonu üzerine *Saccharomyces cerevisiae* üzerinde çalışmıştır [13]. Zhang ve arkadaşları su örneklerinden Cd^{2+} ve Pb^{2+} ağır metalleri için adsorban olarak *Saccharomyces cerevisiae* ile immobilize edilmiş manyetik bir adsorban sentezlemişler [14].

Ağır metallerin uzaklaştırılması için biyosorbent materyal olarak Chunseng Li *Pichia kudriavzevii* JD2 'nin çalışmasında. Çalışmada maya, gıda materyalinden izole edilmiş ve yüksek Zn toleransı ve giderim kabiliyetine sahip türün taranmasında kullanılmıştır [59].

2.5. Perlit

2.5.1. Genel karakteristiği

Perlit, volkanik kökenli olan ve su içeriği yüksek bir tür magma kayalarının soğuması sonucu oluşan bir tür mineraldir. Perlit, atık suyun içindeki katı partikülleri ve kirliliği filtrelemek için kullanılmasının yanı sıra atık su içinde bulunan kötü kokuları ve istenmeyen renkleri gidermek için kullanılabilir. Suyun organik ve inorganik kirlenimleri adsorbe etme yeteneğine sahiptir, bu da atık suyun kalitesini artırmaktadır. Perlitin atık su giderimi ve arıtımında kullanımı, su kaynaklarının korunması, atık suyun temizlenmesi ve çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Perlit 850–900°C (1.560–1.650°F) sıcaklıklara ulaştığında yumuşar. Malzemenin yapısında sıkışan su buharlaşarak dışarı çıkar ve bu da malzemenin orijinal hacminin 7-16 katına kadar genişlemesine neden olur. Genişleyen malzeme, sıkışan kabarcıkların yansıtıcılığı nedeniyle parlak beyaz renktedir. Ham perlitin kütle yoğunluğu yaklaşık 1100 kg/m³ (1,1 g/cm³) iken, tipik genişletilmiş perlitin kütle yoğunluğu yaklaşık 30–150 kg/m³ (0,03–0,150 g/cm³) arasındadır. [60].

Ticari olarak perlit terimi, hızlı bir şekilde ısıtıldığında genişleyen veya "patlayan", hafif, köpüklü bir malzeme oluşturan herhangi bir volkanik camı içerir. Genleşmenin gerçekleştiği sıcaklık 760 ile 1100°C arasında değişir; 10 ila 20 kat hacim artışı yaygındır [61]. Bununla birlikte, düşük kütle yoğunluğuna sahip bu çok yönlü, hafif malzeme, hiçbir şekilde en ucuzu olmasa da popülerliği artmaya devam etmektedir.

2.5.2. Perlit kullanım alanları

Genleştirilmiş perlitin kullanım alanları çok ve çeşitlidir ve öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanmaktadır. Perlitin ilk kullanımları yalnızca inşaat sektörüyle ilgiliydi. Perlitin birincil kullanımı artık yalıtım levhalarında agrega olarak kullanılmaktadır. Düşük ısı iletkenliği, yüksek ses emilimi, düşük kütle yoğunluğu ve yangına dayanıklılığı nedeniyle perlit agregalı sıvalar geleneksel sıvalara göre birçok avantaja sahiptir. Çoğu perlitin yüksek silika içeriği (genellikle %70'in üzerinde) olduğundan ve adsorptif olduğundan, birçok ortamda kimyasal olarak inerttir ve dolayısıyla çeşitli işlemlerde ve

malzemelerde mükemmel filtre yardımcıları ve dolgu maddeleridir. Genleştirilmiş perlit boyalar, emayeler, sırlar, plastikler, reçineler ve kauçuktaki dolgu maddeleri veya genişleticiler, aşındırıcının kimyasal reaksiyonlarında katalizör ve petrol kuyusu çimentolama karışımlarında bir madde olarak kullanılmaktadır [62].





3. MİKROORGANİZMA ÖNEMİ

3.1. Mikroorganizma Önemi ve Genel Özellikleri

Mikroorganizmaların çok geniş bir sahada kullanıldığı bilinmektedir. Mikroorganizmalar, tarım, sanayi, besin, çevre sağlığı, insan sağlığı, veterinerlik ve uzay gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Toprağın verimliliği toprağın mikro mikrobiyotası ile yakından ilgilidir. Mikroorganizmalar, toprağın diplerinde yok denecek kadar azdır. Bu nedenle derinlerden çıkarılan toprak katmanları verimli değildir. Bu topraklar ancak azobakterileri tarafından verimli hale getirilmektedir. Bu bakteriler havanın azotunu toprağa kattıklarından toprağın verimini artırır.

Alkollü içecekler, organik asitler, vitaminler ve hormonlar mikroorganizmaların yardımı ile elde edilmektedir. Dokuma sanayinde kumaşların bozunup çürümesini önlemede de bazı bakterilerden yararlanılmaktadır. Ayrıca atık suların temizlenmesi ve arıtılmasında da bazı bakterilerin kullanıldığı bilinmektedir.

Çevre sağlığı açısından içme suyunun saflaştırılması, kötü koku ve tatdan temizlenmesi gibi özellikler mikroorganizmalar sayesinde gerçekleştirilmektedir.

Ağır metaller, yer kabuğunda doğada bulunan ve giderilmesi zor olan kirleticilerdir. Metal içeren toprak kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler kullanılarak giderilebilir. Ancak fizikokimyasal yöntemler fazla atık üretebilir. Biyomass ile giderim ucuz ve kolay bir yöntemidir.

Mikroorganizmalar metalleri özütleyebilir İmmobilizasyon mekanizmaları arasında biyosorpsiyon, iyon değişimi, kompleksleşme, adsorpsiyon ve çökeltme gibi farklı yöntemler ile gerçekleştirebilir. Hidrofobik kirleticileri emülsifiye ederek ve çözerek, mikroorganizmaların arıtılması için gereken kimyasal miktarını azaltarak atık su giderme işlemlerinin verimliliğini artırabilirler [63, 64].

İnsan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkileyen mikroorganizmalar da vardır. Bu mikroorganizmaların zararlarının en aza indirilmesi için gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir

3.1.1. Mayalar

Mayalar en uzun süre kullanılan ve en yoğun kullanılan mikroorganizmalardan biridir. Bireysel maya hücreleri ilk kez Anton van Leeuwenhoek tarafından gözlemlendi ve onları "biranın içindeki küçük boncuklar" olarak tanımladı.

Mayalar, ökaryotik ve tek hücreli funguslar olarak doğada bol miktarda bulunurlar. Bu tür mikroorganizmalar toprakta, şeker ve karbonhidrat bakımından zengin olan yerlerde bulunurlar. Maya hücrelerinin morfolojik yapılan genellikle küresel, oval veya eliptik şeklindedir. Maya hücreleri diğer hücreler gibi hücre duvarı, stoplazma ve çekirdekten oluşmaktadır. Hücre duvarında glukan, mannan, protein, kitin, fosfat ve lipit bulunmaktadır.

Çekirdekte, mayanın yaşamsal fonksiyonlarını üstlenen deoksiribonükleik asit (DNA) bulunmaktadır. Maya hücrelerinin çekirdekleri yuvarlak ve çapları da 0,5-2 µm kadardır.

Hücre bölünmesi genellikle tomurcuklanma ile olur. Tomurcuklanma olayında yeni hücre, eski hücrenin küçük bir parçası üzerinde oluşur, daha sonra kademeli olarak büyür ve ayrılır. Mayalar ipliksi bir yapı ya da misel oluşturmazlar. Maya hücrelerinin çoğalması tek hücrelerin bir topağı şeklindedir. Maya hücreleri bakteri hücrelerinden daha büyüktür. Ancak hücre büyüklüğü ve hücrenin iç yapılarının farklı olmasıyla da onlardan ayrılabilirler.

Metallerin maya hücre duvarlarına biyosorpsiyonu hızlı ve yüksek verimlidir. Metalin maya hücre duvarlarına tutunması adsorban kütlesine, örnek çözelti pH'ına, sıcaklık ve geri kazanma çözeltisine bağlıdır [65].

Biyosorpsiyonun önemli bir özelliği, hücre artık metabolik olarak aktif olmadığında, öldüğünde metalin biyosorpsiyonun gerçekleştirebilmesidir.

3.2. Mikroorganizmaların Metal Tutması

Ağır metaller, çevre için büyük bir tehdit oluşturan ve insan sağlığı üzerinde ciddi hasarlara yol açabilen toksik maddelerdir. Bu metallerin doğal yollarla parçalanması ve yok edilmesi uzun zaman alır ve bu da çevre kirliliğine ve insan sağlığına risk oluşturmaya neden olmaktadır. Ağır metal kirliliğini kontrol altına almak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de mikrobiyolojik yöntemler olarak bilinen ve mikroorganizmaların ağır metalleri gidermek için kullanılmasını içeren yöntemlerdir.

Biyosorpsiyon prosesinde, mikroorganizmaların hücre yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar, ağır metallerle bağ kurabilir ve bu metalleri hücre yüzeyine çekebilir. Bu işlem, kimyasal bir bağdan ziyade van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları gibi zayıf moleküler etkileşimler yoluyla gerçekleşmektedir.

Biyosorpsiyon prosesinde bakteri, mantar, maya ve algler kullanılabilir. Biyosorbentlerin hücre duvarlarının bileşimleri (mannan, glukan, kitin, selüloz ve protein) güçlü negatif yüklere sahip olduğundan metal iyonlarını daha etkili bir şekilde biyosorbe edebilmektedir [66].

Mikroorganizmalar, biyosorpsiyon işlemi altında biyosorbent olarak bilinen sulu çözeltiden metallerle bağlanmaya yardımcı olur. Biyosorbent seçiminde uyulması gereken bazı kriterler vardır:

- Ucuz ve tekrar kullanılabilir olması
- Sıvı ortamdan hızlı giderilebilme yeteneği
- Biyosorpsiyon sürecinin hızlı olması

Mikroorganizmaların, kimyasal yöntemlere kıyasla daha çevre dostu alternatif bir uygulama olması, çevre ve canlı sağlığı açısından tehlikeli yan ürünler oluşturmaması, yüksek oranda giderim kapasiteye sahip olması, kimyasal yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli olması ve farklı ortamlarda ve farklı ağır metal konsantrasyonlarında kullanılabilir olması gibi özelliklerinden dolayı çeşitli sulardan ağır metallerin gideriminde etkin olarak kullanılabilir.

Maya biyoması Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metal iyonları için adsorban olarak kullanılabilmektedir. *Pichia* mayası metallerin verimli biyoadsorbanıdır [68]. Helena Ksheminska ve arkadaşları Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının *Pichia guilliermondii* mayası ile biyogiderimin araştırmışlardır [68].



4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Cihaz ve Malzemeler

4.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada Varian 240FS modeli alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Krom oyuk katot lambası analizi için belirtilen koşullar altında kullanıldı: dalga boyu 357,9 nm'ye ayarlandı, 0,2 nm spektral bant genişliği, 7,0 mA lamba akımı ve 2,90 L/min asetilen akış hızı.

4.1.2. pH metre

Deneyde çözelti pH'ların belirlemek için Hannah kalem pH ölçer (model HI2211) kullanılmıştır.

4.1.3. Adsorpsiyon kolonu

Deneyde üst kısmını 250 mL çözelti alabilen balon, uzunluğu 10 cm ve genişliği 1 cm cam kolon kullanıldı. Kolon içine, saf su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra cam pamuk yerleştirildi. Cam pamuğun üzerine 250 mg hazırlanıp kurutulan maya immobilize edilmiş perlit, sonra cam pamuğu yerleştirildi. Deneyde kullanılan kolon Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Deneyde kullanılan kolon

4.1.4. Çalışmada kullanılan maya

Bu çalışmada, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji ve Biyoteknoloji Laboratuvarı Kültür Koleksiyonu'nda bulunan Barhi Hurması, Irak da satışa sunulan hurma örneğinden izole edilen ve 18S rRNA dizi analizi ile moleküler tanımlaması yapılan *Pichia kudriavzevii* JD2 maya suşu (Akef, 2018) kullanılmıştır.

4.1.5. Çalışmada kullanılan besiyerleri

Maya örneğinin gelişmesi için YPD (Maya Ekstrakt-PeptonDekstroz) sıvı besiyer ortamı kullanılmıştır. Sıvı besiyeri hazırlamak için 20 g D-Glikoz; 10 g Maya Ekstraktı ve 20 g Pepton tartılıp, bir miktar distile su ile maddeler tamamen çözülünceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Maddeler tamamen çözüldükten sonra son hacim distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmış ve uygun pH değerlerine ($\text{pH } 6,5 \pm 0,2$) ayarlanmıştır. Besiyerleri, 121°C 'de 15 dakika otoklavda (Sanyo) steril edilmiştir

4.1.6. SEM cihazı

Sem görüntüleri, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji bölümünde, JEOL LV6060 marka EDS aygıtlı SEM ile alındı.

4.2. Çalışmada Kullanılan Çözeltiler ve Maddeler

4.2.1. Stok Cr(VI) çözeltisi, 1000 mg/L' lik

0,7071 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ alınıp bir miktarda çözülerek, 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.2. Hidroklorik asit çözeltisi 0,1 mol/L

%37 (m/m)'lik ($d=1,18 \text{ g/mL}$) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 0,835 mL alınarak su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi 1 mol/L

% 37 (m/m)'lik ($d=1,18 \text{ g/mL}$) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 8,35 mL alınarak su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi 2 mol/L

% 37 (m/m)'lik ($d=1,18 \text{ g/mL}$) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 41,77 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi 3 mol/L

% 37 (m/m)'lik ($d=1,18$ g/mL) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 62,65 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.6. Nitrik asit çözeltisi 1 mol/L

%65 (m/m)'lik ($d=1,480$ g/mL) derişik nitric asit çözeltisinden 16,38 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.7. Nitrik asit çözeltisi 2 mol/L

%65 (m/m)'lik ($d=1,480$ g/mL) derişik nitric asit çözeltisinden 32,76 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.8. Nitrik asit çözeltisi 3 mol/L

%65 (m/m)'lik ($d=1,480$ g/mL) derişik nitric asit çözeltisinden 49,15 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.9. Sodyum hidroksit çözeltisi 1 mol/L

10 g sodium hidroksit suda çözölüp hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.10. Asetik asit çözeltisi 1 mol/L

%100 (m/m)'lik ($d=1,05$ g/mL) derişik asetik asit çözeltisinden 14,28 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.11. Standart çözeltiler 100 mg/L'lik

Cr^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} standart 1000 mg/L çözeltilerinden 5 mL alınarak su ile 50 mL'ye tamamlandı.

4.2.12. CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisi

34,02 g CH₃COONa ve 1 mol/L CH₃COOH 25 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.13. Na₂HPO₄/NaHPO₄ tampon çözeltisi

Na₂HPO₄ 2,82 g ve NaHPO₄ 0,4692 g alınıp bir miktar suda çözülerek su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.14. Kalibrasyon standart çözeltileri

0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L Cr (III) çözeltilerin hazırlamak için Cr(III) 10 mg/L stok standart çözeltisinden sırasıyla 1,25 mL, 2,5 mL, 5 mL ve 4 mg/L Cr (III) çözeltisi için 100 mg/L stok standart çözeltisinden 1 mL alınarak her çözelti saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

4.2.15. Perlit örneği

Çalışmada mikronize perlit kullanıldı. Çalışmada kullanılacak olan perlit Kutahya şehrinden (Genper Madencilik San.Tic. LTD.ŞTİ) 1 kg'lık alınmıştır. Perlit kodu P2 (PA150-9), adı mikronize perlit P 2 (PA150-9).

4.3. Metot

4.3.1. Perlitin asit aktivasyonu

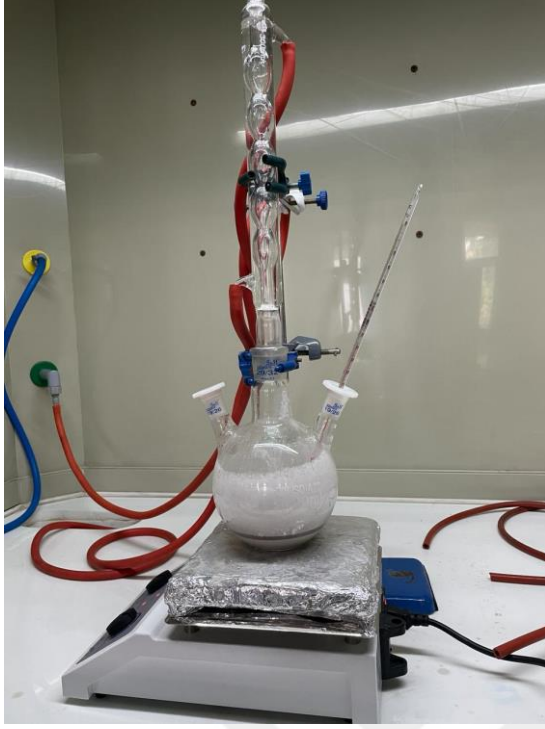
Sülfürik asit ile asit aktivasyonu

Perlitin asit aktivasyonu asit ile ısıtılarak yaş yöntemle yapılmıştır. Perlitten 15'ar g 2 örnek tartılmıştır behere konulmuştur. 1 mol/L ve 2 mol/L 250 mL sülfürik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Perlit ve asit karışımı asidin kütleli yüzdesi 40 olacak şekilde eklenmiştir. 15 g Perlite, 250 mL sülfürik asite üç boyutlu flakona eklendikten sonra, sıcaklığı 97°C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 8 saat bekletilmiştir. Örnekler 1 gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanmıştır. Örnekte SO₄²⁻ iyonu kalmayınca kadar ince delikli bir süzgeçten geçirilerek ayrılmıştır. SO₄²⁻ iyonu olup

olmadığını analiz etmek için %5'lik BaNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Hunıdaki filtre kâğıttan geçen sudan 1-2 mL alınıp, üzerine %5'lik BaNO_3 damıtılarak beyaz BaSO_4 çökeleğinin oluşup oluşmadığını bakılmıştır. Aktive edilen perlit oda sıcaklığında 2-3 gün kurutuldu. Nemi gidermek için 37°C ayarlanan etüvde 4 saat, sonra destikatörde bekletildi. Nemi giderilen, sülfürik asit ile aktive edilen perlit 100 mL'lik plastik kaplarda saklanmıştır.

Asetik asit (CH_3COOH) ile asit aktivasyonu

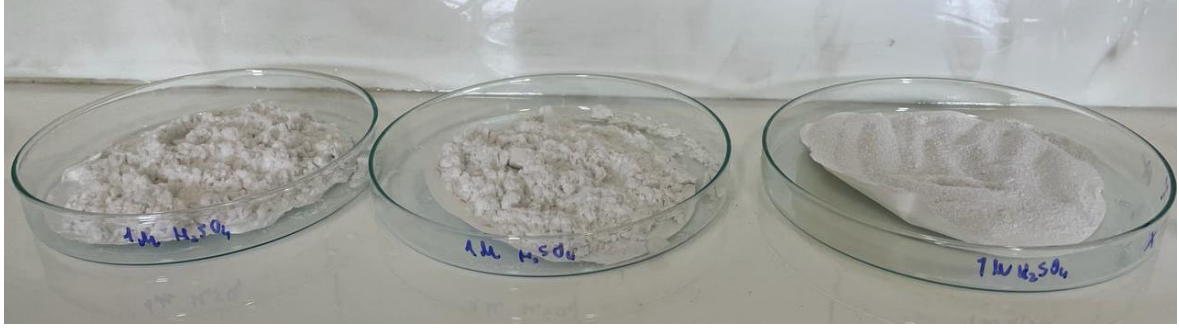
15'ar g 2 örnek perlite tartılarak behere konulmuştur. 1 mol/L ve 2 mol/L 250 mL asetik asit hazırlanmıştır. Perlit ve asit karışımında asidin kütleli yüzdesi 40 olacak şekilde eklenmiştir. Asetik asit ve perlit üç boyutlu flakona eklendikten sonra sıcaklığı 60°C 'a ayarlanmış manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında örnekler 2 saat bekletilmiştir (Resim 4.2.). Örnekler 1 gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanıp, perlit asitten ince delikli bir süzgeçten geçirilerek giderilmiştir (Resim 4.3.). Örnekte asetik asit iyonu olup olmadığını analiz etmek için pH ölçer kâğıdı kullanılmıştır. pH ölçer kâğıdının rengi değişmemesine kadar örnek bol saf su ile yıkanmıştır. Asetik asitten uzaklaşılacak perlit oda sıcaklığında 2-3 gün bekletilmiştir (Resim 4.4.). Nemi gidermek için 37°C ayarlanan maya etüvinde 4 saat kurutulmuştur, sonra 1 gün destikatöre koyulmuştur. Nemi giderilen, asetik asit ile aktive edilen perlit 100 mL'lik plastik kaplarda saklanmıştır.



Resim 4.2. Manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında yapılan asit aktivasyon işlemi



Resim 4.3. Perliti yıkama işlemi



Resim 4.4. Örnekleri oda sıcaklığında kurutma işlemi

4.3.2. Ham-asit aktivasyonlu perlitin yüzey analizi

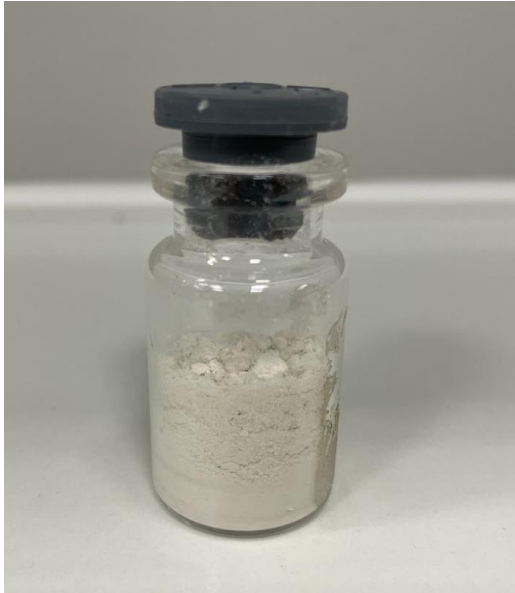
Ham perlit ve sülfürik asit ve asetik asit ile aktivasyon yapılan perlit Brunauer – Emmett – Teller (BET) cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesinde Yüzey Karakterizasyon Cihazı (BET) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 300°C sıcaklıkta 3 saat boyunca degaz işlemi yapıldı sonra analitleri soğutmak için nitrogen gazı kullanıldı.

4.3.3. *Pichia kudriavzevii* JD2'in geliştirilmesi ve maya biyomasının hazırlanması

Yeast Peptone Dextrose (YPD) sıvı besiyerine (Resim 4.5) %2 oranında inoküle edilen *P. Kudriavzevii* JD2 maya suşu, 30°C'da 24 saat 200 rpm inkübe edilmiştir (Binder-78532). Maya örneğinin daha iyi gelişim göstermesi için bu işlem iki kez uygulanmıştır. Ardından 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj (Nüve-NF 800) edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra süpernatant uzaklaştırılmış ve hücreleri içeren pellet 1 mL steril distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Ardından 0,1 mol/L 10 mL HCl çözeltisi eklenmiş ve 10 dakika süresince oda sıcaklığında bekletilmiştir.. Asidi ortamdan uzaklaştırmak için steril distile su ile birkaç kez daha yıkama işlemi yapılmış ve 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Böylece maya biyoması elde edilmiştir. Elde edilen ölü *Pichia kudriavzevii* JD2 biyoması 500'er µL olacak şekilde viyallere dağıtılarak -80°C'de 1 gece bekletilmiş ve daha sonra liyofilizatör cihazında (CHRIST alpha 2-4 LD plus), dondurulup kurutularak toz haline getirilmiştir [69, 70, 71]. (Resim 4.6.).



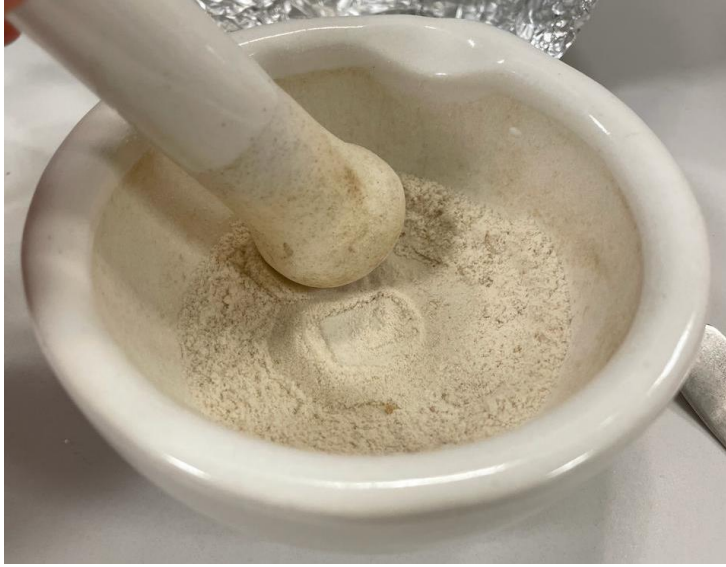
Resim 4.5. YPD sıvı besi ortamı



Resim 4.6. Liyofilize edilmiş *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası

4.3.4. *Pichia kudriavzevii* JD2'in perlit üzerine immobilizasyonu

Ham perlit ve 2 mol/L sülfürik asit ile akitvasiyon yapılan perlitten 1 g alınarak ve 100 mg, 200 mg, 300 mg, 400 mg, 500 mg ölü ve kuru *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasının ayrı ayrı beherde karıştırılmıştır. Karışım 2 mL saf su ile ıslatılmış ve 105°C'de 30 dakika süresince pastör fırında kurumaya bırakılmıştır. İmmobilizasyonun daha etkili olabilmesi için saf su ile ıslatma ve 30 dakika kurutma işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Maya ile immobilize edilen perlite numunesihavanda öğütülmüş ve (Resim 4.7.). nem oranının düşürülmesi için 48 saat destikatörde bekletilmiştir.



Resim 4.7. *Pichia kudriavzevii* JD2'in perlite immobilizasyon yapılmış biomasın öğütülmesi

4.3.5. Katı faz özütleme yöntemi kolonun hazırlanması

Kolondaki adsorpsiyon deneylerde Resim 4.1.'de gösterilen kolonlar kullanıldı. Kolonlar saf su ile yıkanıp temizlendi. Adsorban yerleşecek cam tübe alt kısmına cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğun üzerine perlite immobilize edilmiş *Pichia kudriavzevii* JD2 biomasının 200 mg koyuldu. Biomas üzerine aynı miktarda cam pamuğu yerleştirildi. Kolondaki adsorbanı temizlemek için önce saf su geçirilerek yıkandı. Her kolon deneyde çalışılan pH'da çözelti geçirilerek şartlandırma yapıldı ve geri geri alma aşamasından sonra geri alma çözeltisi ile ardından 40 mL saf su ile kolonlar yıkandı.

4.3.6. Geri kazanma işlemi ve hesaplaması

Deneyde 0,4 mg/L derişiminde Cr(III)'ın 25 mL çözeltileri hazırlandı. Adsorbana tutulan Cr(III)'ı geri kazanmak için 10 mL 2 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanıldı. Geri alınan Cr(III) alevli atomik spektroskopisi ile tayin edildi. Cr(III) geri kazanma yüzdesi aşağıdaki verilen denklem ile hesaplandı:

$$\% \text{ Geri kazanma} = \frac{\text{AAS ile ölçülen Cr(III)derişimi (mg/L)}}{\text{Teorik ile hesaplanan derişim (mg/L)}} \times 100 \quad (4.1)$$

Analiz sonucunda Cr(III) elementi için kalibrasyon grafikleri çizildi.

4.4. Zenginleştirme İçin En Uygun Şartların Belirlenmesi

4.4.1. pH etkisi

Katı faz yönteminde Cr(III) metal iyonunun biyoremediasyonu, farklı elüsyon türleri ve hacmi, pH'ı, adsorban miktarı, numune çözeltisinin akış hızı ve ortak iyon etkisi ile denenmiştir. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit adsorbanınan geçen analitin geri kazanıma pH'n etkisin analiz etmek amacıyla Cr(III) iyon çözeltisinin pH'ı 1 – 12 arasında geri kazanma yüzdeleri belirlendi. Numune hacmi 25 mL'de sabit tutuldu. pH'ı ayarlamak için HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. Elde edilen geri kazanım verimleri Şekil 5.1.'de verilmiştir.

4.4.2. Geri alma çözeltisinin etkisi

Cr(III) iyonunun geri kazanımı üzerindeki etkisini araştırmak için farklı asit çözeltileri, farklı hacim ve derişimler denenmiştir. Adsorban üzerine tutturulmuş Cr(III) geri kazanmak için 1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L HNO₃ ve HCl çözeltileri 10 mL ve 5 mL hacimleri ile kullanıldı. Analit geçirildikten sonra akış hızı 1 mL/min ayarlıp geri alma çözeltisi geçirildi. Maksimum geri kazanım 5 mL 3 mol/L HNO₃ ve 10 mL 2 mol/L HNO₃ gösterdi. Çizelge 5.1.'de geri alma asitler ve onların hacimleri ve derişimleri verilmiştir.

4.4.3. Analit akış hızının etkisi

Cr(III)'ün geri kazanımı numune çözeltilerinin akış hızına bağlıdır. Çözelti akış hızının geri kazanım verimliliğine etkisini araştırmak amacıyla, *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit içeren kolonlarda 1-6 mL/min akış hızında süzüldü. Akış hızının Cr(III)'ün geri kazanım verimliliği üzerindeki etkisi Şekil 5.2.'te gösterilmektedir. Cr (III) için optimum koşul 1-3 mL/min. Tüm kolonların süzme prosedürü 1-3 mL/min akış hızında gerçekleştirildi.

4.4.4. Cr(III) derişiminin etkisi

Cr(III) çözelti derişiminin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. 0,04 mg/L, 0,1 mg/L, 0,2 mg/L ve 0,4 mg/L çözeltileri 10 mg/L stok çözeltisinden 1 mL alındı ve sırasıyla 250 mL, 50 mL ve 25 mL'ye seyretildi. Çözeltiler en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1-3 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi. Kolonlardan geçtikten sonra Cr(III) 2 mol/L 10 mL HNO₃ ile geri kazandı. Şekil 5.3.'de Cr(III) derişiminin iyonların geri kazanma verimine etkisi gösterildiği gibidir.

4.4.5. Ortak iyon etkisi

Elementlerin girişiminin çözeltden Cr(III) iyonlarının geri kazanma verimine etkisini araştırmak için 0,4 mg/L Cr(III) içeren çözeltilere diğer metal iyonları eklenmiştir. Çözeltiler en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1-3 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi.

Cr(III) derişimi ve çözeltinin hacmi 25 mL tutuldu ve girişim yapan iyonların derişimleri 1-25 mg/L aralığındaydı. Geri alınan çözeltilerdeki zenginleştirilen Cr (III)iyonu AAS ile tayin edildi. Cr(III) geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

4.4.6. Adsorbanın tekrar kullanma sayılarının geri kazanma verimine etkisi

Pichia kudriavzevii JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için 1 hafta her gün 3-4 kere zenginleştirme ve geri kazanma işlemi yapılmıştır. Analiz sonuçları Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi ile analiz edildi. Kolonlarda toplam 20

zenginleştirme ve geri kazanma sayısı yapılmıştır. Çözeltiler en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1-3 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi.

Adsorbanın geri kazanma verimine kolonları kullanım sayısının etkisi Şekil 5.4.'de gösterilmiştir.

4.4.7. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanma verimine etkisi

Pichia kudriavzevii JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanma verimine etkisin incelemek amacıyla 5 behere 1 g perlit ve 100, 250, 300, 400, 500 mg *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası sırasıyla tartıldı. 1-2 mL saf su ile karıştırıldı ve 105 °C'de ocak fırında immobilize edildi. Saf su ekleme ve 105 °C fırında ıslatma ve kurutma işlemi adsorbanın verimliliğin yükseltmek için birkaç kez tekrarlandı.

0,4 mg/L Cr(III) derişimine sahip 25 mL çözelti hazırlanarak en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1-3 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi.

Geri alınan çözeltideki Cr(III) derişimi AAS ile belirlendi. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.5.'de gösterilmiştir.

4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.5.1. Cr(III) geri kazanma verimine etki eden bağımsız değişkenler

Cr(III)'ün asitle aktivasyon perlit ve *Pichia kudriavzevii* JD2 üzerinde immobilize edilmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Cr(III) adsorpsiyonu Merkez Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişken: ortamın pH'ı, sıcaklık, Cr(III) derişimi ve temas süresi incelendi (Çizelge 4.3.).

Cr(III) iyonu çözeltileri optimum pH'a ayarlandı. Çözeltiler pH'ı ayarlandıktan sonra 0,05 g adsorban koyulup, ayarlanan sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda çalkalandı. Çizelge 4.1.'de verildiği gibi dört bağımsız değişken ile: Cr(III) çözelti pH'ı, sıcaklık, Cr(III)

derişimi ve temas süresi gibi parameterleri kullanılıp 31 deneme yapıldı. Deney sonrasai katı adsorban 0.22 µm filtre ile filtrelendi ve AAS cihazında analiz edildi.

Çizelge 4.1. Dört farklı bağımsız değişken

Parametreler	$-\alpha$	-1	0	1	α
pH	1	2	3	4	5
Sıcaklık, (°C)	20	30	40	50	60
Cr(III) derişimi, µg/mL	50	100	150	200	250
Temas Süresi (min)	10	20	30	40	50

4.6. Termodinamik Özelliklerin Araştırılması

Adsorpsiyon prosesinde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulandı. Çalışmada Entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, sıcaklık artışına bağlı olarak denge sabitlerinde meydana gelen değişiklikler belirlendi. Gibbs serbest enerji değişimi bir reaksiyonun kendiliğindenliğinin bir göstergesidir, yani eğer ΔG° negatifse, bir reaksiyon kendiliğinden meydana gelecektir. ΔG° değeri Denklem 4.2. kullanılarak belirlenmiştir

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.2)$$

ΔH° Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° entropi değişimi (kJ/(mol.K))

4.7. Kinetik Verilerin Analizi

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, moleküllerin bir yüzeye adsorpsiyon hızını anlamak için çok önemlidir, çünkü çeşitli koşulların, uygulanabilir modeller aracılığıyla bu sürecin hızını nasıl etkilediğini ortaya çıkarır. Ayrıca metallerin adsorbana tutunma mekanizmasını da aydınlatır.

Dört farklı kinetik model kullanılabilir: pseudo-birinci-derece, pseudo- ikinci-derece, Elovich ve parçacık içi difüzyon modeli.

Lagergren Modeli olarak da bilinen Pseudo-birinci-derece Model, zamandaki değişim ile adsorpsiyon kapasitesi arasında birinci dereceden bir ilişki ile korelasyon kurar. Bu model Denklem 4.3. ile ifade etmektedir; burada q_t ve q_e sırasıyla t zamanındaki ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesini temsil eder ve k_1 hız sabitidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.3)$$

Ho ve McKay Modeli olarak da bilinen Pseudo-İkinci Derece Model, Denklem 4.4.'de gösterildiği gibi adsorpsiyon kapasitesi ile derişim arasında ikinci dereceden bir ilişki ile karakterize edilir. Bu model, metal iyonlarının adsorpsiyonunu açıklayarak, adsorbent yüzeyinde katyon değişimi veya kimyasal bağlanmayı içeren bir mekanizmayı öne sürer. Bu, adsorpsiyon sırasında kimyasal bir işlemin meydana geldiğini gösterir

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.4)$$

Cr(III) iyonun ham asit aktivasyon yapılan ve *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit'e adsorpsiyon çalışmalarında Lagargen pseudo-birinci kinetik rakamları tespit edildi.

4.8. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Gözlenebilme sınırı tanıktan “anlamlı olarak farklı“ olan analitin en düşük miktarıdır Gözlenebilme sınırı (LOD), standart sapmaya ve kalibrasyon eğrisinin eğimine göre hesaplanabilir. Kalibrasyon eğrisinin standart sapması, kalibrasyon eğrisinin y kesim noktasına göre hesaplanabilir. Gözlenebilme sınırı (LOD) bir örnekten alınan kısımlardaki tekrarlanan ölçümlerden elde edilir ($n \geq 7$)

Gözlenebilme sınırı (LOD) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$C_L = \frac{\sigma_C}{\sigma_A} \cdot k \cdot \sigma \quad (4.5)$$

$$\text{Tespit edilebilir en düşük derişim} = \frac{3.3 \sigma}{S} \quad (4.6)$$

σ – mutlak standart sapması

S – kalibrasyon eğrisinin eğimi

k – deney katsayısı

4.9. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırının 10 kat daha büyük olan bir sinyal en düşük tayin sınırı olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ), belirtilen doğruluk ve hassasiyetle niceliksel olarak tespit edilebilecek en düşük analit derişimidir. Tayin sınırı (LOQ) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$\text{LOQ} = \frac{10\sigma}{S} \quad (4.7)$$

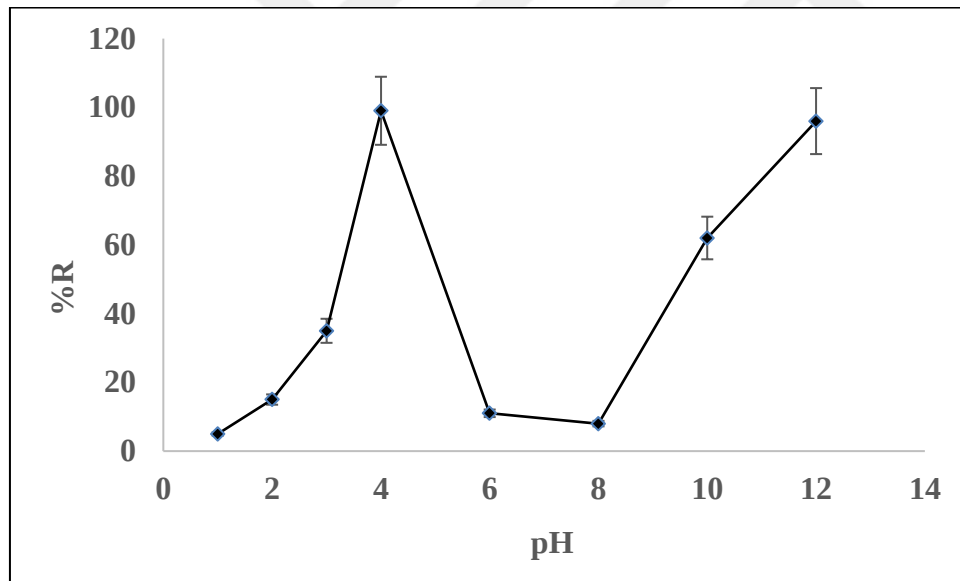
σ – mutlak standart sapması

S – kalibrasyon eğrisinin eğimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi

Katı faz yönteminde Cr(III) metal iyonunun biyoremidasyonu, farklı elüsyon türleri ve hacmi, pH'ı, adsorban dozajı miktarı, numune çözeltisinin akış hızı ve girişim yapan iyonlar ile denenmiştir. Cr(III) iyon çözeltisinin pH'ı 1 – 12 arasında optimize edildi. Numune hacmi 25 mL'de sabit tutuldu. pH'ın Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi üzerindeki etkisi Şekil 5.1 gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlitin Cr(III)'ın en yüksek geri kazanım verimi pH 4 ve 12 gösterdi. Maksimum geri kazanım, Şekil 5.1'de gösterildiği gibi pH 4 ve 12'de elde edildi ve adsorbanda tutturulmuş Cr(III) geri kazanmak için 2 mol/L 10 mL HNO₃ çözeltisi kullanıldı.



Şekil 5.1. pH'ın Cr(III) 0,4 mg/L eluent çözeltisi 2 mol/L HNO₃ 10 mL'nin biyoremidasyonu üzerindeki etkisi

5.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Model çözeltileri kullanarak Cr(III) iyonun geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimin etkisi araştırıldı. Kolonda adsorplanan Cr(III)'ı geri almak için 1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L HCl ve HNO₃ çözeltileri denenmiştir. Sonuçlara göre *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit üzerine adsorplanan Cr(III) iyonları için 10 mL 2 mol/L HNO₃ %100 ve 5 mL 3 mol/L HNO₃ %99 geri kazanmasını

sağlamıştır. Geri alma kısmında kolonlardan geçirme akış hızı 1-3 mL/min idi. Kullanılan çözeltilerin türleri, derişimleri ve geri kazanım verimlilikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

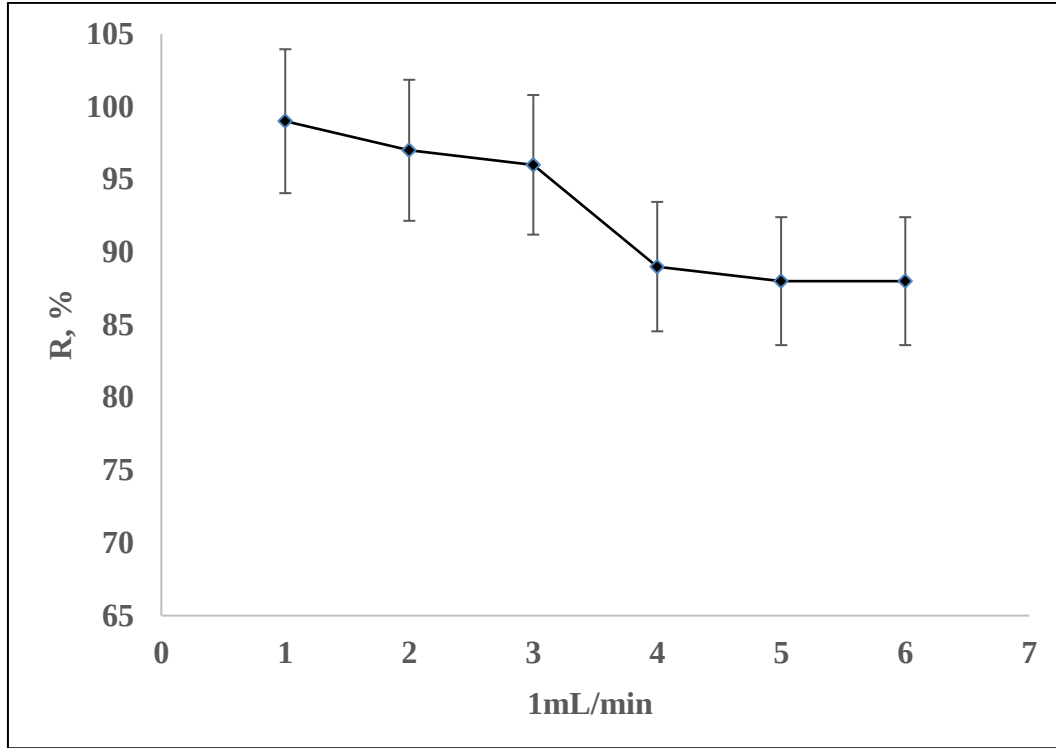
Çizelge 5.1. Geri kazanım çözeltilisinin hacminin ve derişimin etkisi

Element	Geri alma çözeltisi	Hacim (mL)	Derişim mol/L	Geri kazanım (%)
Cr ³⁺	HCl	10	1	74,2 ± 0,1
			2	73,0 ± 0,4
			3	80,0 ± 0,4
		5	1	26,0 ± 0,4
			2	30,4 ± 0,2
			3	52,0 ± 1,4
	HNO ₃	10	1	90,1 ± 0,1
			2	100,4 ± 0,3
			3	85,0 ± 0,6
		5	1	37,5 ± 0,1
			2	80,0 ± 0,5
			3	99,3 ± 0,5

5.3. Analit Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Cr(III) iyonlarının biyosorbent üzerine tutturulması akış hızından etkilenir. Çözeltinin akış hızı, metal iyonlarının mikroorganizmanın bağlanma bölgelerine transferini etkiler. Bunun nedeni, metalin çözeltiden *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlit hücre duvarı üzerindeki bağlanması çözeltinin akış hızından etkilenir. Deneyde akış hızı 1 – 6 mL/min aralığında peristatik pompa ile ayarlandı.

Cr (III) içeren analit çözeltiler için optimum geri kazanma verecek koşul 1 mL/min'tir. Tüm kolonlarda çözelti akış hızı 1-3 mL/min gerçekleştirildi. Akış hızının Cr(III)'ün geri kazanım verimliliği üzerindeki etkisi Şekil 5.2.'te gösterilmektedir.

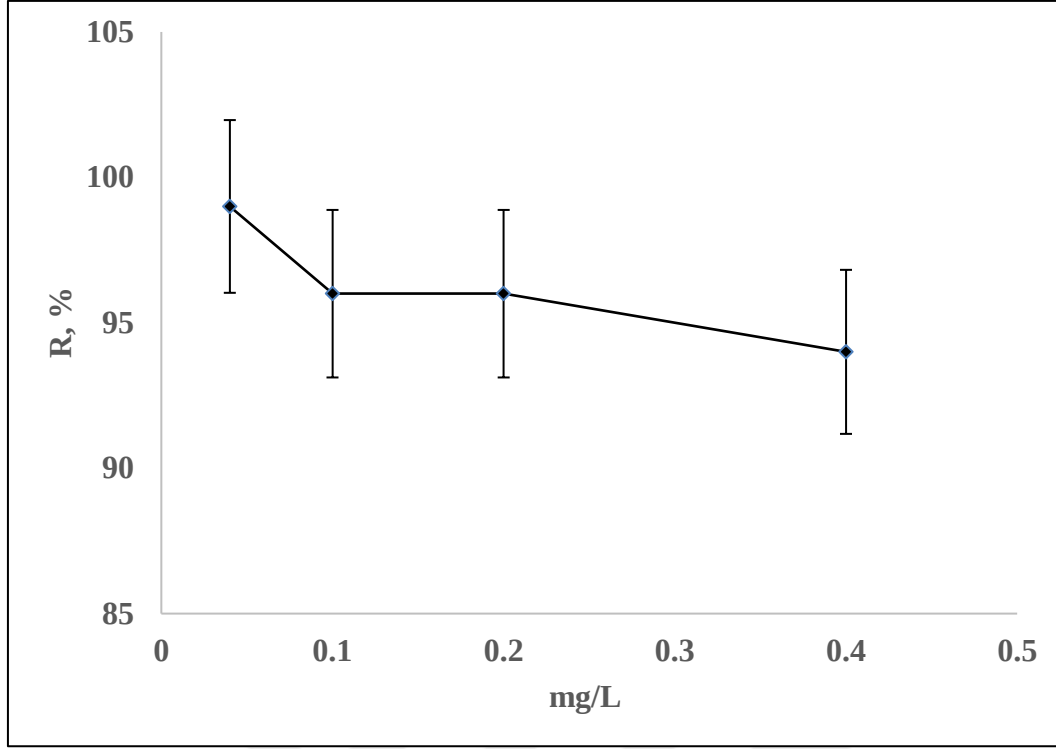


Şekil 5.2. Analit akış hızının geri kazanma verimine etkisi

5.4. Cr(III) Derişiminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Adsorbanın kapasitesi farklı derişimlerde Cr(III) iyonu kullanılarak test edilmiştir. 1 mL 10 mg/L Cr(III) standart çözeltisi, ayarlanmış pH çözeltisi ile 25 mL'ye, 50 mL'ye, 100 mL'ye ve 250 mL'ye kadar seyreltilti. Optimum şartlar: pH ayarlanması, geri alma çözeltisi ve akış hızı ayarlandı.

Numune analitlerinin düşük derişimine rağmen geri kazanım yüzdesi azalmadı. Şekil 5.3.'te Cr(III) derişiminin etkisi sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Cr(III) derişiminin geri kazanma verimine etkisi

5.5. Ortak İyonun Geri Kazanma Verimine Etkisi

Alkali, alkali toprak metal iyonların Cr(III) geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır. 0,4 mg/L Cr(III) iyon derişim içeren çözeltiye girişim yapabilecek iyonların farklı miktarları katılarak 25 mL'ye tamamlandı. Çözeltiler en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1-3 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi. Geri alınan çözeltideki zenginleştirilen Cr(III) iyonu AAS ile tayin edildi. Cr(III) iyonun geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

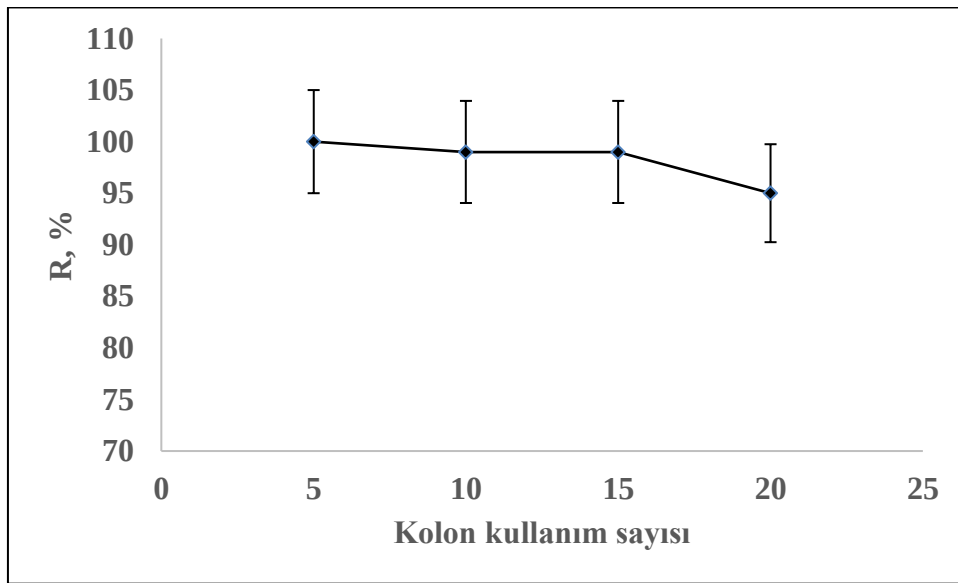
Yapılan deneyler sonuunda Cr(III) iyonun geri kazanma verimine Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ derişiminin 10 mg/L, K⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ derişiminin 25 mg/L, Mn²⁺, Co²⁺ derişiminin 1 mg/L ye kadar bir girişim etisin gösterilmemiştir. Cr(III) iyonlarına etki eden alkali ve alkali toprak girişimin gidermek için 2 mL 0,01 mol/L EDTA çözeltisi kullanıldı.

Çizelge 5.2. Ortak iyon etkisi

Ortak ion	Derişim mg/L	Geri kazanım (%) Cr(III)
K ⁺	1	99 ± 1
	5	99 ± 1
	10	97 ± 1
	25	99,0 ± 0,3
Mg ²⁺	1	99,8 ± 0,1
	5	99,2 ± 0,3
	10	99,7 ± 0,4
	25	32,7 ± 0,1
Ca ²⁺	1	99,3 ± 0,1
	5	99,3 ± 0,1
	10	99,5 ± 0,1
	25	19,7 ± 0,1
Cu ²⁺	1	99,5 ± 0,1
	5	99,0 ± 0,2
	10	99,8 ± 0,2
	25	99,4 ± 0,1
Cd ²⁺	1	99,0 ± 0,1
	5	99,5 ± 0,2
	10	99,1 ± 0,4
Mn ²⁺	1	95,5 ± 0,1
	5	42,5 ± 0,1
	10	48,6 ± 0,3
Pb ²⁺	1	99,2 ± 0,1
	5	99,2 ± 0,1
	10	99,4 ± 0,1
	25	34,6 ± 0,1
Ni ²⁺	1	99,4 ± 0,1
	5	99,2 ± 0,1
	10	99,1 ± 0,1
	25	99,4 ± 0,1
Zn ²⁺	1	99,9 ± 0,1
	5	99,4 ± 0,2
	10	99,1 ± 0,5
	25	99,9 ± 0,1
Fe ³⁺	1	99,8 ± 0,2
	5	99,6 ± 0,1
	10	99,6 ± 0,2
	25	72,8 ± 0,2
Co ²⁺	1	99,8 ± 0,1
	5	78,6 ± 0,2

5.6. Kolonların Tekrar Kullanım Sayısının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Biyomasın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için numune çözeltisi 20 kez geçirildi ve geri kazanıldı. Geri kazanım kapasitesindeki değişim, analitleri izlenerek araştırıldı. Kolonların analit geçirme ve geri kazanma verimleri incelendi. Kolonlarda deney yapılmadığı sürede saf su ile dolduruldu. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlite biyomasının geri kazanım verimine kolonların tekrar kullanım sayısının etkisi Şekil 5.4.'de görüldüğü gibidir.



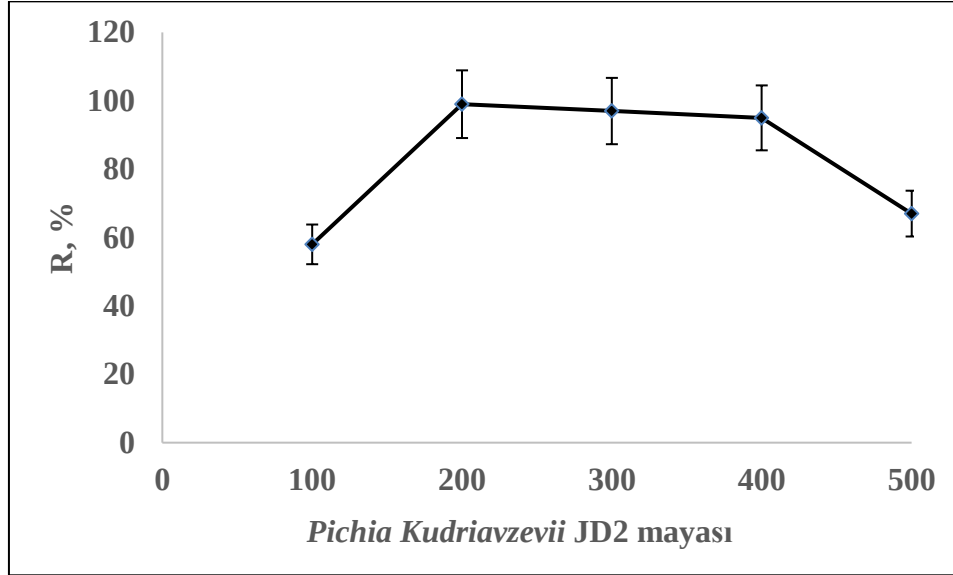
Şekil 5.4. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayasına immobilize edilmiş perlite biyomasının geri kazanım verimine kolonların kullanım sayısının etkisi

5.7. *Pichia kudriavzevii* JD2 Mayası Üzerine İmmobilize Edilen Perlit ve Maya Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Pichia kudriavzevii JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanım verimine etkisinin incelemek için daha önceden hazırlanmış *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası ile 1 g perlit ile sırasıyla 100 mg 200 mg 300 mg 400 mg ve 500 mg maya 5 temiz beherde hassas terazi'de tartıldı ve 1-2 mL saf su ile karıştırılıp 105°C fırında kurutuldu. İşlem birkaç kez tekrarlandı.

Geri kazanma verimine *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası dozajının etkisi 100 mg – 500 mg miktarı arasında araştırıldı. Şekil 5.5.'de Cr(III)'ün geri kazanımına ilişkin sonuçlar

gösterilmiştir. 200 mg *Pichia kudriavzevii* JD2 ve 1 g perlitin zenginleştirme için optimum olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.5. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit ve maya miktarının geri kazanım verimine etkisi

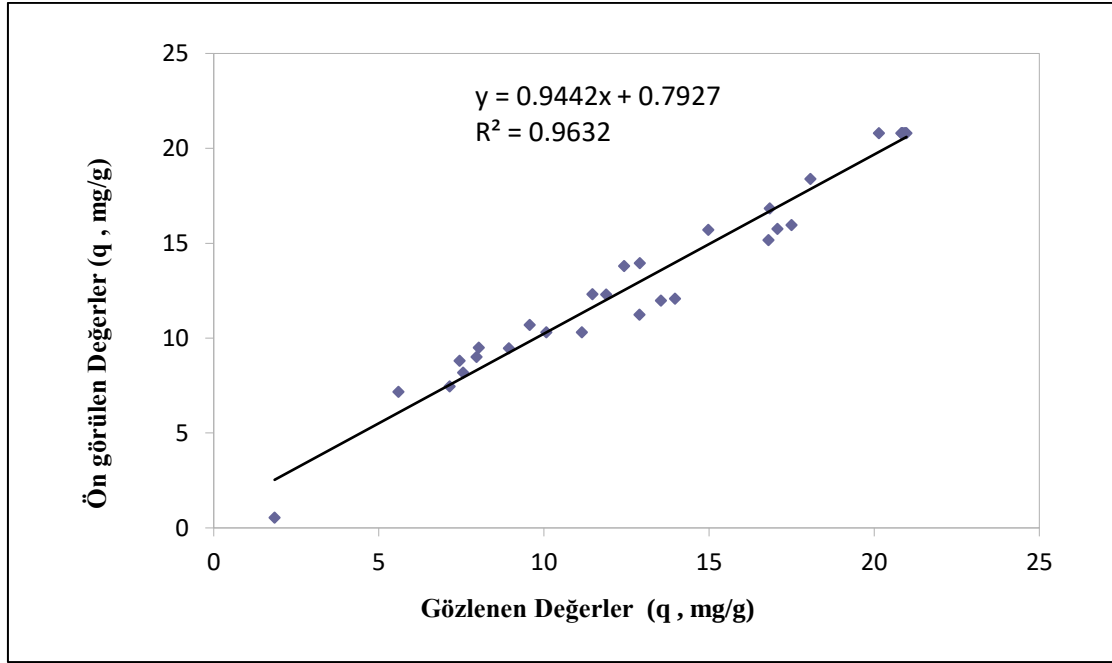
5.8. Deneysel Tasarım

5.8.1. Ham perlit ile yapılan çalışmalar

Cr(III) içeren sentetik sulu çözeltilerden ham perlit kullanarak kesikli yöntem adsorpsiyon metodu ile Cr(III) gideriminin Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişkenin [ortamın pH'ı (X_1), sıcaklık (X_2), Cr(III) derişimi (X_3) ve temas süresi (X_4)] incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(III) alım denemeleri için Çizelge 5.3.'de verilen değişken aralık ve seviyeleri ve Cr(III) adsorpsiyonuna ait bağımsız değişkenlerle yapılan deneysel tasarım sonucundan elde edilen verilerle en küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.6.'da elde edilen deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki uyumun grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Ham perlit kullanılarak Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenli CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler				Cevap Değerleri q (mg/g)		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Deneysel Değerler	Öngörülen Değerler	Artık Değerler
1	1	1	1	1	14,98	15,71	-0,73
2	1	1	1	-1	11,88	12,30	-0,42
3	1	1	-1	1	7,96	9,00	-1,04
4	1	1	-1	-1	7,45	8,80	-1,36
5	1	-1	1	1	12,43	13,80	-1,37
6	1	-1	1	-1	10,08	10,31	-0,23
7	1	-1	-1	1	7,15	7,46	-0,31
8	1	-1	-1	-1	5,60	7,17	-1,57
9	-1	1	1	1	18,07	18,38	-0,31
10	-1	1	1	-1	12,91	13,94	-1,03
11	-1	1	-1	1	9,58	10,69	-1,11
12	-1	1	-1	-1	8,95	9,45	-0,51
13	-1	-1	1	1	16,84	16,83	0,01
14	-1	-1	1	-1	11,47	12,30	-0,84
15	-1	-1	-1	1	8,03	9,49	-1,46
16	-1	-1	-1	-1	7,56	8,17	-0,61
17	2	0	0	0	13,98	12,07	1,90
18	-2	0	0	0	17,07	15,75	1,32
19	0	2	0	0	16,80	15,16	1,64
20	0	-2	0	0	13,55	11,97	1,58
21	0	0	2	0	11,15	10,30	0,85
22	0	0	-2	0	1,84	0,53	1,31
23	0	0	0	2	17,50	15,95	1,55
24	0	0	0	-2	12,90	11,23	1,67
25	0	0	0	0	20,15	20,79	-0,64
26	0	0	0	0	20,95	20,79	0,16
27	0	0	0	0	20,98	20,79	0,19
28	0	0	0	0	20,84	20,79	0,06
29	0	0	0	0	20,86	20,79	0,07
30	0	0	0	0	20,83	20,79	0,04
31	0	0	0	0	20,91	20,79	0,12



Şekil 5.6. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki

Ham perlit adsorbantı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu Çizelge 5.4'e, Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri ise Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Ham perlit adsorbantı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu

	df	SS	MS	Model F	Anlamlılık F
Regresyon	14	842,81	60,20	26,31	$2,16 \times 10^{-8}$
Fark	16	36,62	2,29		
Toplam	30	879,43			

Çoklu R= 0,979, R²= 0,958, Ayarlı R²= 0,922

Uygulanan modelin %95 güven aralığı içerisindeki ANOVA (Analysis of Variance) analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumu irdelenmiştir. Anlamlılık F değerinin 0,05'ten küçük olması (%95 güven aralığında) modelin istatistiksel olarak önemli olduğunun göstergesidir. Modelin Anlamlılık F değeri $2,16 \times 10^{-8}$ (P<0,05) ve Model F değeri 26,31 olduğundan, regresyon istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur. Korelasyon katsayısı (R²) değerinin %95,8 olarak belirlenmesi, gözlenen değerler ile öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.5).

Deneysel tasarım yöntemi ile Cr(III) adsorpsiyon denemelerinden elde edilen, kodlanmış değerler üzerinden gösterilen student t–testi ile elde edilen tam polinomal denklem Eşitlik 5.1’de verilmiştir.

$$y_{tam} = 20,79 - 0,92 X_1 + 0,80 X_2 + 2,71 X_3 + 1,18 X_4 - 1,72 X_1 * X_1 - 1,81 X_2 * X_2 - 3,98 X_3 * X_3 - 1,80 X_4 * X_4 + 0,09 X_1 * X_2 - 0,25 X_1 * X_3 - 0,26 X_1 * X_4 + 0,09 X_2 * X_3 - 0,02 X_2 * X_4 + 0,80 X_3 * X_4 \quad (5.1)$$

t–testi ile elde edilen P değerleri kullanılarak regresyon analizi sonucu belirlenen katsayıların istatistiki olarak anlamlılık derecelerini gösteren polinomal denklem Eşitlik 5.2’de verilmiştir.

$$y_{anlamlı} = 20,79 - 0,92 X_1 + 0,80 X_2 + 2,71 X_3 + 1,18 X_4 - 1,72 X_1 * X_1 - 1,81 X_2 * X_2 - 3,98 X_3 * X_3 - 1,80 X_4 * X_4 + 0,000801 X_3 * X_4 + 0,80 X_3 * X_4 \quad (5.2)$$

Polinomal denklemde bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki anlamlılık dereceleri belirlenen P değerleri kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Yüksek ‘t’ değeri ($t > 2,12$) ve düşük ‘P’ değeri ($P < 0,05$) değişkenlere ait katsayının anlamlılık değerinin artması şeklinde yorumlanmaktadır.

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda (Çizelge 5.5), adsorpsiyon üzerinde ana etkilerden, sıcaklığın, başlangıç Cr(III) derişiminin ve temas süresinin artırıcı yönde, pH’nin ise azaltıcı yönde etki gösteren faktörler olarak önem taşıdıkları görülmektedir. İkili etkileşimlerden sadece başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresi anlamlı olduğu belirlenirken, diğer ikili etkileşimlerin t ve yüksek P değerine bağlı olarak istatistiki açıdan anlamlı bir etki göstermedikleri belirlenmiştir.

Çizelge 5.5. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri
Kesişim	20,79	0,57	36,36	$8,26 \times 10^{-17*}$
X_1	-0,92	0,31	-2,98	$8,88 \times 10^{-3*}$
X_2	0,80	0,31	2,58	$2,01 \times 10^{-2*}$
X_3	2,71	0,31	8,77	$1,65 \times 10^{-7*}$
X_4	1,18	0,31	3,83	$1,49 \times 10^{-3*}$
$X_1 X_1$	-1,72	0,28	-6,08	$1,60 \times 10^{-5*}$

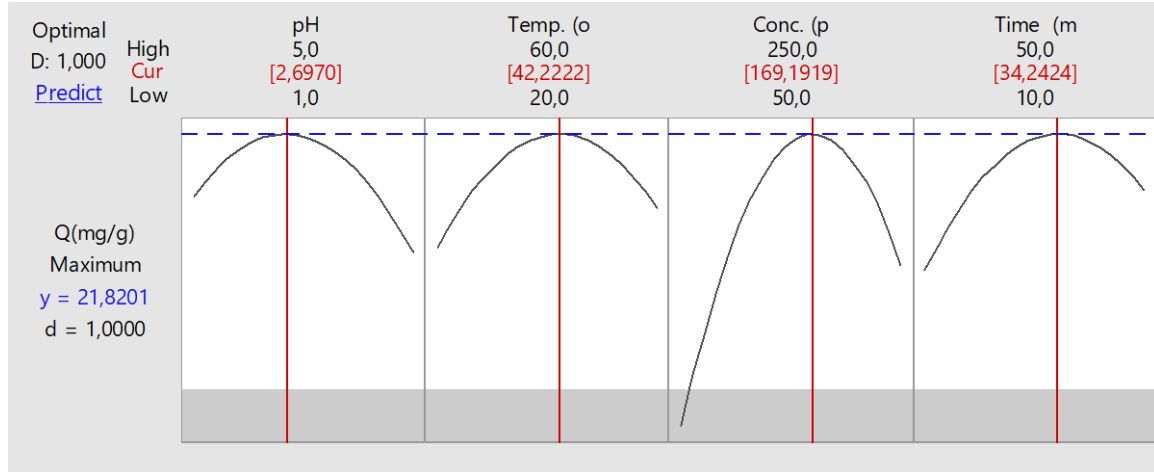
Çizelge 5.5. (devam) Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

X_2X_2	-1,81	0,28	-6,38	$9,07 \times 10^{-6*}$
X_3X_3	-3,98	0,28	-14,05	$2,02 \times 10^{-10*}$
X_4X_4	-1,80	0,28	-6,36	$9,45 \times 10^{-6}$
X_1X_2	0,09	0,38	0,23	$8,18 \times 10^{-1}$
X_1X_3	-0,25	0,38	-0,66	$5,21 \times 10^{-1}$
X_1X_4	-0,26	0,38	-0,68	$5,05 \times 10^{-1}$
X_2X_3	0,09	0,38	0,24	$8,17 \times 10^{-1}$
X_2X_4	-0,02	0,38	-0,06	$9,54 \times 10^{-1}$
X_3X_4	0,80	0,38	2,12	$5,02 \times 10^{-2*}$

X_1 : pH, X_2 : Sıcaklık, X_3 : Başlangıç Cr(VI) derişimi, X_4 : Temas süresi

*: İstatistiki olarak anlamlı

Ham perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun deneysel tasarım yöntemiyle incelendiği çalışmada; Anlamlılık F değeri ve Model F değeri kullanılarak yapılan regresyon analizi ile modelin istatistiki olarak anlamlı olduğu gösterilmiş olmasına rağmen, gram adsorban başına adsorbe edilen Cr(III)'nın mg cinsinden Q değerlerinin optimum koşullarda (pH: 2,70 Sıcaklık: 42,2 °C başlangıç Cr(III) derişimi: 169,2 mg/L ve temas süresi:34,2 dakika) görece düşük (21,82 mg/g) belirlenmiştir.



Şekil 5.7. Ham perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun optimum deneysel koşulları

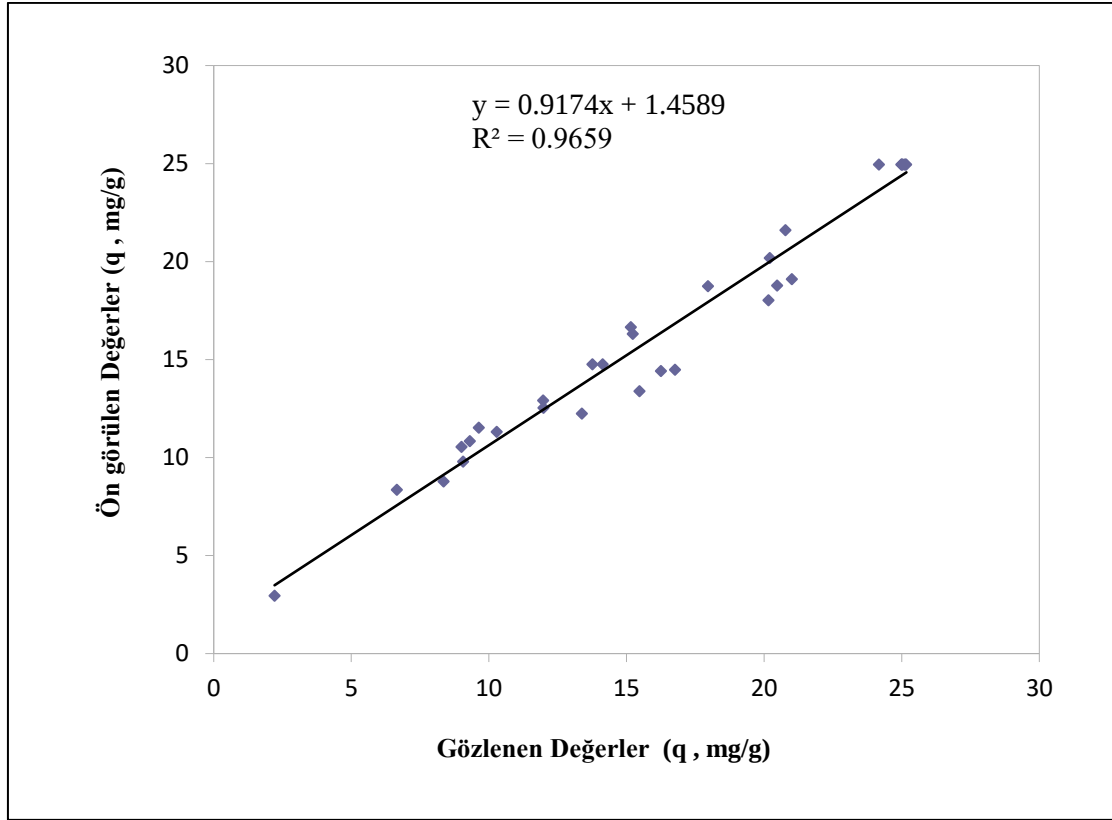
5.8.2. 2 mol/L H₂SO₄ aktivasyonlu perlit ile yapılan çalışmalar

Cr(III) içeren sentetik sulu çözeltilerden 2 mol/L H₂SO₄ ile aktivasyonu yapılan perlit kullanarak kesikli yöntem adsorpsiyon metodu ile Cr(III) gideriminin Merkezi Kompozit

Tasarım (CCD) modeli kullanılarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişkenin [ortamın pH'ı (X_1), sıcaklık (X_2), Cr(III) derişimi (X_3) ve temas süresi (X_4)] incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(III) alım denemeleri için Çizelge 5.6'de verilen değişken aralık ve seviyeleri ve Cr(III) adsorpsiyonuna ait bağımsız değişkenlerle yapılan deneysel tasarım sonucundan elde edilen verilerle en küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.8'de elde edilen deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki uyumun grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.6. H_2SO_4 aktivasyonlu perlit kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler				Cevap Değerleri q (mg/g)		
	X_1	X_2	X_3	X_4	Deneysel Değerler	Öngörülen Değerler	Artık Değerler
1	1	1	1	1	17,97	18,74	-0,77
2	1	1	1	-1	14,14	14,76	-0,62
3	1	1	-1	1	9,31	10,83	-1,52
4	1	1	-1	-1	9,01	10,53	-1,52
5	1	-1	1	1	15,16	16,65	-1,49
6	1	-1	1	-1	11,99	12,54	-0,55
7	1	-1	-1	1	8,36	8,77	-0,41
8	1	-1	-1	-1	6,66	8,35	-1,69
9	-1	1	1	1	20,78	21,60	-0,82
10	-1	1	1	-1	15,23	16,31	-1,08
11	-1	1	-1	1	11,97	12,91	-0,94
12	-1	1	-1	-1	10,29	11,31	-1,01
13	-1	-1	1	1	20,21	20,18	0,03
14	-1	-1	1	-1	13,76	14,75	-0,99
15	-1	-1	-1	1	9,64	11,53	-1,89
16	-1	-1	-1	-1	9,07	9,79	-0,72
17	2	0	0	0	16,77	14,48	2,29
18	-2	0	0	0	20,48	18,77	1,71
19	0	2	0	0	20,16	18,02	2,14
20	0	-2	0	0	16,26	14,41	1,85
21	0	0	2	0	13,38	12,24	1,14
22	0	0	-2	0	2,21	2,94	-0,73
23	0	0	0	2	21,01	19,11	1,90
24	0	0	0	-2	15,48	13,39	2,09
25	0	0	0	0	24,18	24,94	-0,76
26	0	0	0	0	25,14	24,94	0,20
27	0	0	0	0	25,17	24,94	0,23
28	0	0	0	0	25,01	24,94	0,07
29	0	0	0	0	25,03	24,94	0,09
30	0	0	0	0	24,99	24,94	0,05
31	0	0	0	0	25,09	24,94	0,15



Şekil 5.8. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki

2 mol/L H_2SO_4 aktivasyonlu perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu Çizelge 5.7’de, Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri ise Çizelge 5.8’da verilmiştir.

Çizelge 5.7. 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit adsorbanı üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu

	df	SS	MS	Model F	Anlamlılık F
Regresyon	14	1211,70	86,55	25,51	$2,72 \times 10^{-8}$
Fark	16	54,27	3,39		
Toplam	30	1265,98			

Çoklu R= 0,978, $R^2= 0,957$, Ayarlı $R^2= 0,920$

Uygulanan modelin %95 güven aralığı içerisindeki ANOVA (Analysis of Variance) analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumu incelenmiştir. Anlamlılık F değerinin 0,05’ten küçük olması (%95 güven aralığında) modelin istatistiksel olarak önemli olduğunun göstergesidir. Modelin Anlamlılık F değeri $2,72 \times 10^{-8}$ ($P < 0,05$) ve Model F değeri 25,51 olduğundan, regresyon istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur. Korelasyon

katsayısı (R^2) değerinin %95,7 olarak belirlenmesi, gözlenen değerler ile öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.7).

Deneysel tasarım yöntemi ile Cr(III) adsorpsiyon denemelerinden elde edilen, kodlanmış değerler üzerinden gösterilen *student t-testi* ile elde edilen tam polinomal denklem Eşitlik 5.3'te verilmiştir.

$$y_{tam} = 24,94 - 1,07 X_1 + 0,90 X_2 + 3,22 X_3 + 1,43 X_4 - 2,08 X_1 * X_1 - 2,18 X_2 * X_2 - 4,79 X_3 * X_3 - 2,17 X_4 * X_4 + 0,17 X_1 * X_2 - 0,19 X_1 * X_3 - 0,33 X_1 * X_4 + 0,01 X_2 * X_3 - 0,03 X_2 * X_4 + 0,92 X_3 * X_4 \quad (5.3)$$

t-testi ile elde edilen P değerleri kullanılarak regresyon analizi sonucu belirlenen katsayıların istatistiki olarak anlamlılık derecelerini gösteren polinomal denklem Eşitlik 5.4'te verilmiştir.

$$y_{anlamlı} = 24,94 - 1,07 X_1 + 0,90 X_2 + 3,22 X_3 + 1,43 X_4 - 2,08 X_1 * X_1 - 2,18 X_2 * X_2 - 4,79 X_3 * X_3 - 2,17 X_4 * X_4 - 0,33 X_1 * X_4 + 0,92 X_3 * X_4 \quad (5.4)$$

Polinomal denklemde bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki anlamlılık dereceleri belirlenen P değerleri kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Yüksek 't' değeri ($t > 2,12$) ve düşük 'P' değeri ($P < 0,05$) değişkenlere ait katsayının anlamlılık değerinin artması şeklinde yorumlanmaktadır.

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda (Çizelge 5.8), adsorpsiyon üzerinde ana etkilerden, sıcaklığın, başlangıç Cr(III) derişiminin ve temas süresinin artırıcı yönde, pH'nin ise azaltıcı yönde etki gösteren faktörler olarak önem taşıdıkları görülmektedir. İkili etkileşimlerden sadece başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresi anlamlı olduğu belirlenirken, diğer ikili etkileşimlerin t ve yüksek P değerine bağlı olarak istatistiki açıdan anlamlı bir etki göstermedikleri belirlenmiştir.

Çizelge 5.8. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri
Kesişim	24,94	0,70	35,83	$7,34 \times 10^{-17*}$
X ₁	-1,07	0,38	-2,86	$9,00 \times 10^{-3*}$
X ₂	0,90	0,38	2,40	$1,82 \times 10^{-2*}$
X ₃	3,22	0,38	8,56	$1,72 \times 10^{-7*}$
X ₄	1,43	0,38	3,80	$1,49 \times 10^{-3*}$
X ₁ X ₁	-2,08	0,34	-6,04	$1,63 \times 10^{-5*}$
X ₂ X ₂	-2,18	0,34	-6,34	$1,10 \times 10^{-5*}$
X ₃ X ₃	-4,79	0,34	-13,90	$1,76 \times 10^{-10*}$
X ₄ X ₄	-2,17	0,34	-6,31	$7,50 \times 10^{-6*}$
X ₁ X ₂	0,17	0,46	0,36	$8,57 \times 10^{-1}$
X ₁ X ₃	-0,19	0,46	-0,42	$5,22 \times 10^{-1}$
X ₁ X ₄	-0,33	0,46	-0,71	$4,01 \times 10^{-1}$
X ₂ X ₃	0,01	0,46	0,02	$8,57 \times 10^{-1}$
X ₂ X ₄	-0,03	0,46	-0,07	$8,97 \times 10^{-1}$
X ₃ X ₄	0,92	0,46	2,00	$4,52 \times 10^{-2*}$

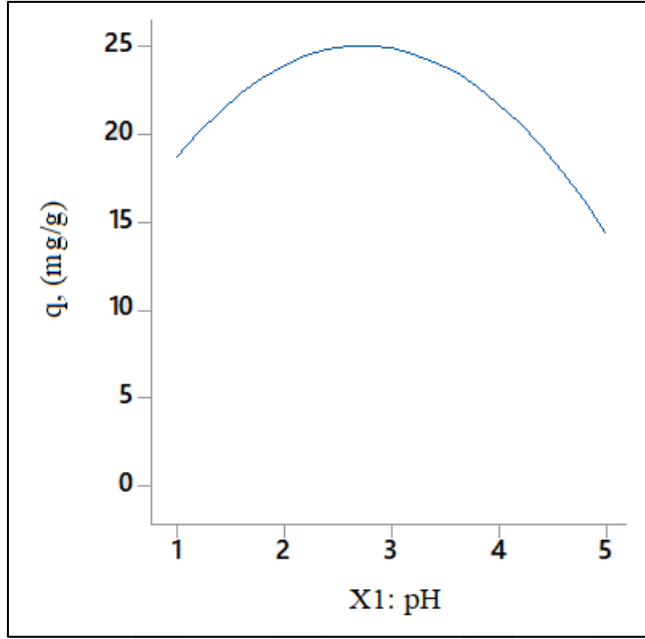
X₁: pH, X₂: Sıcaklık, X₃: Başlangıç Cr(VI) derişimi, X₄: Temas süresi

*: İstatistiki olarak anlamlı

Asit aktivasyonlu perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun deneysel tasarım yöntemiyle incelendiği çalışmada; Anlamlılık F değeri ve Model F değeri kullanılarak yapılan regresyon analizi ile modelin istatistiki olarak anlamlı olduğu gösterilmiştir.

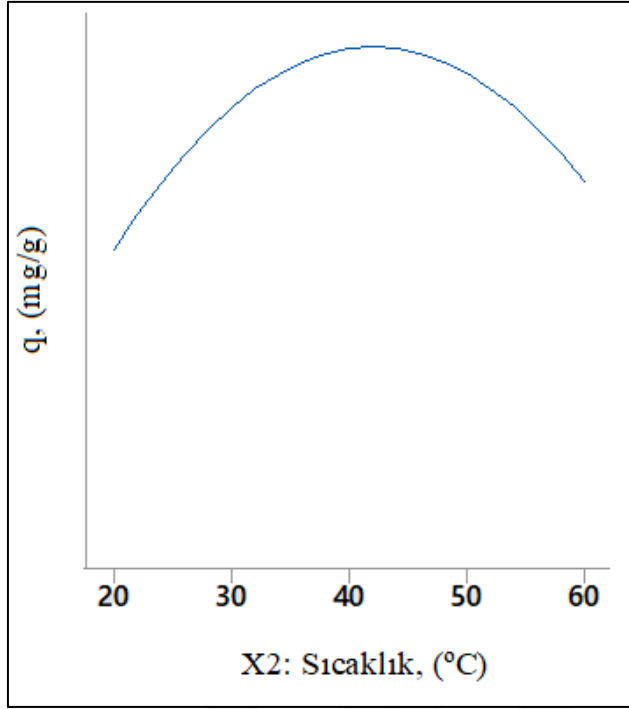
Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin tekli etkileri

pH etkisi: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P=9,00 \times 10^{-3}$, $P<0,05$). pH'ye ait katsayının sıfırdan küçük olması (-1,07) pH'nin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Asit aktivasyonlu perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun pH 1,00–2,75 aralığında arttığı 2,75–5,0 aralığında ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.9). Şekil 5.9'daki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu pH 2,7 koşullarında Q değeri 25,8 mg/g olarak elde edilmiştir.



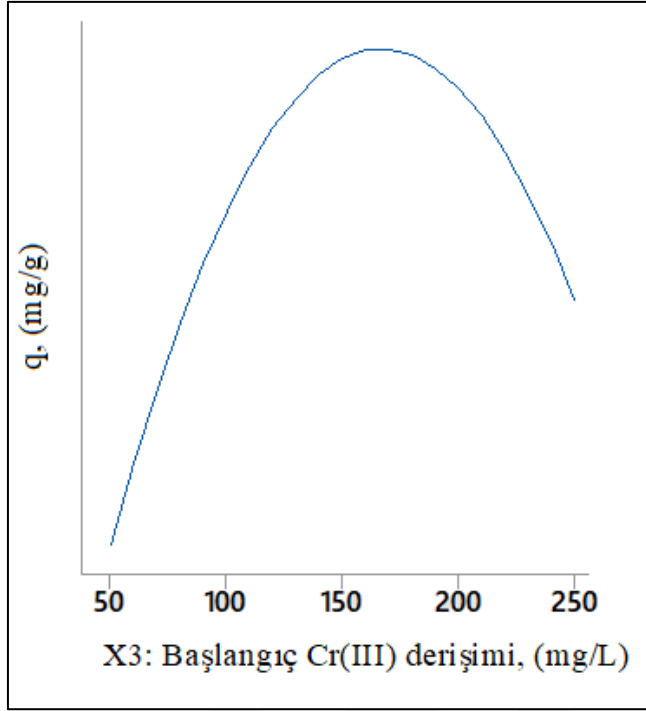
Şekil 5.9. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH etkisi

Sıcaklık etkisi: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi $P = 1,82 \times 10^{-2}$ ($P < 0,05$) olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Sıcaklığa ait katsayının (0,90) sıfırdan büyük olması sıcaklığın adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 5.10'daki grafiğe göre; 20–40°C aralığında Cr(III) adsorpsiyonunda artma görülürken, 40–60°C aralığında azalma görülmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber adsorban yüzeyi üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşmasından dolayı, adsorpsiyon veriminde de artış belirlenmiştir. Şekil 5.10'deki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 42°C koşullarında Q değeri 25,0 mg/g olarak elde edilmiştir.



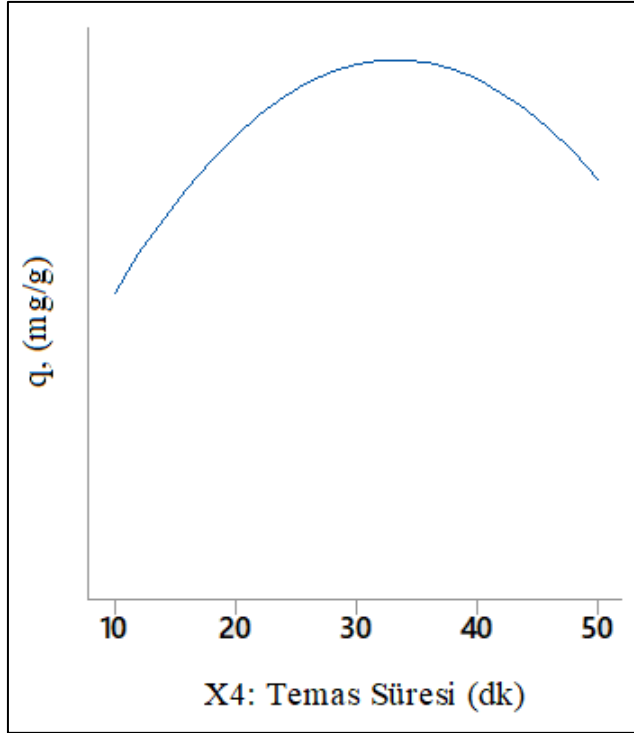
Şekil 5.10. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Başlangıç Cr(III) derişim etkisi: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P= 1,72 \times 10^{-7}$, $P<0,05$). Derişime ait katsayının (3,22) sıfırdan büyük olduğundan konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Cr(III) derişimi bağımsız değişkenine ait katsayının diğer bağımsız değişkenlere göre yüksek olması, 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunda en etkin parametre olduğunu göstermektedir. Şekil 5.11'deki grafiğe göre; 50–170 mg/L aralığında Cr(III) adsorpsiyonunda artma görülürken, 170–250 mg/L aralığında azalma görülmektedir. Şekil 5.11'de artan Cr(III) derişimine bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan miligram biriminden Cr(III) miktarındaki artış gösterilmektedir. En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 167 mg/L Cr(III) derişim koşullarında Q değeri 25,5 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.11. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

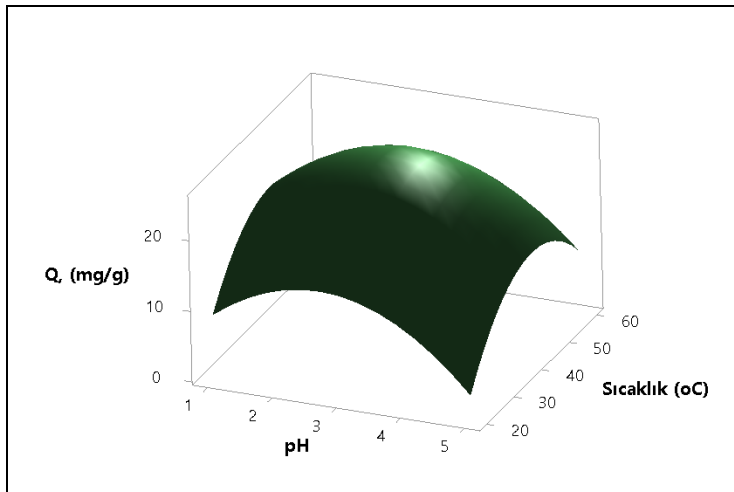
Temas Süresinin etkisi: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P=1,49 \times 10^{-3}$, $P<0,05$). Temas süresine ait katsayının sıfırdan büyük olması (1,43) temas süresinin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun temas süresi 10-34 dakika aralığında arttığı 35–50 dakika aralığında ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.12). Şekil 5.12'deki grafikten en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu temas süresi 33 dakika koşullarında Q değeri 25,2 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.12. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

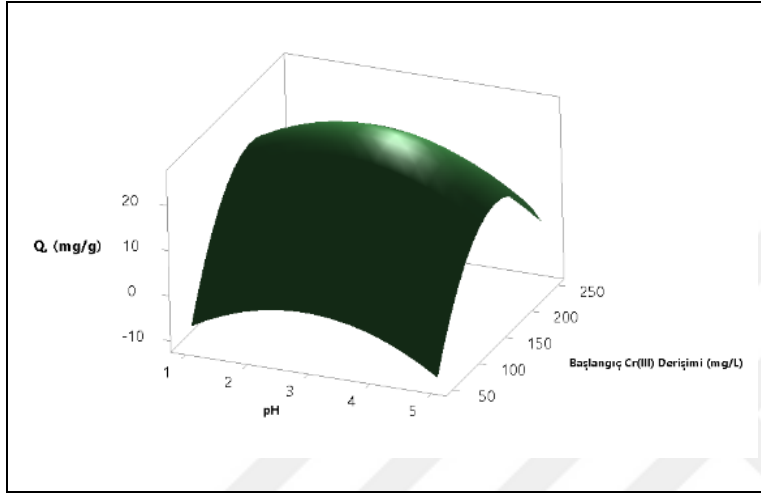
Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin birlikte etkileri:

pH ve sıcaklık: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sı ve sıcaklığın birlikte etkisi (Şekil 5.13) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P = 8,57 \times 10^{-1}$, $P < 0,05$). pH 1–5 ve sıcaklık 20–60 °C aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



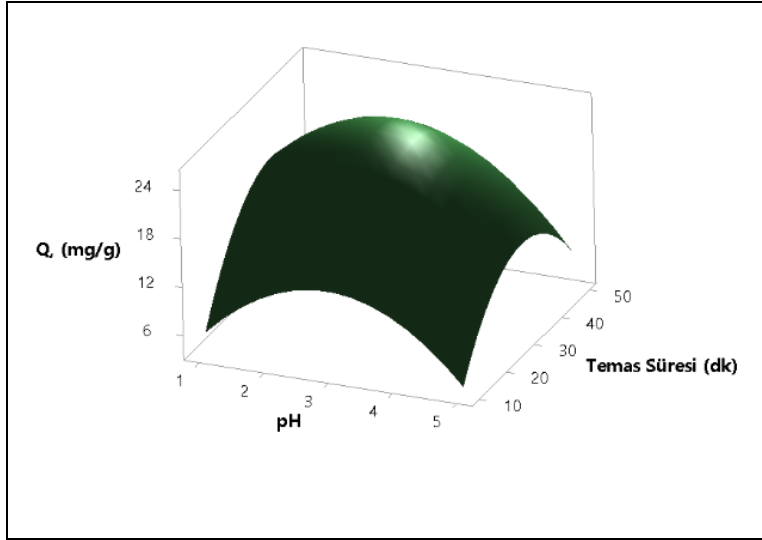
Şekil 5.13. Asit akt. perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sı ve başlangıç Cr(III) derişiminin birlikte etkisi (Şekil 5.14) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P= 5,22 \times 10^{-1}$, $P<0,05$). pH 1–5 ve başlangıç Cr(III) derişimi 50-250 mg/L aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



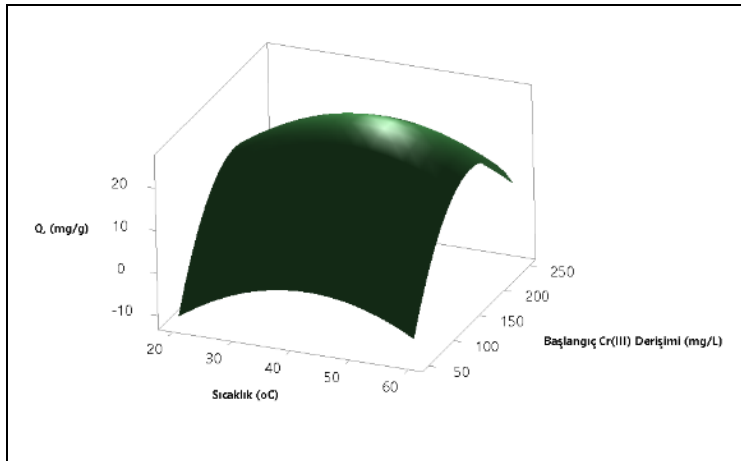
Şekil 5.14. 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve pH'nin etkisi

pH ve temas süresinin etkisi: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sı ve temas süresinin birlikte etkisi (Şekil 5.15) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P= 4,01 \times 10^{-1}$, $P<0,05$). pH 1–5 ve temas süresi 10-50 dakika aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.15. 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve temas süresinin etkisi

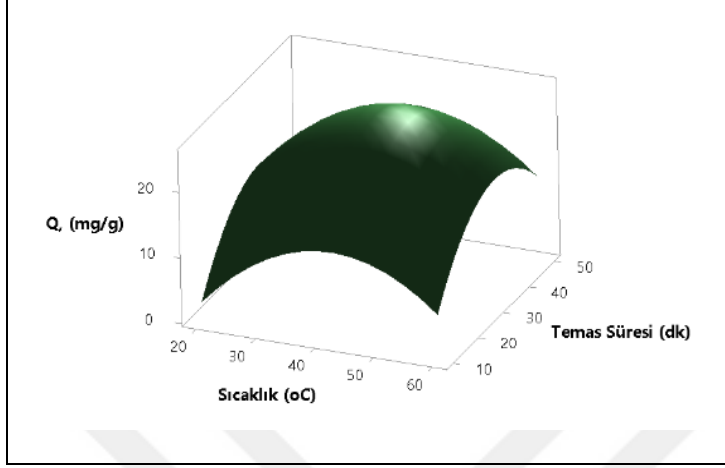
Sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin birlikte etkisi (Şekil 5.16) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P = 8,57 \times 10^{-1}$, $P < 0,05$). Sıcaklık 20–60 ve başlangıç Cr(III) derişimi 50–250 mg/L aralığı içerisindeki değışimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.16. 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

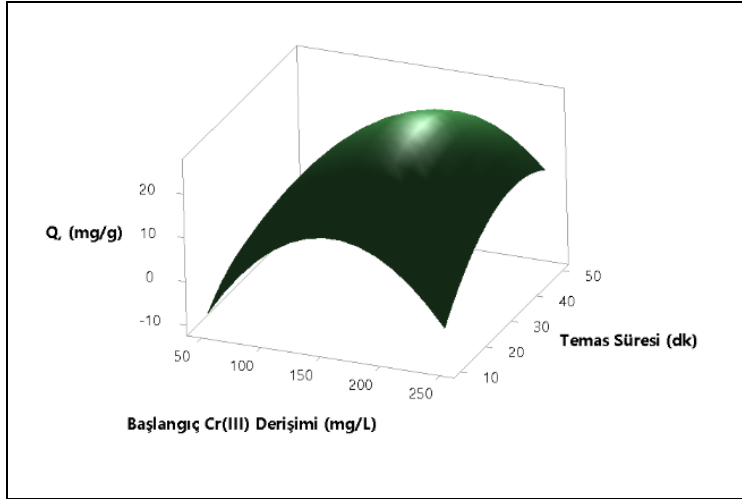
Sıcaklık ve temas süresinin: Regresyon analizi sonucu 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin birlikte etkisi (Şekil 5.17) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P = 8,97 \times 10^{-1}$, $P < 0,05$). Sıcaklık 20–60 °C ve

temas süresi 10–50 dakika aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

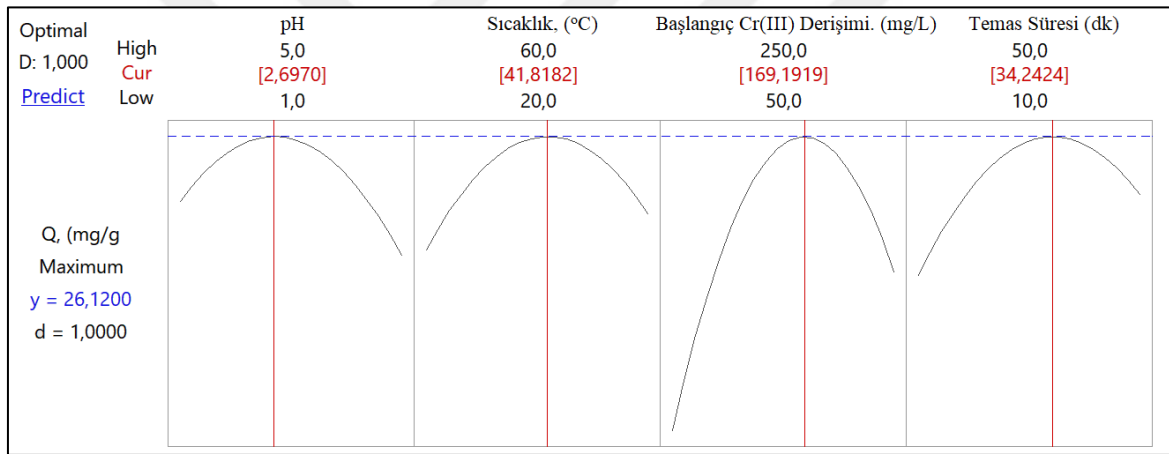


Şekil 5.17. 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin etkisi

Başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin: Regresyon analizi sonucu başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin Cr(III) adsorpsiyonu üzerinde birlikte etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P=4,52 \times 10^{-2}$, $P<0,05$). Başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresine katsayının (0,92) sıfırdan büyük olması, bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine etkisinin pozitif olduğunu ifade etmektedir (Şekil 5.18). Artan başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresi değerlerinde 2 mol/L H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunda artış tespit edilmiştir. Şekil 5.18'deki başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresine bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 169 mg/L başlangıç Cr(III) derişimde ve 34 dakika koşullarında Q değeri 25,8 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.18. 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin etkisi



Şekil 5.19. 2 mol/L H_2SO_4 ile aktive edilmiş perlit üzerine Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre parametrelerin optimum değerleri

Gram adsorban başına adsorbe edilen Cr(III)'nın mg cinsinden Q değerlerinin optimum koşullarda (pH: 2,70 Sıcaklık: 41,8 °C başlangıç Cr(III) derişimi: 169,2 mg/L ve temas süresi: 34,2 dakika) görece düşük (26,12 mg/g) belirlenmiştir (Şekil 5.19).

5.8.3. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 adsorbanının Cr(III) biyosorpsiyon çalışmaları

Cr(III) içeren sentetik sulu çözeltilerden perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 (biyosorbent) kullanılarak kesikli yöntem adsorpsiyon metodu ile Cr(III) gideriminin Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) modeli kullanılarak merkez noktalarda 7 tekrar ile dört farklı bağımsız değişkenin [ortamın pH'ı (X_1), sıcaklık (X_2), Cr(III) derişimi (X_3) ve temas

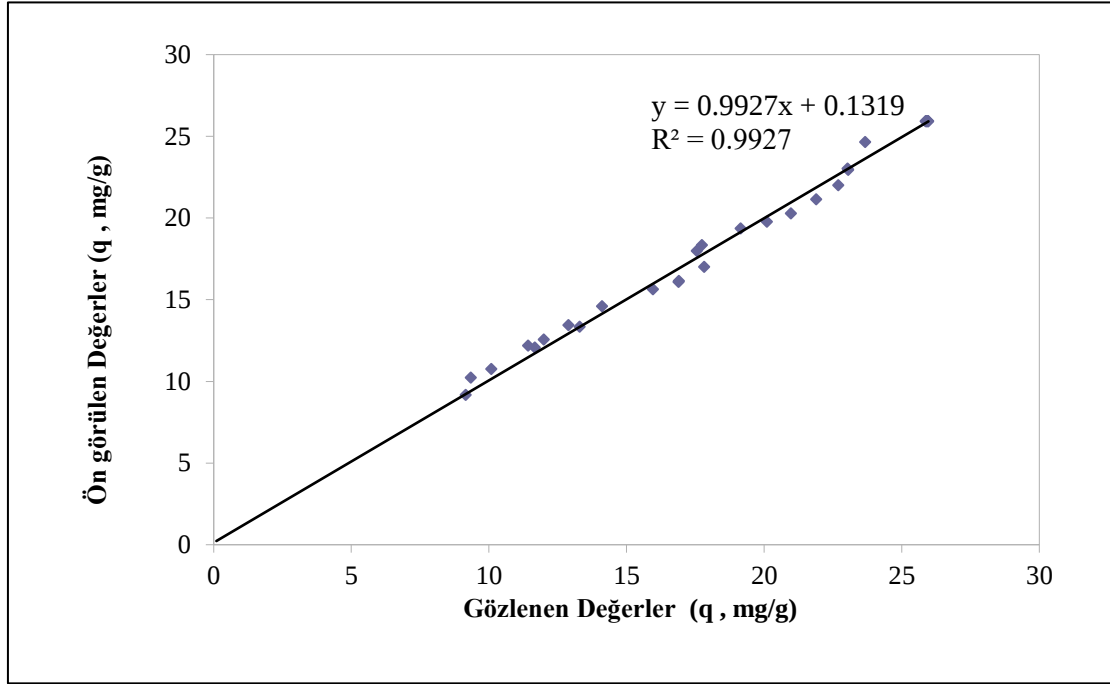
süresi (X_4)] incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cr(III) alım denemeleri için Çizelge 5.9’da verilen değişken aralık ve seviyeleri ve Cr(III) adsorpsiyonuna ait bağımsız değişkenlerle yapılan deneysel tasarım sonucundan elde edilen verilerle en küçük kareler yöntemi kullanılarak regresyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.20’de elde edilen deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki uyumun grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.9. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 (biyosorbent) kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler				Cevap Değerleri q (mg/g)		
	X_1	X_2	X_3	X_4	Deneysel Değerler	Öngörülen Değerler	Artık Değerler
1	1	1	1	1	23,04	23,02	0,02
2	1	1	1	-1	17,56	17,98	-0,42
3	1	1	-1	1	11,67	12,07	-0,40
4	1	1	-1	-1	10,09	10,75	-0,66
5	1	-1	1	1	19,15	19,36	-0,21
6	1	-1	1	-1	14,11	14,60	-0,49
7	1	-1	-1	1	9,35	10,22	-0,88
8	1	-1	-1	-1	9,16	9,17	-0,02
9	-1	1	1	1	23,68	24,64	-0,96
10	-1	1	1	-1	20,11	19,77	0,34
11	-1	1	-1	1	13,30	13,35	-0,05
12	-1	1	-1	-1	11,42	12,19	-0,77
13	-1	-1	1	1	23,06	22,94	0,12
14	-1	-1	1	-1	17,75	18,33	-0,58
15	-1	-1	-1	1	12,89	13,45	-0,56
16	-1	-1	-1	-1	11,99	12,56	-0,56
17	2	0	0	0	16,91	16,14	0,77
18	-2	0	0	0	21,90	21,15	0,75
19	0	2	0	0	20,98	20,28	0,69
20	0	-2	0	0	17,83	17,00	0,83
21	0	0	2	0	15,97	15,63	0,33
22	0	0	-2	0	0,10	-1,09	1,18
23	0	0	0	2	22,70	22,00	0,70
24	0	0	0	-2	16,90	16,08	0,82
25	0	0	0	0	25,88	25,92	-0,04
26	0	0	0	0	25,95	25,92	0,03
27	0	0	0	0	25,87	25,92	-0,05
28	0	0	0	0	25,96	25,92	0,03
29	0	0	0	0	25,92	25,92	0,00

Çizelge 5.9. (devam) Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 (biyosorbent) kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) adsorpsiyonuna ait dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre oluşturulan deney tasarımı

30	0	0	0	0	25,97	25,92	0,05
31	0	0	0	0	25,91	25,92	-0,02



Şekil 5.20. Deneysel sonuçlar ile öngörülen sonuçlar arasındaki ilişki

Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu Çizelge 5.10’de, Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri ise Çizelge 5.11’te verilmiştir.

Çizelge 5.10. Biyosorbent üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon modelinin ANOVA sonuç tablosu

	df	SS	MS	Model F	Anlamlılık F
Regresyon	14	1289,99	92,14	156,21	$2,24 \times 10^{-14}$
Fark	16	9,44	0,59		
Toplam	30	1299,43			

Çoklu R= 0,978, R²= 0,957, Ayarlı R²= 0,920

Uygulanan modelin %95 güven aralığı içerisindeki ANOVA (Analysis of Variance) analizi incelenmiş ve model ile deneysel bulguların uyumu irdelenmiştir. Anlamlılık F değerinin 0,05'ten küçük olması (%95 güven aralığında) modelin istatistiksel olarak önemli olduğunun göstergesidir. Modelin Anlamlılık F değeri $2,24 \times 10^{-14}$ ($P < 0,05$) ve Model F değeri 156,21 olduğundan, regresyon istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur. Korelasyon katsayısı (R^2) değerinin %99,3 olarak belirlenmesi, gözlenen değerler ile öngörülen değerler arasında yüksek bir uyumluluk olduğunu göstermektedir.

Deneysel tasarım yöntemi ile Cr(III) biyosorpsiyon denemelerinden elde edilen, kodlanmış değerler üzerinden gösterilen student t–testi ile elde edilen tam polinomal denklem Eşitlik 5.5’de verilmiştir.

$$y_{tam} = 25,92 - 1,25 X_1 + 0,82 X_2 + 4,18 X_3 + 1,48 X_4 - 1,82 X_1 * X_1 - 1,82 X_2 * X_2 - 4,66 X_3 * X_3 - 1,72 X_4 * X_4 + 0,49 X_1 * X_2 - 0,09 X_1 * X_3 + 0,04 X_1 * X_4 + 0,45 X_2 * X_3 + 0,07 X_2 * X_4 + 0,93 X_3 * X_4 \quad (5.5)$$

t–testi ile elde edilen P değerleri kullanılarak regresyon analizi sonucu belirlenen katsayıların istatistiki olarak anlamlılık derecelerini gösteren polinomal denklem Eşitlik 5.6’de verilmiştir.

$$y_{anlamlı} = 25,92 - 1,25 X_1 + 0,82 X_2 + 4,18 X_3 + 1,48 X_4 - 1,82 X_1 * X_1 - 1,82 X_2 * X_2 - 4,66 X_3 * X_3 - 1,72 X_4 * X_4 + 0,49 X_1 * X_2 + 0,45 X_2 * X_3 + 0,93 X_3 * X_4 \quad (5.6)$$

Polinomal denklemde bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki anlamlılık dereceleri belirlenen P değerleri kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Yüksek ‘t’ değeri ($t > 2,12$) ve düşük ‘P’ değeri ($P < 0,05$) değişkenlere ait katsayının anlamlılık değerinin artması şeklinde yorumlanmaktadır.

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda (Çizelge 5.11), biyosorpsiyon üzerinde ana etkilerden, sıcaklığın, başlangıç Cr(III) derişiminin ve temas süresinin arttırıcı yönde, pH’nin ise azaltıcı yönde etki gösteren faktörler olarak önem taşıdıkları görülmektedir. İkili etkileşimlerden pH ile sıcaklık, sıcaklık ile başlangıç Cr(III) derişimi ve başlangıç Cr(III) derişimi ile temas süresinin anlamlı ve arttırıcı yönde etkileri olduğu

belirlenmiştir. Diğer ikili etkileşimlerin t ve yüksek P değerine bağlı olarak istatistiki açıdan anlamlı bir etki göstermedikleri belirlenmiştir.

Çizelge 5.11. Cr(III) adsorpsiyonunun regresyon analizine ait katsayılar, t ve P değerleri

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri
Kesişim	25,92	0,29	89,30	$5,28 \times 10^{-23*}$
X ₁	-1,25	0,16	-7,99	$5,63 \times 10^{-7*}$
X ₂	0,82	0,16	5,24	$8,09 \times 10^{-5*}$
X ₃	4,18	0,16	26,66	$1,09 \times 10^{-14*}$
X ₄	1,48	0,16	9,45	$5,99 \times 10^{-8*}$
X ₁ X ₁	-1,82	0,14	-12,67	$9,33 \times 10^{-10*}$
X ₂ X ₂	-1,82	0,14	-12,67	$9,28 \times 10^{-10*}$
X ₃ X ₃	-4,66	0,14	-32,46	$4,95 \times 10^{-16*}$
X ₄ X ₄	-1,72	0,14	-11,98	$2,11 \times 10^{-9*}$
X ₁ X ₂	0,49	0,19	2,53	$2,23 \times 10^{-2*}$
X ₁ X ₃	-0,09	0,19	-0,45	$6,57 \times 10^{-1}$
X ₁ X ₄	0,04	0,19	0,21	$8,39 \times 10^{-1}$
X ₂ X ₃	0,45	0,19	2,35	$3,18 \times 10^{-2*}$
X ₂ X ₄	0,07	0,19	0,35	$7,31 \times 10^{-1}$
X ₃ X ₄	0,93	0,19	4,84	$1,83 \times 10^{-4*}$

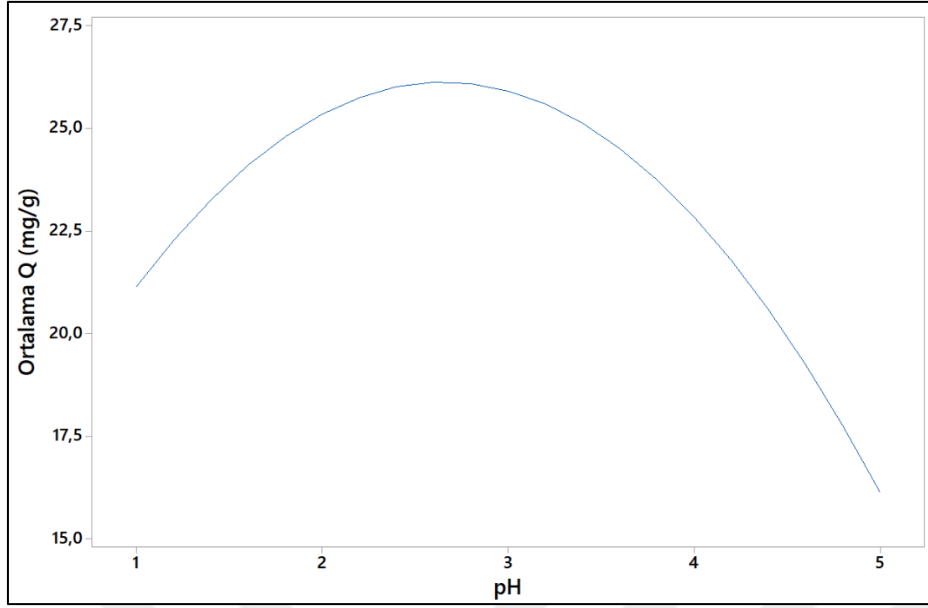
X₁: pH, X₂: Sıcaklık, X₃: Başlangıç Cr(VI) derişimi, X₄: Temas süresi

*: İstatistiki olarak anlamlı

Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun deneysel tasarım yöntemiyle incelendiği çalışmada; Anlamlılık F değeri ve Model F değeri kullanılarak yapılan regresyon analizi ile modelin istatistiki olarak anlamlı olduğu gösterilmiştir.

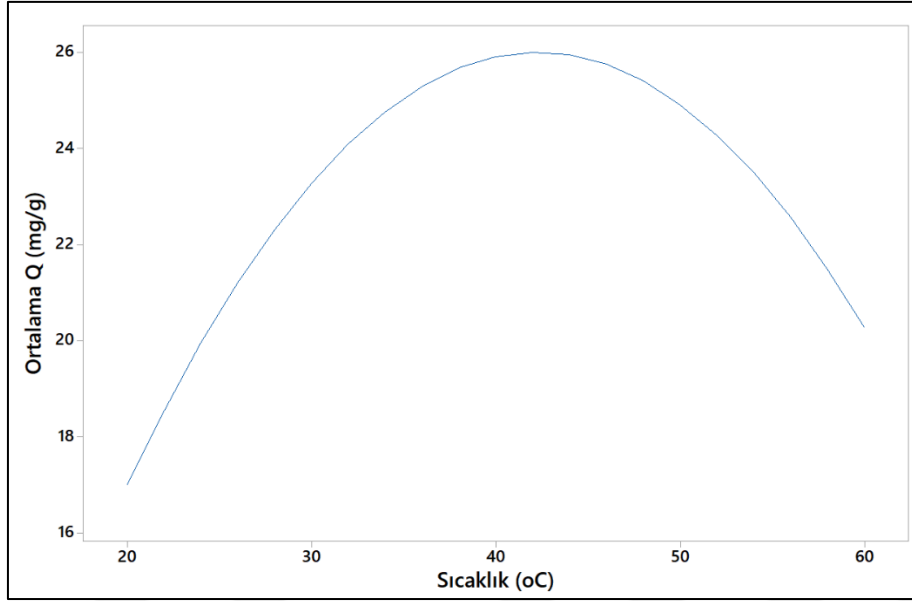
Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin tekli etkileri

pH etkisi: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna çözelti pH'sinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P=5,63 \times 10^{-7}$, $P<0,05$). pH'ye ait katsayının sıfırdan küçük olması (-1,25) pH'nin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun pH 1,00–2,75 aralığında arttığı 2,75–5,0 aralığında ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.21). En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu pH 2,7 koşullarında Q değeri 26,1 mg/g olarak elde edilmiştir.



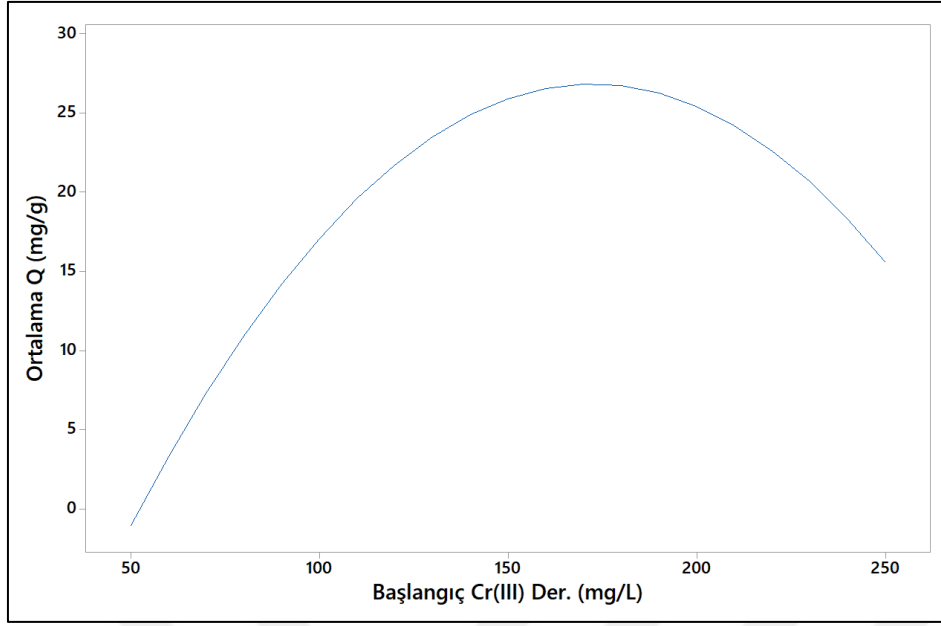
Şekil 5.21. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosorpsiyonuna pH etkisi

Sıcaklık etkisi: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi $P = 8,09 \times 10^{-5}$ ($P < 0,05$) olduğundan istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Sıcaklığa ait katsayının (0,82) sıfırdan büyük olması sıcaklığın adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 5.22'deki grafiğe göre; 20–40°C aralığında Cr(III) adsorpsiyonunda artma görülürken, 40–60°C aralığında düşme görülmektedir. Sıcaklık artışı ile beraber biyosorbent yüzeyi üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşmasından dolayı, biyosorpsiyon veriminde de artış belirlenmiştir. En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 42,6 °C koşullarında Q değeri 27,8 mg/g olarak elde edilmiştir.



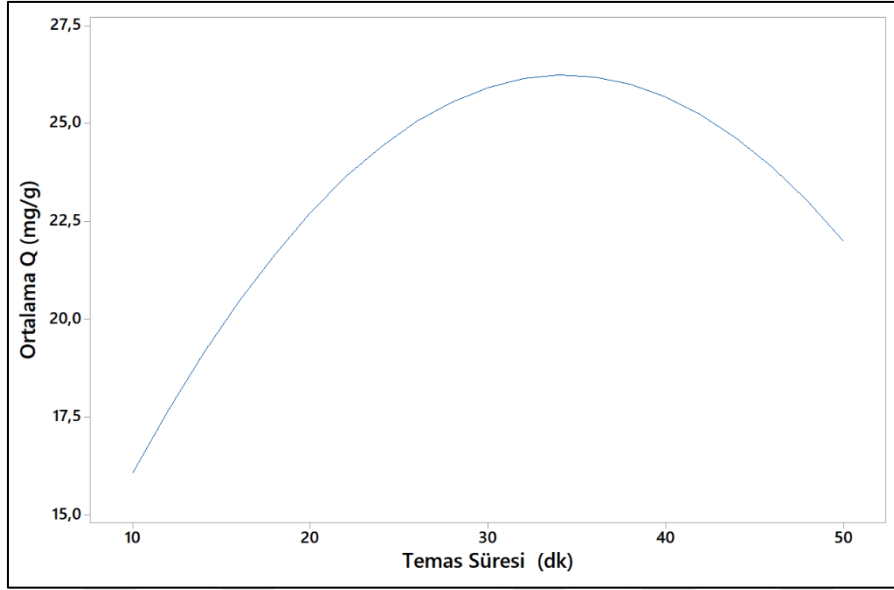
Şekil 5.22. Perlite ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti Cr(III) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Başlangıç Cr(III) derişim etkisi: Regresyon analizi sonucu perlite ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P = 1,09 \times 10^{-14}$, $P < 0,05$). Derişime ait katsayının (4,18) sıfırdan büyük olduğundan konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Cr(III) derişimi bağımsız değişkenine ait katsayının diğer bağımsız değişkenlere göre yüksek olması, perlite ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbent üzerine Cr(III) adsorpsiyonunda en etkin parametre olduğunu göstermektedir. Şekil 5.23'deki grafiğe göre; 50–175 mg/L aralığında Cr(III) adsorpsiyonunda artma görülürken, 175–250 mg/L aralığında düşme görülmektedir. Artan Cr(III) derişimine bağlı olarak gram biyosorbent başına adsorplanan miligram biriminden Cr(III) miktarındaki artış gösterilmektedir. En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 175 mg/L Cr(III) derişim koşullarında Q değeri 27,7 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.23. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti Cr(III) biyosorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

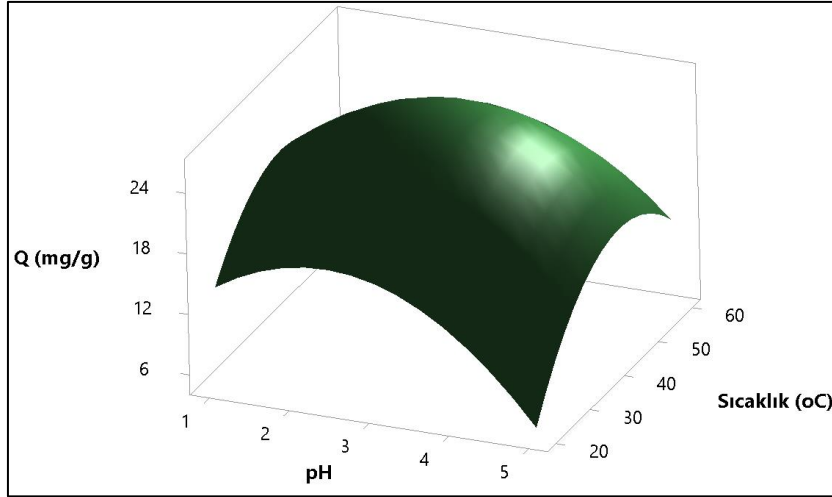
Temas Süresinin etkisi: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P=5,99 \times 10^{-8}$, $P<0,05$). Temas süresine ait katsayının sıfırdan büyük olması (1,48) temas süresinin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun temas süresi 10-35 dakika aralığında arttığı 35–50 dakika aralığında ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.24). En yüksek Cr(III) adsorpsiyonu temas süresi 36 dakika koşullarında Q değeri 27,7 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.24. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

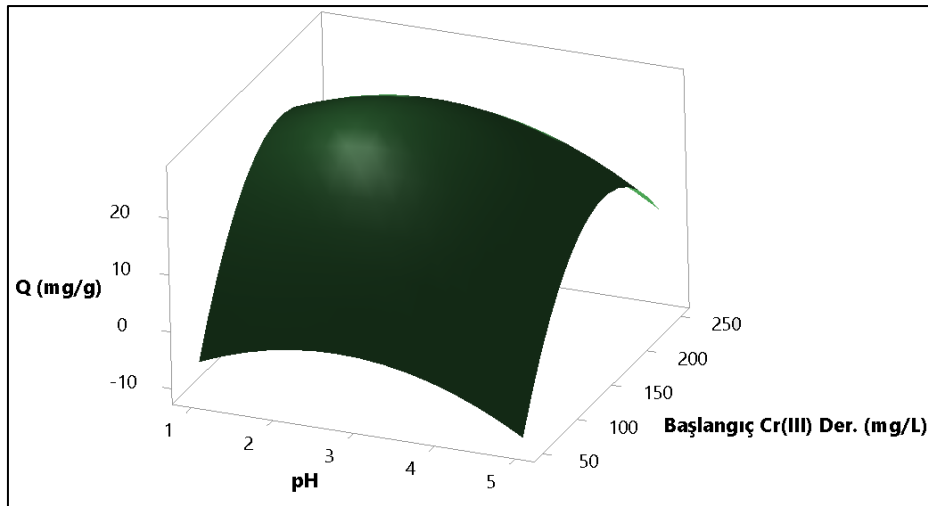
Cr(III) adsorpsiyonuna etki eden anlamlı parametrelerin birlikte etkileri:

pH ve sıcaklık: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine yapılan Cr(III) adsorpsiyonuna, çözelti pH'si ve sıcaklığın birlikte etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P=2,32 \times 10^{-2}$, $P<0,05$). Çözelti pH'si ve sıcaklığın katsayının (0,49) sıfırdan büyük olması, bu ikili etkileşimin biyosorpsiyon üzerine etkisinin pozitif olduğunu ifade etmektedir. Şekil 5.25'deki çözelti pH'si ve sıcaklığa bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) biyosorpsiyonunun pH 2,7 ve sıcaklığın 42,6 °C olduğu koşullarda Q değeri 27,7 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.25. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

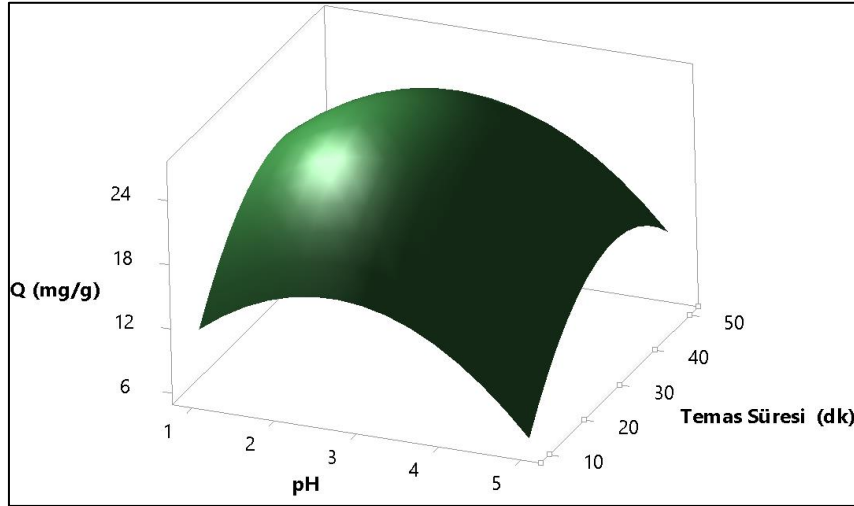
pH ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine yapılan Cr(III) biyosorpsiyonuna, çözelti pH'sı ve başlangıç Cr(III) derişiminin birlikte etkisi (Şekil 5.26) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P = 6,57 \times 10^{-1}$, $P < 0,05$). pH 1–5 ve başlangıç Cr(III) derişimi 50-250 mg/L aralığı içerisindeki değişimlerin, biyosorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.26. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) biyosorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve pH'nin etkisi

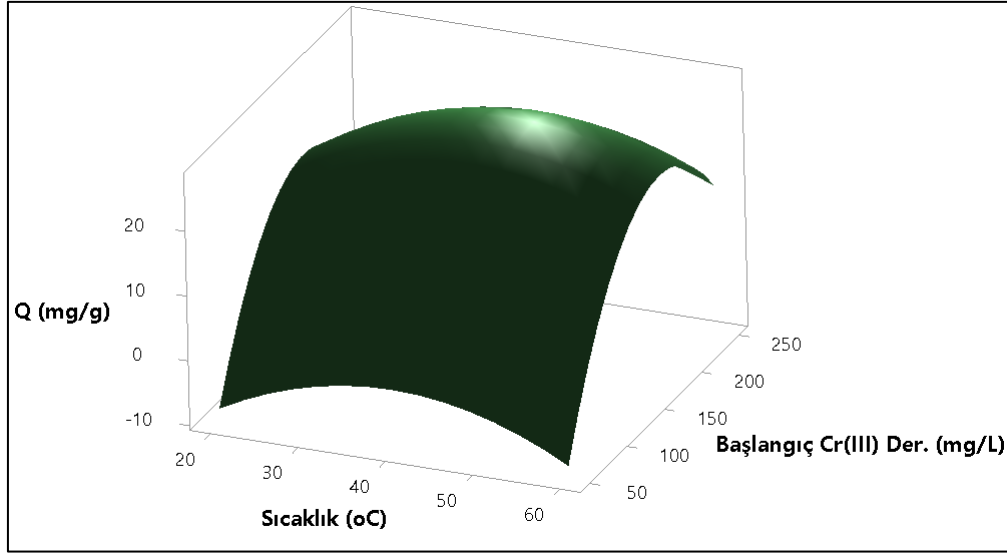
pH ve temas süresinin etkisi: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine yapılan Cr(III) biyosorpsiyonuna çözelti pH'sı ve

temas süresinin birlikte etkisi (Şekil 5.27) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P=8,39 \times 10^{-1}$, $P<0,05$). pH 1–5 ve temas süresi 10-50 dakika aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.



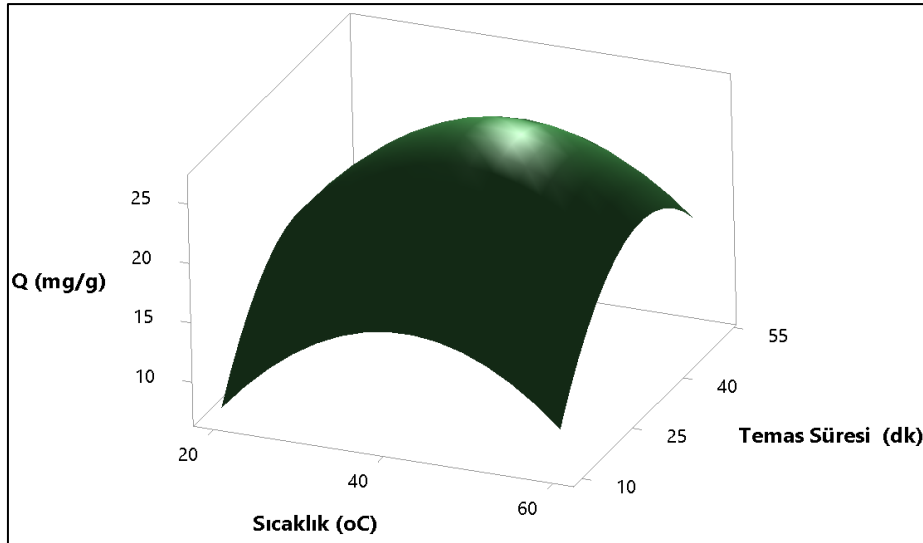
Şekil 5.27. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna pH ve temas süresinin etkisi

Sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişim: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine yapılan Cr(III) adsorpsiyonuna, sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin birlikte etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P=3,18 \times 10^{-2}$, $P<0,05$). Sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin katsayısının (0,45) sıfırdan büyük olması, bu ikili etkileşimin biyosorpsiyon üzerine etkisinin pozitif olduğunu ifade etmektedir. Şekil 5.28'daki sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişimine bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) biyosorpsiyonunun 43 °C ve 173 mg/L başlangıç Cr(III) derişimi koşullarında Q değeri 27,0 mg/g olarak elde edilmiştir.



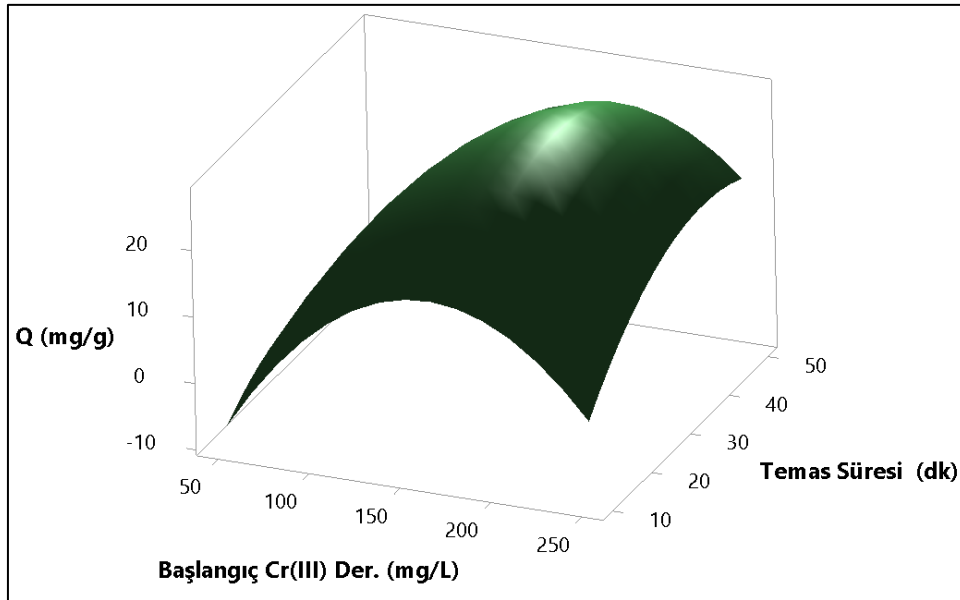
Şekil 5.28. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi

Sıcaklık ve temas süresinin: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin birlikte etkisi (Şekil 5.29) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P = 7,31 \times 10^{-1}$, $P < 0,05$). Sıcaklık 20–60°C ve temas süresi 10–50 dakika aralığı içerisindeki değişimlerin, adsorpsiyona istatistiksel olarak önemli etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 5.29).

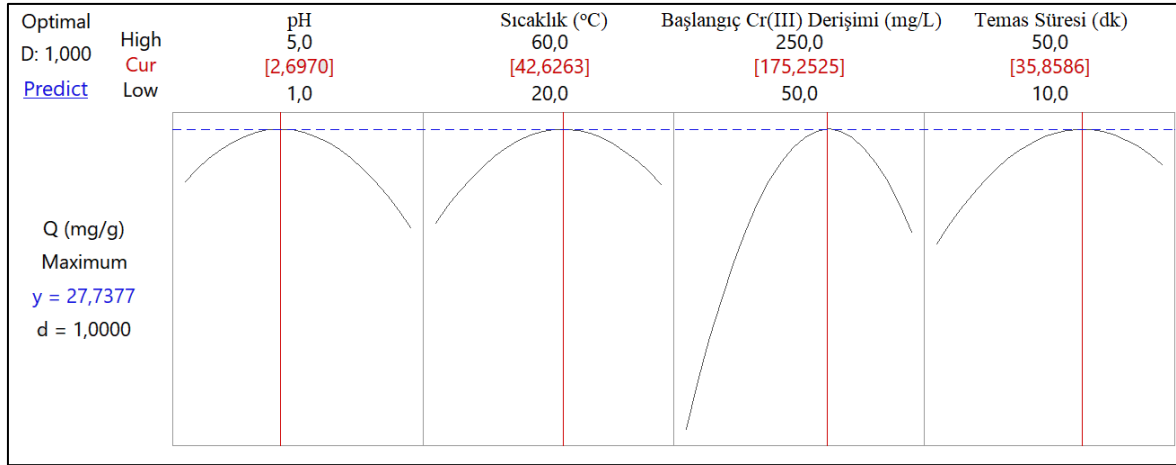


Şekil 5.29. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresinin etkisi

Başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin: Regresyon analizi sonucu perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine yapılan Cr(III) adsorpsiyonuna, başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin birlikte etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P=1,83 \times 10^{-4}$, $P<0,05$). Artan başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresi değerlerinde perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonunda artış tespit edilmiştir. Şekil 5.30'deki başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresine bağlı yüzey grafiğinden, en yüksek Cr(III) adsorpsiyonu 175 mg/L başlangıç Cr(III) derişimde ve 36 dakika koşullarında Q değeri 27,4 mg/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.30. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonuna başlangıç Cr(III) derişimi ve temas süresinin etkisi



Şekil 5.31. Perlit ile immobilize edilen *Pichia kudriavzevii* JD2 biyosorbenti üzerine Cr(III) adsorpsiyonu için dört bağımsız değişkenle CCD modeline göre parametrelerin optimum değerleri

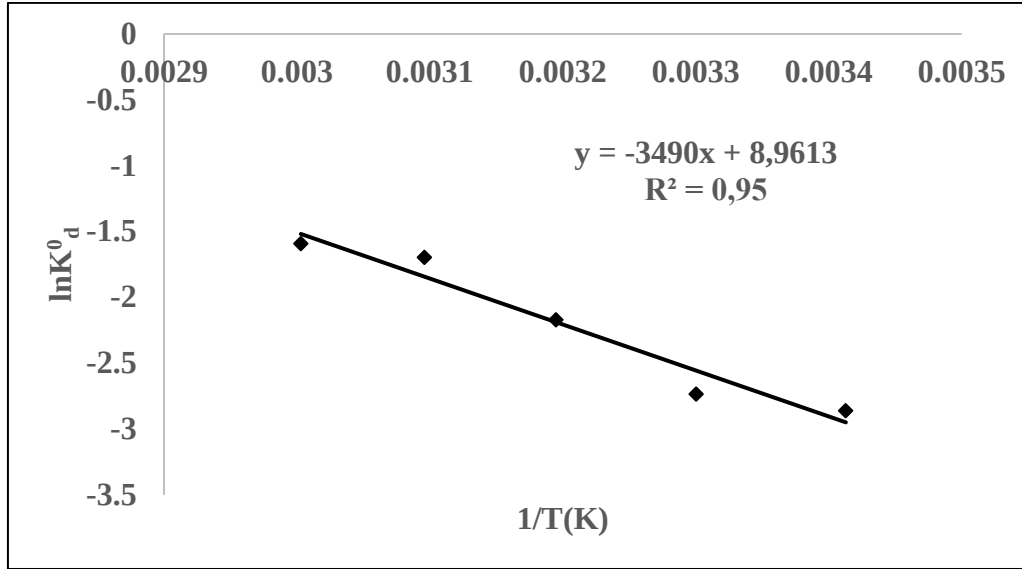
Gram adsorban başına adsorbe edilen Cr(III)'nın mg cinsinden Q değerlerinin optimum koşullarda (pH: 2,70 Sıcaklık: 42,6°C başlangıç Cr(III) derişimi: 175,2 mg/L ve temas süresi:35,5 dakika) görece düşük (27,74 mg/g) belirlenmiştir.

5.9.Adsorban İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermi, çevre fazdaki adsorbat ile sabit bir sıcaklıkta adsorbanın yüzeyine adsorbe edilen adsorbat arasındaki denge ilişkisini tanımlar. Adsorpsiyon izotermelerini anlamak, çözünen maddeler ve adsorbanlar arasındaki etkileşimleri açıklamak ve ayrıca adsorban kullanımını optimize etmek için çok önemlidir. İzoterm verileri çeşitli modeller kullanılarak analiz edilir ve adsorpsiyonu incelemek için en uygun model seçilir. Farklı çiftler benzersiz adsorpsiyon izotermi sergiler. Freundlich ve Langmuir izotermi, malzemenin adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için kullanılan ana yöntemlerdir.

5.10. Termodinamik Veriler

Pichia kudriavzevii JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlit farklı sıcaklıklarda 120 Cr(III) iyonu adsorpsiyonu için su banyosunda çalkalandı. Adsorpsiyonuna ilişkin 1/T (K) ve ln K_d arasında çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.32'de ve hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 5.12' de verilmiştir.



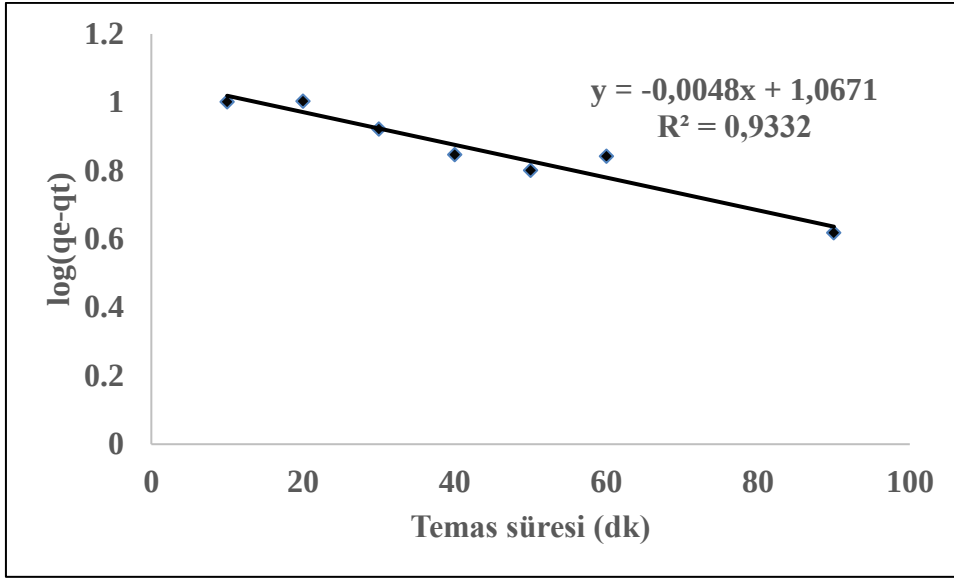
Şekil 5.32. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda 1/T (K) ve ln K_d⁰ değişim grafiği

Çizelge 5.12. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonundaki termodinamik veriler

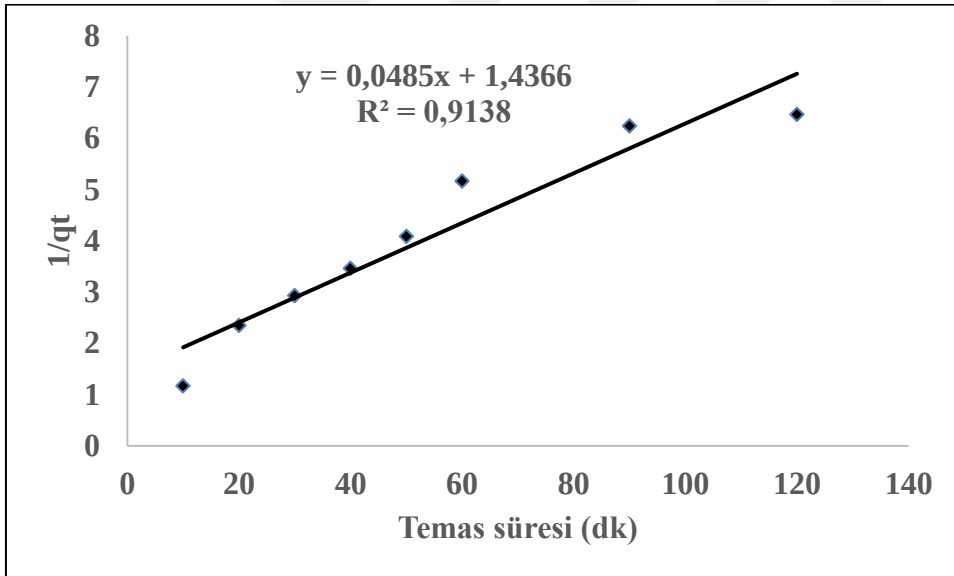
Sıcaklık (K)	K _d ⁰	ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol.K)	E _a (kJ/mol)
293	0,05	+7,2	+29,01	+74,5	-29
303	0,06	+6,4			
313	0,12	+5,6			
323	0,18	+4,9			

5.11. Kinetik Verilerin Analizi

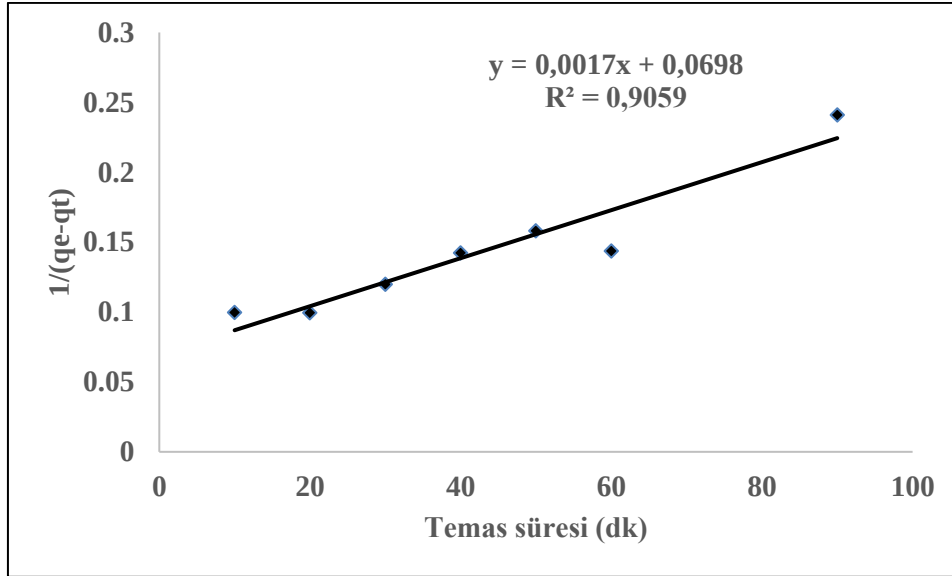
Lagergren pseudo birinci derece, Lagergren pseudo ikinci derece ve ikinci derece kinetik modelleri kullanarak Cr (III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonu çizilen kalibrasyon grafiği Lagergren pseudo birinci derece Şekil 5.33'da, Lagergren pseudo ikinci derece Şekil 5.34'de, ikinci derece Şekil 5.35'de ve hesaplanan kinetik veriler Çizelge 5.13' de verilmiştir.



Şekil 5.33. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H_2SO_4 ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren pseudo birinci derece değişim grafiği



Şekil 5.34. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H_2SO_4 ile asit aktivite edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren pseudo ikinci derece değişim grafiği



Şekil 5.35. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktive edilen perlit üzerine adsorpsiyonunda Lagergren ikinci derece değişim grafiği

Çizelge 5.13. Cr(III)'ün *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktive edilen perlit üzerine adsorpsiyonun Lagergren parametreleri

Sıcaklık	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece			İkinci derece		
	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/min.mg)	R ²	q _e (mg/g)	k (g/min.mg)	R ²
293	3,6	-3,6x10 ⁻⁴	0,91	16,9	1,1x10 ⁻²	0,97	58,1	1,4x10 ⁻²	0,81
303	3,8	-1,7x10 ⁻⁵	0,87	15,7	2,8x10 ⁻²	0,98	17,9	-1,0x10 ⁻⁴	0,89
313	2,9	-4,0x10 ⁻⁵	0,93	20,9	1,8x10 ⁻³	0,91	14,3	1,7x10 ⁻³	0,91
323	3,6	-3,5x10 ⁻⁵	0,83	27,7	1,0x10 ⁻³	0,99	19,8	7,0x10 ⁻⁴	0,82
333	4,1	-6,5x10 ⁻⁵	0,91	24,8	1,6x10 ⁻³	0,91	33,2	1,4x10 ⁻³	0,92

5.12. Model Çözeltilerdeki Gözlenebilme ve Tayin Sınırı (LOD ve LOQ)

Gözlenebilme sınırını belirlemek için Cr(III) iyonu içermeyen veya 0,1 mg/L Cr(III) içeren 50'şer mL'lik çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktive edilen perlit üzerinen en uygun şartlarda pH 4 ve akış hızı 3 mL/min ayarlanıp kolonlardan geçirildi. Cr(III) iyonu tutunan adsorbannan belirlenen en uygun geri alma çözeltisi 2 mol/L HNO₃ 50 mL kullanarak geri alındı. Geri alma çözeltisi 30 kez okuma yapıldı ve elde edilen absorbans değerlerin

standart sapması hesaplandı. Cr(III) için gözlenebilme sınırı hesaplanırken elde edilen zenginleştirme katsayısına bölünmüştür.

Cr(III) iyonu için gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırı (LOQ), çizelge 5.14’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.14. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlite tutturulmuş Cr(III) iyonu için gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Element	Gözlenebilme sınırı, µg/L	Tayin sınırı, µg/L
Cr (III)	4,8	15,8

5.13. Çeşitli Su Örneklerinde Cr(III) Tayini

Geliştirilen yöntem ile Ankara çeşme suyunda, mineral su 1 ve mineral su 2’ de Cr(III) tayini yapıldı.

Ankara çeşme suyu örneği laboratuvar çeşmesinden, mineral su 1 – Ceysu mineral suyunan ve mineral su 2 – Pursu mineral suyunan alındı. Cr(III) tayini için belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yapıldı ve Cr(III) iyonu tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 5.15’te verilmiştir.

Çizelge 5.15. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H₂SO₄ ile asit aktivite edilen perlit tutturulmuş çeşitli su örneklerinde Cr (III) iyonu tayini

Su örnekleri	Element	Eklenen mg/L	Bulunan	Bağlı hata %
Çeşme su	Cr(III)	-	ND	-
		0,40	0,38 ± 0,01	-5,0
		0,80	0,76 ± 0,06	-5,0
Mineral su 1		-	ND	-
		0,40	0,43 ± 0,01	7,5
		0,80	0,83 ± 0,02	3,8
Mineral su 2		-	ND	-
		0,40	0,42± 0,04	5,0
		0,80	0,86 ± 0,02	7,5

5.14. Standart Referans Maddelerde Cr(III) Tayini

Yöntem doğruluğunu araştırmak için standart referans atık su örneğinde Cr(III) tayini yapıldı. Bunun için, standart referans atık su (SPS-WW1 Batch 109) kullanıldı. Standart referans örneği en uygun koşullarda pH 4 ve geri kazanım çözeltisi 2 mol/L HNO₃ ile kolondaki biyoadsorbannan geçirildi. Çizelge 5.16’ da elde edilen sonuç gösterilmiştir.

Çizelge 5.16. Standard referans atık suyundaki Cr(III) tayini

Element	Derişim (mg/L)		Bağlı hata, %
	Verilen değer	Bulunan değer	
Cr(III)	0,500	0,457 ± 0,006	-8,6
Atık su çözeltisindeki elementler mg/L: Al: 2, As: 0,1, Cd: 0,02, Co: 0,06, Cr: 0,2. Cu: 0,4, Fe: 1, Mn: 0,4, Ni: 1, P: 1, Pb: 0,1, V: 0,1, Zn: 0,6.			

5.15. Yüzey Alanı Analizi

Ham ve farklı derişimdeki asitler ile muamele edilen perlit, azot adsorpsiyon izoterminden yararlanarak elde edilen, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı sonuçları Çizelge 5.17’de verilmiştir.

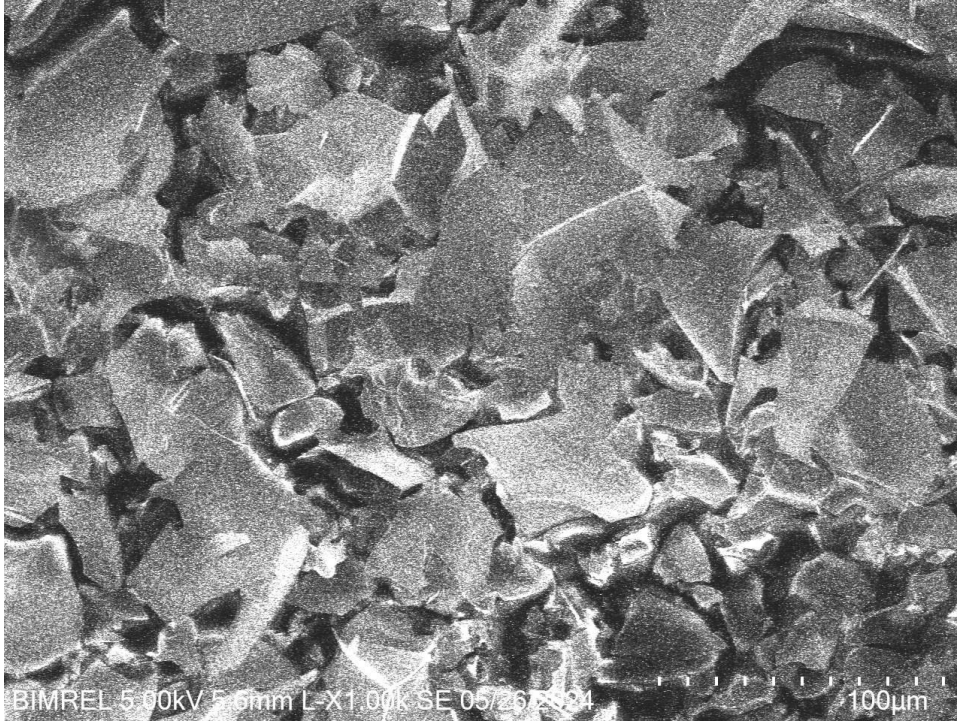
Çizelge 5.17. Ham ve farklı asitler ile muamele edilen perlit yüzey alanı

Analiz	Ham	1 mol/L H ₂ SO ₄	2 mol/L H ₂ SO ₄	1 mol/L CH ₃ COOH	2 mol/L CH ₃ COOH
Tek noktada YA (m ² /g)	7,99	8,84	11,99	7,49	8,89

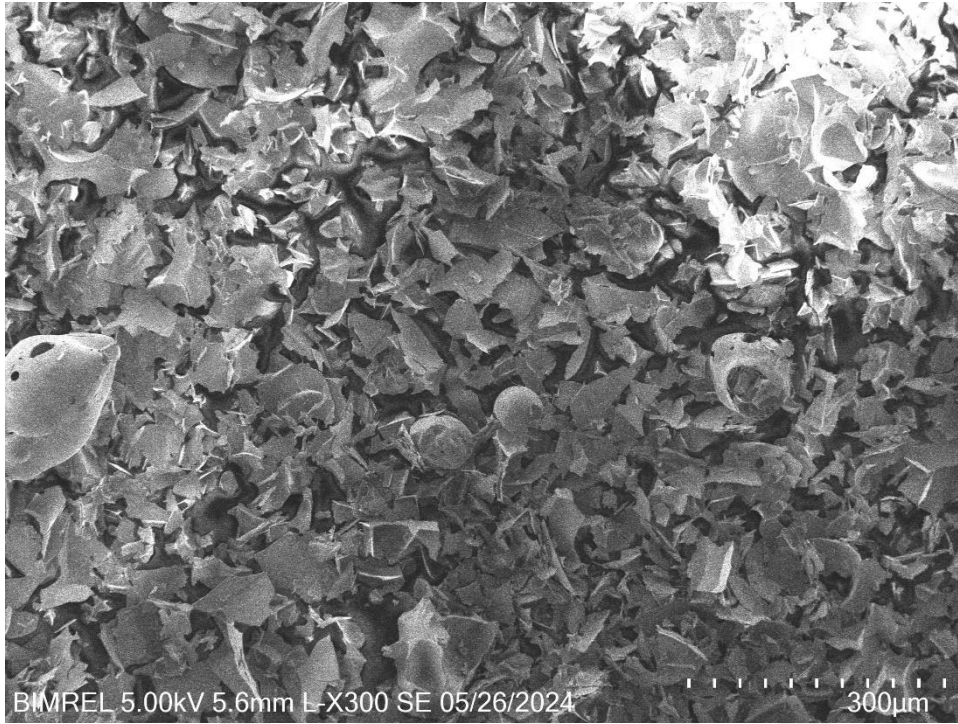
Ham perlitin tek noktada yüzey alanı 7,99 m²/g olarak belirlenmiştir. Perlitin H₂SO₄ ve CH₃COOH asitleri ile muamelesi sonucunda Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ iyonların geride bırakmıştır ve özgül yüzey alanının da artmasına yol açmıştır. 2 mol/L H₂SO₄ ile muamele edilen perlit yüzey alanının ham perlite göre yaklaşık iki kat artış göstererek (11,99 m²/g) en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir.

5.16. Ham, Asit Aktivasyonu Sonrası ve *Pichia kudriavzevii* JD2 Bioması ile İmmobilize Edilmiş Asit ile Muamele Edilmiş Perlit Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

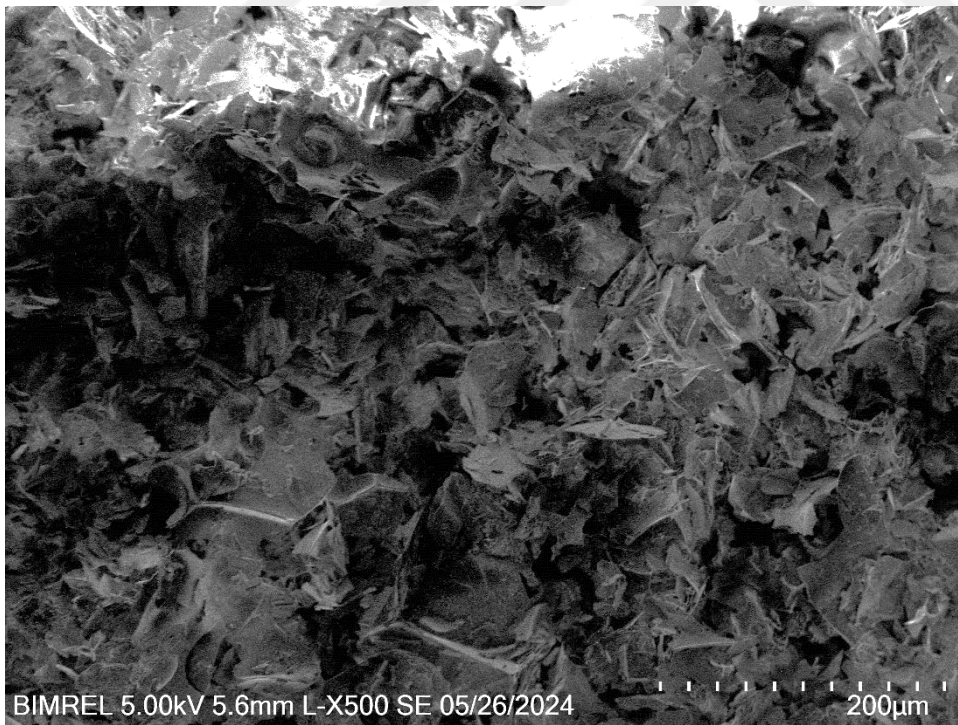
Ham, Asit Aktivasyonu sonrası ve *Pichia kudriavzevii* JD2 bioması ile immobilize edilmiş asit ile muamele edilmiş perlitin temel karakteristik yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan taramalı elektron mikrokobi çalışması görüntülerde, asit ile muamele edilmiş ve *Pichia kudriavzevii* JD2 bioması ile immobilize edilmiş örneklerdeki por yapıları açık şekil gözlenmiştir. Taramalı elektron mikrokobi çalışması görüntülere göre asit ile aktivasyon yapılmış ve *Pichia kudriavzevii* JD2 bioması ile immobilize edilmiş perlit örneklerinin gözenekliliği ve verimliliği ham perlit görüntüsüne göre artmış.



Resim 5.1. Ham perlit SEM görüntüsü



Resim 5.2. 2 mol/L H₂SO₄ ile aktivasyonu yapılmış perlit SEM görüntüsü



Resim 5.3. *Pichia kudriavzevii* JD2 bioması ile immobilize edilmiş asit ile muamele perlitin SEM görüntüsü



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, metal analizlerinde çözelti haline gelebildiği durumlarda olarak kullanılan analiz yöntemidir. Alevli AAS düşük derişimlerin tayini için genellikle zenginleştirme yöntemi kullanılır. Çalışmada kullanılan perlitin yüzey alanı ve kimyasal aktivitesini arttırmak amacıyla uygulanan asit aktivasyon işlemi ile yüzey alanında 2 katık bir artış tespit edilmiştir. Kristal yapının tabakaları arasında bulunan katyonların asit aktivasyon ile uzaklaştırılması, karakterizasyon analizi ile aydınlatılmış. Perlit yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve ucuz olduğundan atık sularda Cr(III) gideriminde alternatif yeni adsorban olarak kullanılabilir.

Canlı olmayan biyomateryaller ortamdan metal iyonlarının biriktirilmesinde kullanılabilir. Bağ ve arkadaşları çeşitli numunelerde Ni, Cu, Zn, Fe ve Cd'nin sepiyolit üzerinde immobilize edilmiş maya, bakteri ve mantarlarla zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinin araştırmışlardır [72]. Ohta ve diğerleri bakır için mayayla yeni bir zenginleştirme yöntemin sunmuştır [73].

Goksungur ve arkadaşları atık bira mayası atık sudaki ağır metallerin giderilmesi için biyomasa zenginleştirme yöntemin araştırmışlardır. Atık maya, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metalleri adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [74].

Bu çalışmada zenginleştirme yöntemi olarak katı faz özütlemesi ve adsorpsiyon tekniği uygulanmıştır. Katı adsorban olarak *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen 2 mol/L H_2SO_4 ile asit aktivite edilen perlit kullanılmıştır. Çalışmada Cr(III) iyonun ve yanında alkali metaller ile toprak alkali metallerin zenginleştirme şartları incelenmiştir. Yöntemin kesinliği standard referans maddeler (CRM) kullanarak yöntemin doğruluğu belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşitli su örnekleri: çeşme suyu ve mineral sularındaki Cr (III) iyonu analizleri yapılmıştır.

Adsorpsiyon denemeleri

Adsorpsiyon denemelerinde Deneysel Tasarım Metodu, belirli sayıda gerçekleştirilen denemeler ile incelenen tüm noktalar hakkında bilgisin sağlamıştır.

Katı faz özütleme denemeleri

Cr(III) iyonun geri kazanma verimine pH'nın, adsorban miktarının, geri alma çözeltisinin hacmi ve cinsi, örnek çözeltisinin akış hızı ve hacminin etkisi araştırıldı.

Örnek çözeltisinin pH'ı Cr(III) geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.7'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlitin geri kazanma veriminin sağlandığı pH değeri Cr(III) için 4'dir.

Pichia kudriavzevii JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlitin miktarının geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.5'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda Cr(III) için 200 mg maya üzerine immobilize edilmiş 1 g perlit katı fazın uygun olduğu belirlenmiştir. Katı faz miktarı yükseldikçe zenginleştirme ve kolonan çözelti geçirme hızı azalmaktadır.

Geri alma çözeltisi en yüksek geri kazanma verimine sağlandığı pH'a ayarlanıp, 120 g adsorban içeren kolonlardan geçirildi ve geri kazanma veriminin güven aralığı % 95 olarak belirlenip, kolonlarda tutulan Cr(III) iyonun geri almak için kullanılan geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre geri alma çözeltisi *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit'e zenginleştirilen Cr(III) iyonu için 10 mL 2 mol/L HNO₃ olarak en uygun çözelti % 95 güven aralığında %100,1±0,3 olarak bulunmuştur.

Çözelti akış hızı elementlerin adsorban üzerine zenginleştirmeye etkileyen en önemli etkenlerden birisi. Bu çalışmada çözelti akış hızı 1-6 mL/min hız aralığında incelendi. Çözelti akış hızı peristaltik pompa ile ayarlandı. Elde edilen sonuçlar, *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit'e zenginleştirme verimine akış hızının etkisi Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit için en uygun akış hızı 1 mL/min olarak belirlendi.

Örnek çözeltisinin derişiminin geri kazanma verimine etkisi, Cr(III) miktarı sabit olan farklı hacimlerdeki örnek çözeltielerin en uygun şartlarda zenginleştirilmesi incelendi. *Pichia kudriavzevii* JD2 mayası üzerine immobilize edilen perlit'e 0,04 mg/L, 0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,4 mg/L derişimlerde zenginleştirme yaparak geri kazanma verimi araştırıldı.

Sonuç olarak Cr(III) derişiminin geri kazanma verimine etki etmediği Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

pH, adsorban miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, Cr(III) derişimi önce belirlenen optimum şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4’de verilmiştir ve Cr(III) iyonu için kolon kullanım sayısının oldukça iyi geri kazanma verimin göstermektedir.

Elementlerin Cr(III) iyonun geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. 0,4 mg/L Cr (III) iyon derişim içeren çözeltiye girişim yapabilecek iyonların farklı miktarları katılarak 25 mL’ye tamamlandı. Çözeltiler en uygun şartlarda (pH 4, akış hızı 1 mL/min ve geri kazanma çözeltisi 2 mol/L 10 mL HNO₃) kolonlardan geçirildi. Geri alınan çözeltideki zenginleştirilen Cr (III) iyonun AAS ile tayin edildi. Cr (III) iyonun geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 5.2’de verirmiştir.

Çalışmada geliştirilen optimum şartlarda Cr(III) iyonu için gözlenebilme sınırı (LOD) 4,8 µg/L ve tayin sınırı (LOQ) 15,8 µg/L analitik değişkenler belirlendi.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi laboratuvar çeşme suyu, çeşitli mineral sularına Cr(III) iyonu katılarak analiz yapıldı ve geri kazanma verimi incelendi. Yöntemin kesinliği standard referans maddeler (CRM) kullanarak yöntemin doğruluğu belirlendi. Geri kazanma verimindeki standart sapması %10’dan küçüktür. Yöntem çeşitli su örnekleri: çeşme su ve mineral suları Cr(III) tayinine uygulandı.

6.1. Genel Değerlendirme

Tez kapsamında immobilize edilen yeni adsorban diğer adsorbanlara göre avantajları aşağıda verilmiştir:

1. Laboratuvarda edilebilir.
2. Adsorpsiyon verimi yüksektir.
3. Ucuz ve atık kimyasal madde miktarı az.
4. Adsorbanı tekrar kullanılabilir. Kullanım sayısı oldukça yüksektir.
5. Cr(III) iyonu için gözlenebilme sınırı (LOD) 4,8 µg/L ve tayin sınırı (LOQ) 15,8 µg/L analitik değişkenler belirlendi

6. Yöntemin doğruluğu yüksek olup, kimya açısından kabul edilebilir (bağlı hata $< \% 10$)
7. Yöntemin kesinliği yüksek olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir bağlı standart sapma $< \% 5$).



KAYNAKLAR

1. Shyam Sunder, G. S., Adhikari, S., Rohanifar, A., Poudel, A., and Kirchhoff, J. R. (2020). Evolution of environmentally friendly strategies for metal extraction. *Separations*, 7(1), 4.
2. Ahmad, A., Bhat, A. H., and Buang, A. (2018). Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1361-1375.
3. Baytak, S., and Türker, A. R. (2005). The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III). *Talanta*, 65(4), 938-945.
4. Baytak, S., Kendüzler, E., Türker, A. R., and Gök, N. (2008). *Penicillium digitatum* immobilized on pumice stone as a new solid phase extractor for preconcentration and/or separation of trace metals in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 975-983.
5. Atesa, A., Altıntigb, E., Demirelc, H., and Yilmaza, M. (2017). Comparative study on adsorptive removal of Cu, Pb, Zn heavy metals by modified perlite composites. *Desalination and Water Treatment*, 98, 244-253.
6. Soları, P., Zouboulis, A. I., Matis, K. A., and Stalidis, G. A. (1996). Removal of toxic metals by biosorption onto nonliving sewage sludge. *Separation Science and Technology*, 31(8), 1075-1092.
7. Davis, T. A., Volesky, B., and Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311-4330.
8. Nourbakhsh, M., Sag, Y., Özer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., and Caglar, A. (1994). A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochemistry*, 29(1), 1-5.
9. Savastru, E., Zamfir, C. I., Diaconu, M., Bulgariu, D., and Bulgariu, L. (2019, November). *Biosorption of Cu (II) ions from aqueous solution on Saccharomyces cerevisiae biomass: isotherm and kinetics modelling*. In 2019 E-Health and Bioengineering Conference (EHB), Romania, 1-4.
10. Mahmoud, M. E., Ahmed, S. B., Osman, M. M., and Abdel-Fattah, T. M. (2015). A novel composite of nanomagnetite-immobilized-baker's yeast on the surface of activated carbon for magnetic solid phase extraction of Hg (II). *Fuel*, 139, 614-621.
11. Wang, J., and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
12. Soares, E. V., and Soares, H. M. (2012). Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of *Saccharomyces cerevisiae* as a green technology: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1066-1083.
13. Chen, C., Wen, D., and Wang, J. (2014). Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag (I) biosorption. *Bioresource Technology*, 156, 380-383.

14. Zhang, Y., Liu, W., Zhang, L., and Zhao, M. (2011). Application of bifunctional *Saccharomyces cerevisiae* to remove lead (II) and cadmium (II) in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 257(23), 9809-9816.
15. Wang, J., and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
16. Qasem, N. A., Mohammed, R. H., and Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 1-15.
17. Haines, D. A., Arbuckle, T. E., Lye, E., Legrand, M., Fisher, M., Langlois, R., & Fraser, W. (2011). Reporting results of human biomonitoring of environmental chemicals to study participants: a comparison of approaches followed in two Canadian studies. *Journal of Epidemiology & Community Health*, 65(3), 191-198.
18. Bopp, L. H., and Ehrlich, H. L. (1988). Chromate resistance and reduction in *Pseudomonas fluorescens* strain LB300. *Archives of Microbiology*, 150, 426-431.
19. İnternet: World Health Organization. WHO Arsenic.Web: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (Son erişim Tarihi: 07.12.2022).
20. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2012). *Toxicological profile for chromium*. Atlanta, Georgia: ATSDR, 333-592.
21. Stumm, W. and Morgan, J. J. (1970). *Aquatic chemistry (interscience)*. New York: Wiley, 595-596.
22. Health Canada. (2016). *Guidelines for Canadian drinking water quality: guideline technical document – chromium*. Ottawa: Health Canada, 11-16.
23. European Food Safety Authority. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *European Food Safety Authority Journal*, 13(2), 4002.
24. Thompson, T., Fawell, J., Kunikane, S., Jackson, D., Appleyard, S., Callan, P., Batrtram, J., and Kingston, P. (2007). *Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management*. Geneva: World Health Organization, 65-161.
25. WRc (2015). *Understanding the significance of chromium in drinking water*. London: United Kingdom Drinking Water Inspectorate, 79-187.
26. World Health Organization. (1988). Chromium. Geneva: WHO (Environmental Health Criteria No. 61, 9-241.
27. International Agency for Research on Cancer. (1980). *Some metals and metallic compounds*. Lyon: IARC, 205-323.
28. International Agency for Research on Cancer. (1990). *Chromium, nickel and welding*. Lyon: IARC, 25-687.

29. Baytak, S., Türker, A. R., and Çevrimli, B. S. (2005). Application of silica gel 60 loaded with *Aspergillus niger* as a solid phase extractor for the separation/preconcentration of chromium (III), copper (II), zinc (II), and cadmium (II). *Journal of Separation Science*, 28(18), 2482-2488.
30. Rengaraj, S., Yeon, K. H., and Moon, S. H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 273-287.
31. Kulkarni, P. S., Tiwari, K. K., and Mahajani, V. V. (2000). Membrane stability and enrichment of nickel in the liquid emulsion membrane process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 75(7), 553-560.
32. Huang, Y., Du, J., Zhang, Y., Lawless, D., and Feng, X. (2016). Batch process of polymer-enhanced ultrafiltration to recover mercury (II) from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 514, 229-240.
33. Liu, L., Zhang, W., Yu, X., Lei, L., and Liu, H. (2018). Process optimization for foam separation of yak whey protein by response surface methodology. *Separation Science and Technology*, 53(14), 2327-2337.
34. Hamdan, S. S., and El-Naas, M. H. (2014). An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. *Journal of Water Process Engineering*, 4, 25-30.
35. Simpson, N. (1997). *Solid phase extraction: Principles, strategies, and applications*. New York: Marcel Dekker, 33.
36. Thurman, E. M. and Mills, M. S. (1998). *Solid-phase extraction, principles and practice (Chap.10)*. New York: Wiley, 1-339.
37. Demirci, A., ve Özçimder, M. (2008). *Kimyada ayırma yöntemleri*. Ankara: Kuban Matbaacılık Yayıncılık, 41-310.
38. Bergamin, H., Medeiros, J. X., Reis, B. F., and Zagatto, E. A. G. (1978). Solvent extraction in continuous flow injection analysis: Determination of molybdenum in plant material. *Analytica Chimica Acta*, 101(1), 9-16.
39. Karlberg, B., and Thelander, S. (1978). Extraction based on the flow-injection principle: Part I. description of the extraction system. *Analytica Chimica Acta*, 98(1), 1-7.
40. Silvestre, C. I., Santos, J. L., Lima, J. L., and Zagatto, E. A. (2009). Liquid-liquid extraction in flow analysis: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 652(1-2), 54-65.
41. Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
42. Vo, T. S., Hossain, M. M., Jeong, H. M., and Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7(1), 36-41.
43. Qasem, N. A., Mohammed, R. H., and Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 1-15.

44. Taşyürek, M. (2016). Sıvı-sıvı arayüzey adsorbsiyonu ve kompleks oluşumunun gerekliliği ve yeterliliği üzerine tarama-inceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(2), 96-112.
45. Chelliah, R., Ramakrishnan, S. R., Prabhu, P. R., and Antony, U. (2016). Evaluation of antimicrobial activity and probiotic properties of wild-strain *Pichia kudriavzevii* isolated from frozen idli batter. *Yeast*, 33(8), 385-401.
46. Smith, I. M., Baker, A., Arneborg, N., and Jespersen, L. (2015). Non-Saccharomyces yeasts protect against epithelial cell barrier disruption induced by *Salmonella enterica* subsp. *enterica* serovar Typhimurium. *Letters in Applied Microbiology*, 61(5), 491-497.
47. Tamang, J. P., Cotter, P. D., Endo, A., Han, N. S., Kort, R., Liu, S. Q., Mayo, B., Westerik, N., and Hutkins, R. (2020). Fermented foods in a global age: East meets West. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(1), 184-217.
48. Moslehi-Jenabian, S., Pedersen, L. L., and Jespersen, L. (2010). Beneficial effects of probiotic and food borne yeasts on human health. *Nutrients*, 2(4), 449-473.
49. Burkhardt, L. (2022). *Eine Enzyklopädie zu eponymischen Pflanzennamen: Von Menschen & ihren Pflanzen*. Berlin: Botanic Garden and Botanical Museum Berlin, Freie Universität Berlin, 153-1726.
50. Oberoi, H. S., Babbar, N., Sandhu, S. K., Dhaliwal, S. S., Kaur, U., Chadha, B. S., and Bhargav, V. K. (2012). Ethanol production from alkali-treated rice straw via simultaneous saccharification and fermentation using newly isolated thermotolerant *Pichia kudriavzevii* HOP-1. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 39(4), 557-566.
51. Bajaj, B. K., Raina, S., and Singh, S. (2013). Killer toxin from a novel killer yeast *Pichia kudriavzevii* RY55 with idiosyncratic antibacterial activity. *Journal of Basic Microbiology*, 53(8), 645-656.
52. Borman, A. M., and Johnson, E. M. (2021). Reply to Kidd et al., “New names for fungi of medical importance: can we have our cake and eat it too?”. *Journal of Clinical Microbiology*, 59(3), 10-1128.
53. Douglass, A. P., Offei, B., Braun-Galleani, S., Coughlan, A. Y., Martos, A. A., Ortiz-Merino, R. A., Byrne, K. P., and Wolfe, K. H. (2018). Population genomics shows no distinction between pathogenic *Candida krusei* and environmental *Pichia kudriavzevii*: one species, four names. *PLoS Pathogens*, 14(7), e1007138.
54. Psomas, E. I., Fletouris, D. J., Litopoulou-Tzanetaki, E., and Tzanetakis, N. (2003). Assimilation of cholesterol by yeast strains isolated from infant feces and Feta cheese. *Journal of Dairy Science*, 86(11), 3416-3422.
55. Aakef, J. N. A., and Yüksekdağ, Z. (2023). Determination of some biological activities of yeast derived synbiotic and postbiotic+ prebiotic applications. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 8(1), 51-61.
56. Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I., and Bulgariu, L. (2018). Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions—a review. *Journal of Environmental Management*, 224, 288-297.

57. Wang, J., and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
58. Soares, E. V., and Soares, H. M. (2012). Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of *Saccharomyces cerevisiae* as a green technology: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1066-1083.
59. Li, C., Yu, J., Wang, D., Li, L., Yang, X., Ma, H., and Xu, Y. (2016). Efficient removal of zinc by multi-stress-tolerant yeast *Pichia kudriavzevii* A16. *Bioresource Technology*, 206, 43-49.
60. Maxim, L. D., Niebo, R., and McConnell, E. E. (2014). Perlite toxicology and epidemiology—a review. *Inhalation Toxicology*, 26(5), 259-270.
61. Harben, P. W., and Bates, R. L. (1990). *Industrial minerals geology and world deposits*. London; Metal Bulletin Inc., 184.
62. Chesterman, C. W. (1975). *Industrial minerals and rocks* (4th edition), New York; AIME, 927.
63. Palmer, M., and Hatley, H. (2018). The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. *Water Research*, 147, 60-72.
64. Gayathiri, E., Prakash, P., Karmegam, N., Varjani, S., Awasthi, M. K., and Ravindran, B. (2022). Biosurfactants: potential and eco-friendly material for sustainable agriculture and environmental safety—a review. *Agronomy*, 12(3), 662.
65. Nisiotou, A. A., Spiropoulos, A. E., and Nychas, G. J. E. (2007). Yeast community structures and dynamics in healthy and *Botrytis*-affected grape must fermentations. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(21), 6705-6713.
66. Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017-6027.
67. Podgorskiĭ, V. S., Kasatkina, T. P., and Lozovaia, O. G. (2004). Yeasts--biosorbents of heavy metals. *Mikrobiologichnyi Zhurnal (Kiev, Ukraine: 1993)*, 66(1), 91-103.
68. Ksheminska, H., Jaglarz, A., Fedorovych, D., Babyak, L., Yanovych, D., Kaszycki, P., and Koloczek, H. (2003). Bioremediation of chromium by the yeast *Pichia guilliermondii*: toxicity and accumulation of Cr (III) and Cr (VI) and the influence of riboflavin on Cr tolerance. *Microbiological Research*, 158(1), 59-67.
69. Kanmani, P., Yuvaraj, N., Paari, K. A., Pattukumar, V., and Arul, V. (2011). Production and purification of a novel exopolysaccharide from lactic acid bacterium *Streptococcus phocae* PI80 and its functional characteristics activity in vitro. *Bioresource Technology*, 102(7), 4827-4833.
70. Shi, S., Valle-Rodríguez, J. O., Siewers, V., and Nielsen, J. (2014). Engineering of chromosomal wax ester synthase integrated *Saccharomyces cerevisiae* mutants for improved biosynthesis of fatty acid ethyl esters. *Biotechnology and Bioengineering*, 111(9), 1740-1747.

71. Yi, T., Cho, S. G., Yi, Z., Pang, X., Rodriguez, M., Wang, Y., Sethi, G., Aggarwal, B. B., and Liu, M. (2008). Thymoquinone inhibits tumor angiogenesis and tumor growth through suppressing AKT and extracellular signal-regulated kinase signaling pathways. *Molecular cancer therapeutics*, 7(7), 1789-1796.
72. Bağ, H., Türker, A. R., and Lale, M. (2000). Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. *Talanta*, 51(5), 1035-1043.
73. Ohta, K., Tanahasi, H., Suzuki, T., and Kaneco, S. (2001). Preconcentration of trace copper with yeast for river water analysis. *Talanta*, 53(4), 715-720.
74. Göksungur, Y., Üren, S., and Güvenç, U. (2005). Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technology*, 96(1), 103-109.





Gazili olmak ayrıcalıktır