

**LİTYUM(I) ADSORPSİYONU İÇİN *Pichia stipitis* MAYASI İLE
YENİ BİR HİBRİT ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF A NEW HYBRID ADSORBENT WITH
Pichia stipitis YEAST FOR LITHIUM(I) ADSORPTION**

HANDE GÜNAN YÜCEL

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

HANDE GÜNAN YÜCEL'in hazırladığı "Lityum(I) Adsorpsiyonu için *Pichia stipitis* Mayası ile Yeni Bir Hibrit Adsorbent Geliştirilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

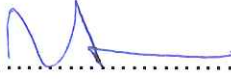
Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Başkan


.....


Prof. Dr. Zümriye AKSU

Danışman


.....


Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye


.....

Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

Üye


.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye


.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 20/06/2017 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

20 / 06 / 2017

(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Horde GÜNER YÜCEL

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu te çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

06/06/2017

HANDE GÜNAN YÜCEL

ÖZET

LİTYUM(I) ADSORPSİYONU İÇİN *Pichia stipitis* MAYASI İLE YENİ BİR HİBRİT ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ

Hande GÜNAN YÜCEL

Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Haziran 2017, 148 sayfa

Bu tez çalışmasında, çeşitli endüstrilerde önemli kullanım alanları olan ve doğada düşük derişimlerde ve kısıtlı miktarda bulunan lityum iyonlarının sulu çözeltilerden yaş, kuru ve ön işleme tabi tutulmuş *Pichia stipitis* maya hücrelerine ve bu maya hücrelerinin aktif karbonla demir(III) varlığında muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbente adsorpsiyonu incelenmiştir.

Çalışmaların ilk kısmında yaş ve kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda biyosorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmasından dolayı, yaş ve kuru maya hücrelerine çeşitli ön işlemler (hücrelerin 80°C'deki sıcak suyla muamele edilmesi, otoklavlanması ve betain monohidrat ile muamele edilmesi) uygulanarak biyosorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasına çalışılmıştır. Ancak uygulanan ön işlemler de mayaların lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini arttıramadığından, çalışmalar yaş ve kuru maya hücrelerinin ticari aktif

karbonla demir(III) varlığında hibrit adsorbent oluşturması üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu amaçla, en uygun koşullarda hibrit adsorbent yapının eldesi ve lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini incelemek için 25°C'da muamele öncesi başlangıç pH'ının, sabit aktif karbon ve demir(III) derişimlerinde kütlece kuru hücre/aktif karbon oranının, sabit hücre derişiminde kütlece aktif karbon/demir(III) oranının, kullanılan aktif karbon türünün, karıştırma hızının ve ön işlem uygulanmış maya hücrelerinin kullanımının etkileri araştırılmıştır. En uygun hibrit adsorbent üretim koşulları, muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda, 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L ticari aktif karbon+0.072 g/L demir(III)'in 85 rpm'de karıştırılması olarak belirlenmiştir ve tüm lityum(I) adsorpsiyon çalışmalarında bu koşullarda üretilen adsorbent kullanılmıştır.

Tez çalışmasının bu kısmında, yaş ve kuru *P. stipitis* maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 25°C'da başlangıç pH'ının, başlangıç lityum(I) derişiminin, adsorbent derişiminin ve karıştırma hızının adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Her üç adsorbent için de pH 10.0'da en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği, başlangıç lityum(I) derişiminin 50 mg/L'ye kadar artırılmasıyla lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, adsorbent derişiminin 10 g/L'ye kadar artırılmasıyla lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, karıştırma hızının ise adsorpsiyon kapasitesini etkilemediği gözlenmiştir. pH 10.0'da 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde, 2-2.3 g/L adsorbent derişiminde en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri yaş maya hücreleri için 1.06 mg/g (134.1 µmol/g), kuru maya hücreleri için 1.24 mg/g (178.1 µmol/g) ve hibrit adsorbent için 1.70 mg/g (245.3 µmol/g) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, hibrit adsorbent kullanımının lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir.

Her bir adsorbent için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmış ve Langmuir modelinin her üç adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunu en iyi tanımladığı gözlenmiştir.

Kuru maya hücrelerine ve hibrit adsorbente adsorplanan lityum(I) iyonlarının %100 verimle desorplandığı ve bu adsorbentlerin ardarda beş kez kullanılabileceği gösterilmiştir.

Deneysel çalışmaların son kısmında, lityum(I) adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan kuru maya hücrelerinin, aktif karbonun ve hibrit adsorbentlerin optik mikroskop, SEM/EDS, BET yüzey alanı ve gözeneklilik, zeta potansiyel, sıfır yük noktası ve FTIR analizleriyle yapısal ve yüzey özellikleri incelenmiş ve adsorbentlerin yapıları ve lityum(I) adsorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Lityum, maya hücreleri, *Pichia stipitis*, aktif karbon, hibrit adsorbent, biyosorpsiyon/adsorpsiyon, desorpsiyon, karakterizasyon

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW HYBRID ADSORBENT WITH *Pichia stipitis* YEAST FOR LITHIUM(I) ADSORPTION

Hande GÜNAN YÜCEL

Doctor of Philosophy, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

June 2017, 148 pages

In this thesis study, the adsorption of lithium(I) ions, which is a rare element found at low concentrations in nature and widely used at various industries as raw material, from aqueous solutions by using live, dry and pretreated *Pichia stipitis* yeast cells and by hybrid adsorbents prepared with the treatment of yeast cells with activated carbon in the presence of iron(III) ions.

In the first part of the study, it was aimed to enhance lithium(I) adsorption capacities of live and dry yeast cells due to their low lithium(I) adsorption capacities by applying various pretreatments (treating with hot water at 80°C, autoclaving, treating with betaine monohydrate) to both of the biosorbents. As pretreatment did not indicate a noticeable increase in lithium(I) adsorption capacities of yeast cells, the studies were focused on hybrid adsorbent production from live and dry yeast cells with the treatment of activated carbon in the presence of iron(III) ions. For this purpose, the

effects of initial pH value before treatment, dry cell/activated carbon ratio (w/w) at constant activated carbon and iron(III) concentrations, activated carbon/iron(III) ratio (w/w) at constant dry cell concentration, activated carbon type, agitation rate and use of pretreated cells were investigated at 25°C to examine the production of hybrid adsorbent at optimum conditions and its capability for lithium(I) adsorption. Finally, optimum hybrid adsorbent production conditions were determined by mixing 2 g/L dry yeast cell+0.3 g/L commercial activated carbon+0.072 g/L iron(III) at 85 rpm in aqueous medium whose pH value adjusted to 9.5 and the hybrid adsorbent produced at these conditions were used in all adsorption studies.

In this part of thesis studies, the effects of initial pH, initial lithium(I) concentration, adsorbent concentration and mixing rate on the lithium adsorption capacities of live and dry *P. stipitis* yeast cells and hybrid adsorbent were investigated at 25°C. For all the adsorbents it was observed that the maximum lithium(I) adsorption capacity was obtained at pH 10.0, increasing initial lithium concentration to 50.0 mg/L enhanced the lithium(I) adsorption capacity, increasing adsorbent concentration to 10 g/L reduced the lithium(I) adsorption capacity and agitation rate did not affect the adsorption capacity. At the initial pH value of 10.0, 50 mg/L initial lithium(I) concentration and 2-2.3 g/L adsorbent concentration, the maximum lithium(I) adsorption capacities of live and dry yeast cells and hybrid adsorbent were determined as 1.06 mg/g (134.1 $\mu\text{mol/g}$), 1.24 mg/g (178.1 $\mu\text{mol/g}$) and 1.70 mg/g (245.3 $\mu\text{mol/g}$), respectively.

Langmuir and Freundlich equilibrium models were used to define the adsorption equilibrium mathematically and it was seen that the experimental data for all adsorbents fitted to Langmuir model more accurately.

It was shown that lithium(I) ions adsorbed by dry yeast cells and hybrid adsorbent were desorbed at 100% efficiency and these adsorbents could be used at least five times consecutively.

At the last part of the experimental studies, structural and surface properties of dry yeast cells, activated carbon and hybrid adsorbents, used as adsorbents for lithium(I) adsorption, were investigated by optical microscope, SEM/EDS, BET surface area and porosity, zeta potential, point of zero charge and FTIR analyses and lithium(I) adsorption mechanisms were tried to be explained.

Key words: Lithium, yeast cells, *Pichia stipitis*, activated carbon, hybrid adsorbent, biosorption/adsorption, desorption, characterization

TEŞEKKÜR

Birlikte çalıştığımız uzun yıllar boyunca bilgi birikimi ve yorumlarıyla bana hep yol gösteren, çalışkanlığına ve disiplinine hayran olduğum, bana öğrettikleriyle tüm çalışma hayatıma ışık tutacak olan, ilgisiyle, sevgisiyle ve anlayışıyla her zaman yanımda olan ve hayatım boyunca da yanımda olmasını dilediğim çok değerli hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarıyla çalışmamı yönlendiren ve bana her zaman yardımcı olan Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ'a ve Sayın Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e,

Yıllarca aynı laboratuvarında birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum, güler yüzüyle ve içtenliğiyle çalışma ortamımızı güzelleştiren, ne zaman ihtiyacım olsa anında yardıma koşan sevgili arkadaşım Dr. Pınar KODAL'a,

Önerileri ve fikirleriyle tez çalışmamın önemli kısımlarına ışık tutan Dr. Kourosh SALİMİ'ye,

Arkadaşlıklarının bana hayatın en büyük armağanlarından olduğunu düşündüğüm, sevinçlerimi de üzüntülerimi de kalplerinde hissettiklerini bildiğim, pozitiflikleriyle ve doğallıklarıyla beni çok daha mutlu hissettiren, her şeyi paylaşabildiğimiz, birlikte hayal kurabildiğimiz ve sebepsiz yere de gülebildiğimiz çok sevdiğim arkadaşlarım Dr. Hande ÜNSAL, Dr. Yasemin GÜNAYDIN, Dr. Özge YÜKSEL ORHAN, Dr. Gökçe Dicle KALAYCIOĞLU, İlkay KOÇER, Ezgi DABBAĞ'a,

Bu çalışma sürecinde birlikte çalışma imkânı bulduğum, bana yardımcı olan ve güzel bir çalışma ortamı sunan tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Çalışmam boyunca analizlerimin büyük bir kısmını yaparak tezime çok büyük katkıda bulunan, deneylerimle ilgili benimle birlikte fikir yürüten, her sıkıntıda bana birer abla gibi destek olan sevgili Yük. Müh. Duygu GÜLAY'a ve Müh. Belgin ARSLAN'a,

Çalışmam boyunca çıkan her türlü teknik problemde anında yardımına koşan ve her zaman işleri hızlandıran Salih TÜRKOĞLU'na ve Enver ARSLAN'a,

Bana maddi ve manevi pek çok olanak sunan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve tüm çalışanlarına,

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne,

Her zaman ilgi ve sevgi dolu olan, beni güçlendiren desteklerini ve sevgilerini her an hissettiğim sevgili aileme,

Yıllardır hem mutlulukları hem sıkıntıları paylaşarak birbirimize daha çok kenetlendiğimiz, anlayışı, fedakârlığı ve en önemlisi de iyiliği ile ne kadar şanslı olduğumu bana her gün tekrar hatırlatan sevgili eşim Muammer YÜCEL'e,

en içten teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER.....	xiii
ŞEKİLLER	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Lityum.....	3
2.1.1. Lityum Elementinin Genel Özellikleri	3
2.1.2. Lityum Bileşiklerinin Kullanım Alanları	4
2.1.3. Mevcut Lityum Kaynakları	7
2.1.4. Mevcut Kaynaklardan Lityum Kazanım Yöntemleri	8
2.1.4.1. Tuz Göllerinden Lityum Kazanımı	8
2.1.4.2. Madenlerden Lityum Kazanımı.....	9
2.1.4.3. Deniz Sularından Lityum Kazanımı	10
2.2. Sulu Çözeltilerden Metal Giderim ve Geri Kazanım Yöntemleri	11
2.2.1. Fiziksel Yöntemler	11
2.2.1.1. Adsorpsiyon.....	11
2.2.1.2. İyon Değişimi.....	11
2.2.1.3. Ters Ozmoz.....	12
2.2.1.4. Elektrodializ	12
2.2.2. Kimsayal Yöntemler.....	12

2.2.2.1. Çöktürme	12
2.2.2.2. Özütleme	13
2.2.3. Biyolojik Yöntemler	13
2.2.3.1. Biyosorpsiyon	13
2.2.3.2. Biyobirikim	13
2.3. Adsorpsiyon.....	14
2.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	15
2.3.2. Adsorbentler	17
2.3.2.1. Aktif Karbon	17
2.4. Biyosorpsiyon	18
2.4.1. Biyosorbentler	20
2.4.1.1. Mikroorganizmalar	22
2.4.1.1.1. Mayalar.....	23
2.5. Hibrit Adsorbentler.....	25
2.6. Sulu Çözeltilerden Lityum İyonlarının Adsorpsiyonu/Biyosorpsiyonu	27
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI.....	30
3.1. Adsorpsiyon ve Denge Adsorpsiyon Kapasiteleri	30
3.2. Adsorpsiyon Verimi (% Lityum(I) Kazanımı)	30
3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi.....	30
4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ	34
4.1. <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerinin Üretilmesi ve Biyosorpsiyon Deneyleri İçin Hazırlanması	34
4.2. Lityum(I) Çözeltilerinin Adsorpsiyon Deneyleri İçin Hazırlanması	35
4.3. Adsorpsiyon İşlemlerinin Gerçekleştiği Deney Düzeneği.....	35
4.4. Ön İşlemsiz Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücreleriyle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri	35
4.5. Ön İşleme Tabi Tutulan Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücreleriyle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri	37

4.6. Yaş <i>P. stipitis</i> Maya Hücreleri ve Aktif Karbondan Hibrit Adsorbent Hazırlama Ön Çalışmaları	38
4.7. Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerinden ve Aktif Karbondan Demir(III) Varlığında En Uygun Hibrit Adsorbent Üretim Koşullarının Belirlenmesi	39
4.8. En Uygun Koşullarda Elde Edilen Hibrit Adsorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri	42
4.9. Kuru Maya Hücreleri ve Hibrit Adsorbentle Yapılan Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri	43
4.10. Analiz Yöntemleri.....	44
4.10.1. Yaş ve Kuru Hücre Derişimi Tayini	44
4.10.2. Lityum(I) Derişimi Tayini	44
4.10.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Kuru Maya Hücrelerinin ve Hibrit Adsorbentlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	44
4.10.3.1. Optik Mikroskop Analizi	44
4.10.3.2. SEM/EDS Analizi	44
4.10.3.3. BET Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi	45
4.10.3.4. Zeta Potansiyel Analizi	45
4.10.3.5. Sıfır Yük Noktası Analizi	45
4.10.3.6. FTIR Analizi	46
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	47
5.1. Yaş <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu	48
5.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	48
5.1.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi.....	50
5.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi	52
5.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi	54
5.1.5. Adsorpsiyon Ortamına Kademeli Taze Biyosorbent Eklenmesinin Etkisi ...	56
5.1.6. Yaş Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması	58

5.2. Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu	61
5.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	61
5.2.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi.....	63
5.2.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi	65
5.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi	67
5.2.5. Kuru Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması	69
5.3. Ön İşlemlerle <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu.....	71
5.3.1. Sıcak Su ile Muamele Edilmiş ve Otoklavlanmış Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu	71
5.3.2. Betain Monohidrat ile Muamele Edilmiş Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu	72
5.4. Yaş ve Kuru <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerinden ve Aktif Karbondan Elde Edilen Hibrit Adsorbentlere Lityum(I) Adsorpsiyonu	74
5.4.1. Yaş <i>P. stipitis</i> Maya Hücrelerinden Hibrit Adsorbent Hazırlama Ön Çalışmaları.....	74
5.4.2. En Uygun Hibrit Adsorbent Üretim Koşullarının Belirlenmesi	77
5.4.2.1. Muamele Öncesi Başlangıç pH'ının Etkisi	77
5.4.2.2. Yaş ve Kuru Maya Hücre Derişiminin Etkisi	82
5.4.2.3. Aktif Karbon/Demir(III) Oranının Etkisi.....	85
5.4.2.4. Aktif Karbon Türünün Etkisi	88
5.4.2.5. Karıştırma Hızının Etkisi	90
5.4.2.6. Hücelere Uygulanan Ön İşlemlerin Etkisi	92
5.4.3. En Uygun Koşullarda Üretilen Hibrit Adsorbente Lityum(I) Adsorpsiyonu ..	94
5.4.3.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	94
5.4.3.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi.....	96
5.4.3.3. Hibrit Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	98
5.4.3.4. Karıştırma Hızının Etkisi	100

5.4.3.5. Hibrit Adsorbente Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması.....	101
5.5. Lityum(I) Desorpsiyonu ve Adsorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması	104
5.6. Karakterizasyon Çalışmaları.....	108
5.6.1. Optik Mikroskop Görüntüleri	108
5.6.2. SEM/EDS Analizleri.....	109
5.6.3. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	113
5.6.4. Zeta Potansiyel Analizleri	118
5.6.5. Sıfır Yük Noktası Analizleri	119
5.6.6. FTIR Analizleri.....	120
6. SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI	122
KAYNAKLAR.....	136
EKLER	144
EK 1. Mikroorganizma Derişimi Tayini.....	144
EK 2. Mikroorganizma Yaş-Kuru Ağırlık Tayini.....	145
EK 3. <i>P. stipitis</i> 'in Büyüme Eğrisi.....	146
ÖZGEÇMİŞ	147

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. Madenlerden 1 ton lityum karbonat üretimi için gerekli olan kimyasal madde ve enerji miktarları	10
Çizelge 2.2. <i>S. cerevisiae</i> maya hücrelerinin hücre duvarı yapısının temel bileşenlerinin kütlece ve yüzde olarak dağılımları	23
Çizelge 2.3. Bazı iyonların sulu çözelti içerisinde hidratlaşmış iyon çapı değerleri	29
Çizelge 4.1. Ön işlemsiz yaş ve kuru hücrelerin lityum(I) adsorpsiyon hız ve verimlerini etkileyen parametreler ve çalışma aralıkları	36
Çizelge 4.2. Yaş ve kuru maya hücrelerinin betain monohidrat ile muamele edildiği ön işlem parametreleri ve çalışma aralıkları	38
Çizelge 4.3. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücreleri ve ticari aktif karbon ile hibrit adsorbent üretim ön çalışmaları	39
Çizelge 4.4. Yaş ve kuru maya hücreleriyle en uygun hibrit adsorbent üretim koşullarının belirlenmesi için incelenen parametreler ve çalışma aralıkları	41
Çizelge 4.5. En uygun koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonunda incelenen parametreler ve çalışma aralıkları	42
Çizelge 5.1. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	49
Çizelge 5.2. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	52
Çizelge 5.3. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	54

Çizelge 5.4. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	55
Çizelge 5.5. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda taze biyosorbent eklemeli dört kademeli adsorpsiyonda ve tek kademede 1 g/L ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum kazanım değerlerinin karşılaştırılması	58
Çizelge 5.6. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri	59
Çizelge 5.7. Yaş maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	59
Çizelge 5.8. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	63
Çizelge 5.9. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	65
Çizelge 5.10. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	67
Çizelge 5.11. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	68
Çizelge 5.12. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri.....	69

Çizelge 5.13. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması.....	70
Çizelge 5.14. Sıcak suyla muamele edilme ve otoklavlama ön işlemlerine tabi tutulan yaş ve kuru <i>P. stipitis</i> maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	72
Çizelge 5.15. Betain monohidrat ile ön işleme tabi tutulan yaş ve kuru <i>P. stipitis</i> maya hücreleri ile farklı pH, betain monohidrat ve hücre derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	74
Çizelge 5.16. Sadece yaş maya hücresiyle, sadece ticari aktif karbonla, yaş maya hücreleri+aktif karbon karışımıyla ve yaş maya hücresi+aktif karbon+farklı derişimlerde demir(III) içeren ortamlarda elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerlerinin karşılaştırılması	76
Çizelge 5.17. Hibrit adsorbent eldesinde muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda ortama 1 veya 2 g/l kuru bazda yaş maya hücresi+0.1 g/L ticari aktif karbon+0.06 g/L demir(III) iyonu eklenmeden önce ve eklendikten sonraki pH değerlerinin karşılaştırılması	79
Çizelge 5.18. Muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda 1 ve 2 g/L kuru bazda yaş maya hücresi+0.1 g/L aktif karbon+ 0.06 g/L demir(III) iyonu karıştırılarak üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	82
Çizelge 5.19. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru bazda yaş ve kuru maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	85

Çizelge 5.20. Muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranının değişmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda bulunan en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 87

Çizelge 5.21. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamlarına 0.3 g/L ticari aktif karbon veya 0.3 g/L şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon eklenerek üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 90

Çizelge 5.22. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında farklı karıştırma hızlarında üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 92

Çizelge 5.23. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 0.3 g/L aktif karbon ve 0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında 2 g/L kuru maya veya ön işlemlili kuru maya ile üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri üzerine etkilerinin karşılaştırılması 94

Çizelge 5.24. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 96

Çizelge 5.25. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 98

Çizelge 5.26. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri 100

Çizelge 5.27. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri	101
Çizelge 5.28.Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri.....	102
Çizelge 5.29. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel qden değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan qden değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması	102
Çizelge 5.30. Kuru maya hücreleriyle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda ve sonra farklı koşullarda gerçekleştirilen lityum(I) desorpsiyonunda ve desorpsiyondan sonra kuru maya hücreleriyle ikinci kez lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorplanan, desorplanan ve adsorplanan lityum(I) yüzdelerinin karşılaştırılması	105
Çizelge 5.31. En uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda ve sonra farklı koşullarda gerçekleştirilen lityum(I) desorpsiyonunda ve desorpsiyondan sonra hibrit adsorbentle ikinci kez lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorplanan, desorplanan ve adsorplanan lityum(I) yüzdelerinin karşılaştırılması	106
Çizelge 5.32. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun, kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2 olan hibrit adsorbentin, kütlece hücre/aktif karbon oranı 2/1 olan hibrit adsorbentin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 2/0.3 (1/0.15) olan en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri	1155
Çizelge 5.33. Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin pH 10.0'da ölçülen ortalama zeta potansiyel değerleri ..	1199
Çizelge 6.1. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	124

Çizelge 6.2. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	126
Çizelge 6.3. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent/adsorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri.....	127
Çizelge 6.4. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 2.5 ve 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum(I) kazanım değerleri.....	130
Çizelge 6.5. Yaş ve kuru maya hücrelerine ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri.....	131
Çizelge 6.6. Literatürde lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin tez çalışmasında kullanılan adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerleriyle karşılaştırılması.....	133

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Bir yıl içerisinde farklı kaynaklardan üretilen ve çeşitli sektörlerde tüketilen ortalama lityum miktarları	6
Şekil 2.2. Aktif karbonun yüzeyine ve gözeneklerinin içerisine adsorpsiyonun şematik gösterimi	18
Şekil 5.1. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	49
Şekil 5.2. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	51
Şekil 5.3. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	53
Şekil 5.4. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	55
Şekil 5.5. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda taze biyosorbent eklemeli dört kademeli adsorpsiyonda elde edilen ortamda adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin zamana bağlı değişim eğrisinin tek kademedede 1 g/L ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle elde edilen ortamda adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin zamana bağlı değişim eğrileriyle karşılaştırılması	57
Şekil 5.6. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermeleriyle karşılaştırılması	60
Şekil 5.7. Yaş <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle değişimi.....	61

Şekil 5.8. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	62
Şekil 5.9. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	64
Şekil 5.10. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	66
Şekil 5.11. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	68
Şekil 5.12. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması	70
Şekil 5.13. Kuru <i>P. stipitis</i> maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle derişimi.....	71
Şekil 5.14. Betain monohidratın moleköl yapısı	73
Şekil 5.15. Farklı demir(III) derişimlerinde elde edilen hibrit adsorbent oluşma görüntüleri	77
Şekil 5.16. 1 g/L kuru bazda yaş maya hücreleri, 0.1 g/L ticari aktif karbon ve 0.06 g/L demir(III) iyonu kullanılarak muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda üretilen hibrit adsorbentlerle kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	80
Şekil 5.17. 2 g/L kuru bazda yaş maya hücreleri, 0.1 g/L ticari aktif karbon ve 0.06 g/L demir(III) iyonu kullanılarak muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda üretilen hibrit adsorbentlerle kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	81

Şekil 5.18. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru bazda yaş maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	83
Şekil 5.19. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum miktarlarının zamanla değişim eğrileri	84
Şekil 5.20 a ve b. Muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranının değişmesiyle üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri	86
Şekil 5.21. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre ve 0.3 g/L aktif karbon içeren sulu ortamlarda aktif karbon/demir(III) oranının 8.33, 4.16 ve 2.08 (0.036 g/L 0.072 ve 0.144 demir(III)) olduğu durumlarda elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri.....	88
Şekil 5.22. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamlarına 0.3 g/L ticari aktif karbon veya 0.3 g/L şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon eklenerek üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	89
Şekil 5.23. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında farklı karıştıırma hızlarında üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	91
Şekil 5.24. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif+0.072 g/L demir(III) içeren sulu ortamlarda 40, 85 ve 160 rpm karıştıırma hızlarında elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri.....	92

Şekil 5.25. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 0.3 g/L aktif karbon ve 0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında 2 g/L kuru maya veya ön işlemlili kuru maya ile üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	93
Şekil 5.26. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	95
Şekil 5.27. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	97
Şekil 5.28. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri	99
Şekil 5.29. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri.....	101
Şekil 5.30. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması	103
Şekil 5.31. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle değişimi	103
Şekil 5.32. Kuru maya hücreleriyle kademeli lityum(I) adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen bağıl lityum(I) adsorpsiyon yüzdesinin adsorpsiyon sayısı ile değişimi	107
Şekil 5.33. Hibrit adsorbentle kademeli lityum(I) adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen bağıl lityum(I) adsorpsiyon yüzdesinin adsorpsiyon sayısı ile değişimi	108

Şekil 5.34 a ve b. Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin (a) ve hibrit adsorbent taneciklerin (b) optik mikroskop görüntüleri	109
Şekil 5.35. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2; 1/1 ve 1/0.15 (en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent) olan hibrit adsorbentlerin SEM görüntüleri	112
Şekil 5.36. Kuru maya hücrelerinin ve en uygun koşullarda kütlece 1/0.15 hücre/aktif karbon oranında üretilen hibrit adsorbentin EDS dedektörüyle gerçekleştirilen elementel analizleri.....	113
Şekil 5.37. Sulu ortamdaki ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin denge pH değerinin ilk pH değeriyle değişim eğrileri.....	1199
Şekil 5.38. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun ve en uygun koşullarda üretilen kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/0.15 olan hibrit adsorbentin FTIR analizleri	1211
Şekil 6.1. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 2.5 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri.....	129
Şekil 6.2. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri.....	130

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

- b : Adsorplanan bileşenin adsorbentle arasındaki bağın kuvvetini ve adsorbente olan ilgisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg)
- C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan lityum(I) iyonlarının derişimi (mg/L)
- C_{ad} : Herhangi bir anda adsorplanmış lityum(I) iyonlarının derişimi (mg/L)
- $C_{ad,den}$: Denge de adsorplanmış lityum(I) iyonlarının derişimi (mg/L)
- C_{den} : Adsorpsiyon ortamında dengede adsorplanmadan kalan lityum(I) iyonlarının derişimi (mg/L)
- C_o : Adsorpsiyon ortamındaki lityum(I) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)
- K_F : Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)
- n : Freundlich adsorpsiyon modelinde adsorpsiyon şiddetinin bir ifadesi olan adsorpsiyon derecesi
- q : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (mg/g)
- $q_{,den}$: Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (mg/g)
- Q^o : Langmuir adsorpsiyon modelinde adsorbent yüzeyinde tam bir tek tabaka oluşturmak için birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
- R_L : Langmuir modeline göre ayrılma faktörü olarak tanımlanan boyutsuz değer
- X : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)

Kısaltmalar:

Fe : Demir

Li : Lityum

KH : Karıştırma hızı

1. GİRİŞ

Günümüzde pek çok sektörde kullanım alanı bulan lityum bileşiklerinin önemi, hızla artan talep nedeniyle her geçen gün daha da artmaktadır. Lityumun en bilinen ve pazar payı en yüksek kullanım alanlarından birisi olan lityum iyon pillerinin üretimi, bu pillerin cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda kullanılmasından dolayı oldukça büyük önem arz etmektedir. İlerleyen yıllarda enerji kaynaklarının azalmasıyla birlikte enerji depolama gerekliliğinin artması ve elektrikli araba üretiminin yaygınlaşması nedeniyle lityuma olan talebin daha da artması beklenmektedir. Bunlara ilaveten, lityum bileşiklerinin seramik ve cam endüstrilerinde, hidrojen gazı, motor yağı ve gres üretiminde, manik depresyon tedavisinde, nükleer füzyon fırınlarında, piezoelektrik teknolojisinde ve soğutma sistemlerinde oldukça kritik işlevler gördüğü bilinmektedir. Lityumun çeşitli endüstrilerdeki yaygın kullanımı göz önünde bulundurulduğunda, doğada sınırlı miktarda bulunan lityum elementinin mevcut kaynaklardan yüksek verimle ve düşük maliyetle geri kazanılmasının geleceğin teknolojileri açısından oldukça büyük önem taşıdığı görülmektedir. Ekonomik olarak uygulanabilir lityum kazanım işlemlerinin gerçekleştirildiği başlıca kaynaklar pegmatit adı verilen kayaçlar ve tuz gölleri iken, son yıllarda deniz sularından da lityum kazanımı üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Pegmatitten lityum kazanımı çoğunlukla kimyasal çöktürme ile gerçekleştirilirken, tuzlu sulardan lityum kazanımı için iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, membran prosesleri ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Sulu çözeltilerden ve tuzlu sulardan lityum adsorpsiyonu üzerine çalışmalar ağırlıklı olarak kimyasal yöntemlerle sentezlenmiş MnO_2 tanecikler ve iyon değiştirici reçineler ile gerçekleştirilmektedir. Literatürde lityum iyonlarının biyosorpsiyonla geri kazanımı üzerine çalışmalar oldukça kısıtlı olup, mikrobiyal biyokütlenin farklı yapıdaki bir adsorbent ile bir araya getirilerek elde edilen biyolojik kökenli hibrit adsorbente lityum adsorpsiyonu üzerine ise herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında, yaş ve kuru *Pichia stipitis* maya hücreleri, farklı ön işlemlere (otoklavlama, sıcak su ve betain monohidrat yüzey aktif maddesi ile muamele) tabi tutulmuş yaş ve kuru maya hücreleri ve yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücrelerinin ticari ve şeker pancarı küspesinden üretilmiş aktif karbonlar ile muamele edilmesiyle

elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) iyonlarının biyosorpsiyonu/adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve biyosorbentlerin/adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmada ilk olarak yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücreleriyle lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesini etkileyen parametreler incelenmiştir. İkinci aşamada yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücreleri aktif karbon ile muamele edilerek hibrit adsorbent elde edilmesindeki koşulların en iyilemesi yapılmış ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesine adsorpsiyon koşullarının etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalara ilaveten, hem kuru maya hücrelerine, hem de en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentlere adsorplanan lityum(I) iyonlarının farklı yöntemlerle desorpsiyonu araştırılarak en yüksek verimle desorpsiyonun gerçekleştiği koşullarda ardarda adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri uygulanarak biyosorbentlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca, kuru maya hücrelerinin, aktif karbonların ve farklı koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbentlerinin yapısal analiz ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak, adsorbentlerin yüzey ve yapı özellikleri de karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca yaş ve kuru maya hücreleri ile en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentle gerçekleştirilen lityum(I) adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge verileri kullanılarak, her bir adsorbent-lityum(I) sisteminin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lityum

2.1.1. Lityum Elementinin Genel Özellikleri

Lityum, periyodik cetvelin 1A grubunda bulunan alkali metallere bir tanesidir. Bulunduğu grup içerisinde reaktifliği en düşük olan metaldir. Oluşturduğu ikili bileşikler diğer alkali metallere oluşturduğu bileşiklerden daha kararlıdır. Lityum atomunun dış kabuğundaki “s” elektronu kolaylıkla ayrılabilir ve bu durumlarda lityum pozitif yüklü iyon haline dönüşür. Genellikle tek değerlikli katyon formunda bulunan lityum, inorganik ve organik yapıları çoğu anyonla bileşik oluşturabilmektedir.

Lityum elementinin atom numarası 3, atomik ağırlığı ise 6.941 atomik kütle birimidir. Atom çapı 1.50-1.56 Angstrom aralığında değişen lityum, aynı zamanda çapı en küçük olan metaldir. Lityumun bir diğer önemli karakteristik özelliği de en düşük yoğunluklu metal (0.535 g/cm³) olmasıdır.

Lityum kristal formundayken gümüş beyazı renginde ve yumuşak yapıdadır. Katı haldeki lityum diğer alkali metallere gibi oda sıcaklığında hava ile yanma tepkimesine girmez ve tehlikeli değildir. Ancak erimiş haldeki lityum oldukça reaktif ve yanıcıdır.

Lityumun erime sıcaklığının 179-186°C aralığında değiştiği bilinmektedir. Bu değer çoğu metalin erime sıcaklığından düşük olması, lityumun reaktör soğutma sistemlerinde tercih edilmesine neden olmaktadır. Kaynama noktasının 1317-1370°C aralığında değişiyor olması da, çalışma sıcaklığı 200-550°C arasında olan elektrod sistemlerinde basınç ayarlaması yapılmadan kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Lityum elementinin yoğunluğunun çok düşük olması, özellikle sıvı lityumun proses içerisinde diğer metallere sıvı formlarına kıyasla çok daha az pompa gücü gerektirmesi bakımından büyük avantaj sağlamaktadır. Lityumun en önemli özelliklerinden bir diğeri de ısı kapasitesi değerinin diğer bütün katı maddelerinkinden daha yüksek olmasıdır. Bu sayede ısı aktarımı uygulamalarında önemli yeri vardır [1].

Lityumun yapısı ve özellikleri incelendiğinde pek çok açıdan diğer metallere kıyasla önemli farklılıklar gösterdiği açıkça görülmektedir. Lityum elementi ve bileşikleri bu özellikleri sayesinde çok farklı alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Ancak doğada

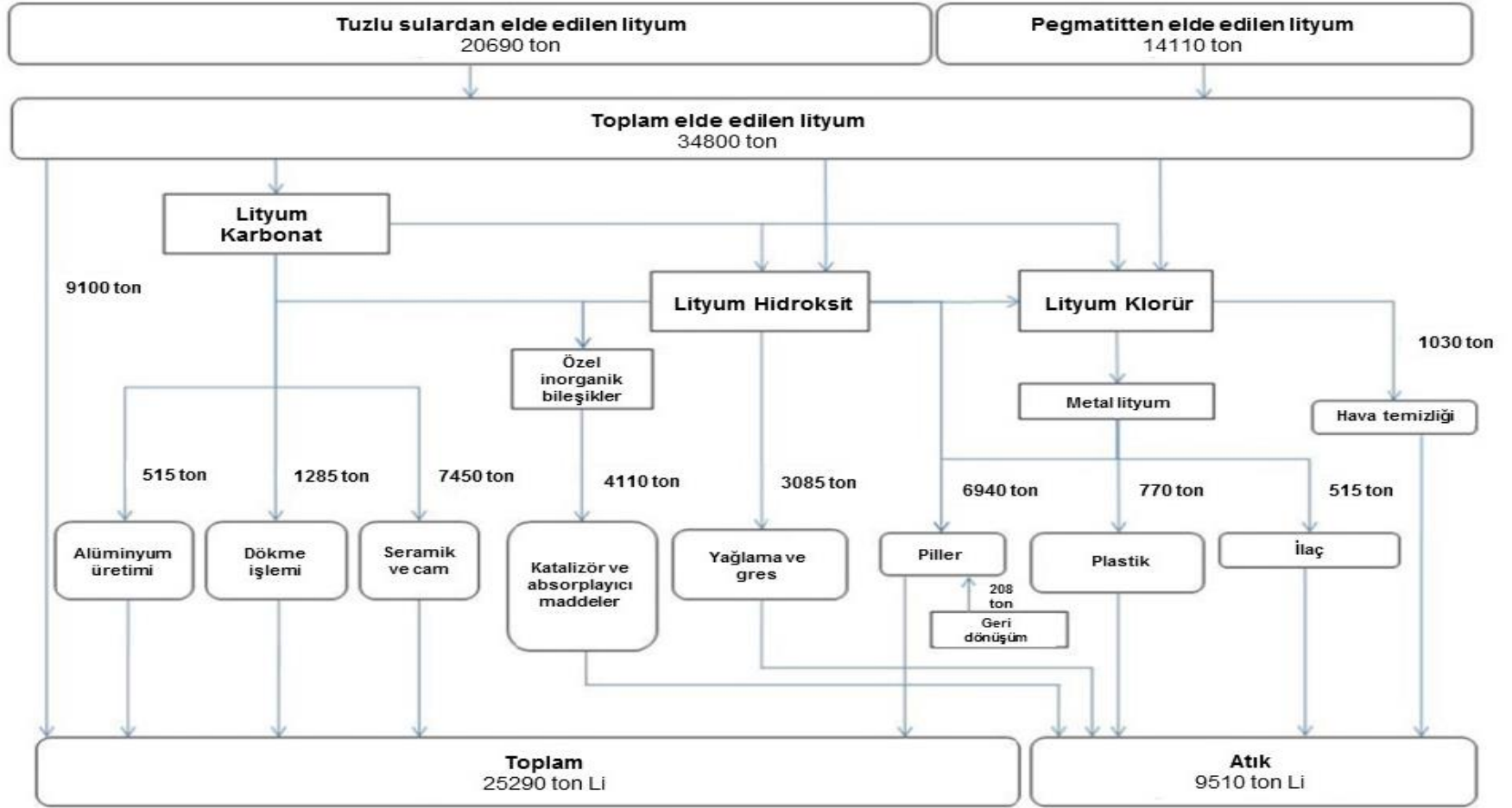
nadir olarak bulunan ve iz metallere birisi olan lityumun günümüzde belirli üreticiler tarafından elde ediliyor olması, artan taleple birlikte fiyatlarının da dünya genelinde artmasına neden olmaktadır [2].

2.1.2. Lityum Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Lityum elementinin ve lityum bileşiklerinin çeşitli endüstrilerdeki kullanım alanları günden güne büyük bir hızla artmaktadır. Ekonomik açıdan bu kadar büyük öneminin olmasının en büyük nedeni taşınabilir teknolojik cihazların pillerinin üretiminde kullanılıyor olmasıdır [3]. Lityumun en hafif ve en indirgen metal olması lityum iyon pillerinin enerji yoğunluğunun yüksek olmasını sağlamaktadır. Gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları 160 Wh/kg ve 400 Wh/L'den yüksek olan lityum iyon pilleri bu anlamda diğer pillerden %50 daha avantajlı konumdadır [4]. Lityum iyon pilleri, yüksek enerji yoğunluğu sağlamalarının ve uzun ömürlü olmalarının yanı sıra, toksik olmamaları nedeniyle, çevresel sorunlarının geniş kitlelerce önemsendiği günümüzde hem tüketiciler hem üreticiler tarafından tercih edilmektedir. Günümüzde cep telefonları, diz üstü bilgisayarlar, küçük ev aletleri gibi taşınabilir cihazlarda kullanılmakta olan lityum iyon pillerine olan ihtiyacın, ilerleyen yıllarda enerji kaynaklarının azalmasıyla birlikte enerji depolama gerekliliğinin artması ve elektrikli araba üretiminin yaygınlaşması nedeniyle daha da artması beklenmektedir [5]. Elektrikli araç üretim kapasitelerinin 2020 yılından 2025 yılına kadar %10'a kadar artmasının hedeflendiği düşünüldüğünde lityuma olan talebin gelecek yıllarda daha da hızlı bir şekilde artacağı öngörülebilmektedir [6].

Her ne kadar lityumun pil pazarındaki kullanımının hızla yükselmesi nedeniyle farklı endüstrilerdeki kullanımı ikinci planda kalmış gibi görünse de lityum bileşikleri aslında çok çeşitli endüstrilerde oldukça kritik işlevler görmektedir. Bunlardan en önemlisi LiCO_3 bileşiğinin seramik ve cam endüstrilerinde termal genişlemeye karşı direnci arttırmak ve kaynama noktasını düşürmek amacıyla eklenmesidir. Ayrıca LiOH bileşiği kullanılarak katalizörler, nötron absorplayıcı bileşikler, karbondioksit absorplayıcı bileşikler gibi özel inorganik maddeler üretilmektedir. LiCl bileşiği de çeşitli bileşiklerin eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Lityumun bunun dışında yağlama greslerinin üretimi ve manik depresyon tedavisi gibi oldukça farklı kullanım alanları da mevcuttur.

Dünyada bir yıl içerisinde elde edilen lityumun kullanım alanları ve kullanılan miktarlarının endüstrilere göre dağılımı Şekil 2.1.'de özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Bir yıl içerisinde farklı kaynaklardan üretilen ve çeşitli sektörlerde tüketilen ortalama lityum miktarları [7]

Bütün bu veriler birlikte değerlendirildiğinde sınırlı miktarda bulunan lityum elementinin olası kaynaklardan yüksek verimle ve düşük maliyetle geri kazanılmasının geleceğin teknolojileri açısından oldukça büyük önem taşıdığı görülmektedir.

2.1.3. Mevcut Lityum Kaynakları

Lityumun doğada en çok bulunduğu kaynaklar bazalt tüf, riyolit, çökmüş kayalıklar, mermer, kireç taşı ve kireçli kayalıklardır. Yüksek oranda lityum içeren topraklardaki lityum derişimi 20-30 mg/kg aralığında değişmektedir. Organik madde içeriği yüksek olan topraklardaki lityum içeriği ise oldukça düşüktür (3-4 mg/kg). Ayrıca göller, nehirler, denizler ve okyanuslarda da lityum bulunmaktadır. Topraktaki lityum genellikle kil minerallerinin içinde kalmakta ve bitkiler tarafından kullanılamamaktadır [8].

Günümüzde aktif olarak lityum elde edilen başlıca kaynaklardan birisi tuz gölleridir. Tuzlu sulardan lityum eldesinde Şili, Bolivya ve Arjantin lider konumda olmakla birlikte bu bölgedeki su kaynaklarındaki lityum oranı %0.3'ü bulmaktadır [9].

Bir diğer önemli lityum kaynağı ise "pegmatit" adı verilen kayaçlardır. Pegmatitler iri taneli volkanik kayalıklardır. Günümüzde lityum elde edilen 13 adet pegmatit madeni vardır ve pegmatitten en büyük ölçekte lityum üretimi Avusturalya'da gerçekleştirilmektedir [10]. Diğer potansiyel lityum kaynakları killer ve deniz sularıdır [9, 11]. Killerden lityum elde edilme verimi uygulanan yöntemle göre %20-80 arasında değişiklik göstermektedir [4].

Lityum bileşiklerine karşı çok hızlı bir şekilde artmakta olan talep sonucunda bu rezervlerin on yıllar içerisinde tükenmesi gündemdedir [2]. Bu nedenle son yıllarda lityum eldesi için alternatif kaynaklar değerlendirilmektedir. Deniz suyu içerisinde lityumun geri kazanılması bunlardan birisidir. Ancak tuz göllerinde 1000-3000 ppm arasında değişen lityum derişimi deniz sularında sadece 0.17 ppm civarındadır. Bu miktarın çok düşük olması ve ayrıca deniz sularındaki magnezyum/lityum oranının çok yüksek olması, deniz sularından lityumun geri kazanılması açısından büyük bir dezavantajdır ve bu olumsuzluklar işlemin maliyetini de oldukça arttırmaktadır [11].

Dünyada şu andaki mevcut lityum rezervlerinin 4 milyon ton ile 30 milyon ton arasında değiştiği ön görülmektedir [9]. Ancak özellikle maden yataklarındaki lityumun geri kazanımının ekonomik olarak uygulanabilir olması, maden yatağının

büyüklüğü, içerdiği lityum ve lityumla etkileşebilecek magnezyum, kalsiyum diğer elementlerin miktarları ve lityum eldesinde kullanılacak proses ile doğrudan alakalıdır. Madenler içerisinde bulunan lityum kimyasal bağlarla farklı formlarda bulunurken tuzlu sular içerisindeki lityum ve diğer elementlerin iyon halinde olması önemli bir kolaylık sağlamaktadır.

2.1.4. Mevcut Kaynaklardan Lityum Kazanım Yöntemleri

2.1.4.1. Tuz Göllerinden Lityum Kazanımı

Tuz göllerinden büyük ölçekte lityum eldesi için en yaygın olarak uygulanan yöntem kireç-soda prosesidir. Bu işlem sonucunda elde edilen lityum, lityum karbonat (LiCO_3) formundadır. İşlem uygulanırken tuzlu su 12-18 ay aralığında bir zaman dilimi içerisinde güneş enerjisi kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Bu işlemin güneş enerjisiyle yapılıyor olması enerji tasarrufu açısından avantajlı olsa da sürenin çok uzun olması yıl içinde gerçekleşebilen ani talep artışlarını karşılayamaması bakımından büyük bir dezavantaj olarak görülmektedir. Ayrıca buharlaştırma süresinin güneşli gün sayısına, nemliliğe, rüzgâra ve yağmura bağlı olması yöntemin en önemli olumsuzluklarından bir tanesidir. Oldukça uzun bir zaman alan bu işlemin süresi, kurumuş göllerdeki lityum geri kazanılırken ciddi anlamda kısalmaktadır [4]. Ancak tuzlu suların lityumla birlikte sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bor tuzlarını da içermesi süreci zorlaştıran bir diğer neden olarak görülmektedir. Bu tuzlar içerisinde lityum kazanımı üzerinde en çok olumsuz etkisi olan magnezyum bileşikleridir ve bu bileşikler sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve kireç (CaO) kullanılarak iki aşamalı çöktürme işlemi ile uzaklaştırılmaktadır [12]. Bu nedenle tuzlu sulardaki magnezyum/lityum oranı verimi etkileyen çok önemli bir parametre olarak görülmekte olup, bu oran çok yüksek olduğu takdirde kaynaktaki lityum miktarı yüksek olsa bile içerisinden lityum kazanımı gerçekleştirilememektedir [4].

Tuzlu sulardan belirtilen yöntemlerle lityum kazanımı sırasında lityum karbonatın (Li_2CO_3) yanı sıra yan ürün olarak da büyük miktarda sodyum klorür (NaCl) açığa çıkmaktadır. Bütün bu işlemler sonrasında 1 ton lityum karbonat (Li_2CO_3) üretilmesi için ortalama 1.8 ton sodyum karbonat (Na_2CO_3) bileşiği ve 12.53-18.80 GJ/m² civarında güneş enerjisi gerekmektedir [12]. Bu prosesin iyileştirilmesi ve safsızlıkların azaltılması için uzun yıllardır çeşitli çalışmalar yürütülmektedir; ancak işlem sonrasında elde edilen lityum bileşiğindeki safsızlıklar ve ciddi anlamda

çevre kirliliği problemine yol açan miktarda atık oluşumu halen bu prosesin dezavantajları arasındadır [12-14].

2.1.4.2. Madenlerden Lityum Kazanımı

Madenlerden lityum eldesi için değerlendirilebilecek 145 farklı mineral yapı mevcuttur ancak bunlardan en yaygın olanı spodümandır ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Madenlerdeki lityum, lityum oksit (Li_2O) formunda bulunmakta olup bu bileşiğin diğer bileşikler içindeki yüzdesi %8'i geçmemektedir. Spodümandan elde edilen lityumun lityum karbonat (Li_2CO_3) formunda olması, bu bileşiğin kullanım alanının yaygın olmasından dolayı avantajlıdır. Ancak ilaç ve plastik üretimi gibi bazı proseslerde lityumun metal formunda kullanımı gerekmektedir ve bu da prosese fazladan maliyet yüklemektedir.

Spodümandan lityum üretiminin ilk basamağı α -spodümanın 1100°C 'deki döner fırında muamele edilerek kimyasal tepkimelere daha kolay girebilen β -spodümana dönüştürülmesidir. Elde edilen β -spodüman 65°C 'ye kadar soğutulur, partikül boyutu $149 \mu\text{m}$ 'den küçük olacak şekilde öğütülür ve 25°C 'de derişik sülfürik asit ile muamele edilir. Bu işlem sırasında sülfürik asit içerisindeki hidrojen lityum iyonlarıyla yer değiştirir ve lityum sülfat (Li_2SO_4) bileşiği oluşur. Artan sülfürik asit kireç taşı (CaCO_3) kullanılarak nötrale edilir. Elde edilen çamurumsu yapı filtreden geçirilerek cevher atıkları ortamdaki ayrılır ve bu işlem sayesinde demir ve alüminyum içermeyen derişik kalsiyum sülfat (Ca_2SO_4) çözeltisi açığa çıkar. Bu yapı içerisindeki magnezyum kireç (CaO) ile kalsiyum da soda külü (Na_2CO_3) kullanılarak çöktürülür ve bu işlemlerin sonucunda sodyum sülfat (Na_2SO_4) açığa çıkar. Filtrasyon sonrasında çözeltinin pH'ı sülfürik asit kullanılarak ayarlanır ve çözelti buharlaştırma işlemleri uygulanarak derişik hale getirilir. Sonrasında lityum karbonat (Li_2CO_3), soda külü çözeltisi kullanılarak (Na_2CO_3) $90-100^\circ\text{C}$ aralığında çöktürülür, santrifüjlenir, yıkanır ve kurutulur [4, 12, 15]. 1 ton lityum karbonat (Li_2CO_3) bileşiğinin üretimi sırasında kullanılan kimyasal madde ve enerji miktarları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Madenlerden 1 ton lityum karbonat üretimi için gerekli olan kimyasal madde ve enerji miktarları [7]

Proses Girdileri	Miktar	Birim
Spodümen	1.34	ton
Sülfürik asit	0.48	ton
Soda külü	0.52	ton
Su	24.00	ton
Doğal gaz	1.66	GJ
Elektrik	1.01	GJ

2.1.4.3. Deniz Sularından Lityum Kazanımı

Deniz sularındaki lityumun yaklaşık olarak % 20'si iyon değiştirici reçineler, çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, membran prosesleri ve adsorpsiyon gibi yöntemlerle geri kazanılabilmektedir. Bu yöntemler arasında en çok üzerinde durulan metot lityumun mangan dioksit kullanılarak (λ -MnO₂) adsorpsiyonudur [16]. Bu yöntemle yüksek verimle lityum kazanımının sağlanabiliyor olması ve işlemin alkali pH değerlerinde yüksek verimle gerçekleşmesi oldukça önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ancak adsorbentin endüstriyel ölçekte kullanılabilmesi için bazı işlemlere tabi tutulmasının gerekliliği, tekrarlanan kullanımlarda lityum adsorpsiyon kapasitesinin git gide azalması, tekrar kullanım esnasında adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için gerçekleştirilen rejenerasyon işlemi sırasında partiküllerin yapısındaki manganın çözünmesi nedeniyle adsorbentin rejenerasyon sonrasında kullanılamaması ciddi anlamda problem yaratmaktadır [17-19]. Bu sorunları çözebilmek amacıyla mangan oksit partiküllerin farklı üretim yöntemleri, uygulanabilecek farklı desorpsiyon yöntemleri ve bu partiküllere alternatif olabilecek başka partiküllerin üretimi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur; ancak mevcut sorunlar henüz tamamen çözülememiştir. Bu olumsuzlukları giderebilmek için elektrokimyasal yöntemlerle lityum kazanımı üzerine yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur [20, 21]. Ancak her ne kadar kimyasal yöntemlerle lityum eldesi için gerekli olan enerji bir miktar azaltılabildiyse de hala endüstriyel ölçekte gerçekleştirilememektedir [22].

2.2. Sulu Çözeltilerden Metal Giderim ve Geri Kazanım Yöntemleri

Sulu çözeltiler içerisinde metal iyonlarının giderimi ve geri kazanımı için günümüzde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik çeşitli işlemler uygulanmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Yöntemler

Sulu çözeltiler içerisinde metal iyonlarının giderimi ve geri kazanımı amacıyla uygulanan en yaygın fiziksel yöntemler adsorpsiyon, iyon değişimi, ters ozmoz ve elektrodializdir.

2.2.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi ile metal iyonlarının seçici olarak ve yüksek verimle giderimi veya geri kazanımı sağlanmakta olup, bu nedenle de büyük ölçekli uygulamalar da dahil olmak üzere pek çok sistemde tercih edilmektedir. Ancak çoğunlukla adsorbentlerin maliyetlerinin yüksek olması ve rejenerasyon işleminin zor olması bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır. İşlem maliyetini düşürmek için adsorbentlerin atık ve yan ürünlerden elde edilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır [23-26]. Ayrıca rejenerasyonun yüksek verimle ve adsorbent yapısını bozmadan gerçekleştirilmesi de popüler araştırma konuları arasındadır. Bu amaçla adsorpsiyon işleminin elektrokimyasal işlemlerle desteklendiği çalışmalar mevcuttur [20].

2.2.1.2. İyon Değişimi

İyon değişimi, iyon değiştirici reçinelerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların seyreltik sulu çözeltiler içerisindeki iyonlar ile çoğunlukla elektrostatik olarak etkileşimi sonucunda yüzeye tutunmaları prensibine dayanan metal ayırma yöntemidir. Yöntemin verimi ortam pH'ı, ortamda farklı iyonların olup olmaması, kullanılan reçinenin özellikleri, metal iyonu değişimi gibi parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Bu yöntem kullanılarak metallerin ayrılması işlemi yüksek pH değerlerinde ortamdaki proton değişiminin az olması nedeniyle daha yüksek verimle gerçekleştirilmektedir. Yöntemin en büyük avantajı, reçinelerinin rejenerasyonunun çoğunlukla kolay bir şekilde ve büyük verimle gerçekleştirilebiliyor olmasıdır. Ancak reçinelerin içinde oluşan kirlenmeler ve kanallaşmalar yöntemin uzun vadede kullanımında karşılaşılan en büyük dezavantajlardır [27].

2.2.1.3. Ters Ozmoz

Ters ozmoz bir karışım içinde çözünmüş metal iyonlarının, diğer bileşenlerin ozmotik basıncından daha yüksek bir basınç değerinde yarı geçirgen bir membran yardımıyla diffüzyonu işlemidir. İşlemin verimi çözünen bileşenlerin derişimi, basınç, sıcaklık ve akış hızı parametrelerine göre değişiklik göstermektedir. Bu işlem ortamda sadece tek tür metal iyonları olduğunda da birden fazla tür metal iyonları bir arada olduğunda da yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak yüksek basınçta çalışma gerekliliğinin maliyeti çok yükseltmesi ve kullanılan membranın bir süre sonra deforme olması bu uygulamanın endüstriyel ölçekte kullanımının daha fazla yaygınlaşması önündeki en büyük engellerdir [27, 28].

2.2.1.4. Elektrodializ

Elektrodializ, elektrik yüklü membranlar kullanılarak oluşan potansiyel farkı yardımıyla sulu çözeltilerden metal iyonlarının ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu işlem sırasında oluşan potansiyel farkı iyonların iki elektrod arasında hareketini sağlamakta olup, bu sayede katyonlar ve anyonlar ayrılabilir. Elektrodializ işleminin verimini etkileyen temel parametreler metal çözeltilerinin derişimi, elektrik akımı yoğunluğu, akış hızları, sistem direnci ve voltaj değeridir. Bu prosesin en büyük avantajı işlem sırasında fazladan kimyasal madde kullanılmıyor olmasıdır. Ancak bu işlem farklı türden metal iyonlarının bulunduğu ortamlarda gerçekleştirildiğinde, bu metal iyonları membran yüzeyini kaplayarak işlem verimini düşürebilmektedir. Ayrıca işlemin enerji maliyetinin çok yüksek olması da bir diğer kısıtlayıcı koşul olarak görülmektedir [27, 29].

2.2.2. Kimyasal Yöntemler

Sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderimi/geri kazanımı amacıyla en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler çöktürme ve özütlemedir.

2.2.2.1. Çöktürme

Kimyasal çöktürme işlemi ile metal iyonlarının ortamdaki ayrılması, ortamdaki yüksek değerlikli metal iyonlarının indirgenerek nötralize edilmesi, indirgenmiş metallerin yükseltgenmiş çözeltilere dönüştürülmesi ya da atıkların nötralize edilmesi şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. Uygulanacak olan işlem, ortamdaki ayrılmak istenen metal iyonunun türüne göre belirlenmektedir. Bu işlemler sırasında genellikle havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyon gibi çeşitli ara basamaklara da gerek duyulmaktadır. İşlem sonunda metal iyonları çeşitli bileşikler halinde

çökmekte ve ortamdan ayrılmaktadır. Yöntemin en büyük avantajı basit ve ucuz olmasıdır. Ancak işlem sonrasında fazla miktarda atık çamur oluşumu ciddi anlamda sıkıntı yaratmaktadır.

2.2.2.2. Özütleme

Özütleme, metal iyonlarının buldukları ortamdan bir çözücü kullanılarak seçici olarak ayrılması işlemidir. Eğer ayrılmak istenen aynı ya da farklı metal iyonları bir maden içerisinde bulunuyorsa, içinde buldukları katı kütle sulu çözelti içerisinde çözünür. Daha sonra ayrılmak istenen metal bileşene uygun bir organik çözücü ortama eklenir ve istenilen metal iyonlarının bu çözücüye aktarımı sağlanır. Bu işlemin sonucunda istenilen metal iyonları ayrılıp saflaştırılabilmektedir [30]. Bazı durumlarda ekstraksiyon işlemi, özütlenen metal iyonlarının asit çözeltisi ile muamelesiyle ve sonrasında da elektrokaplama işlemine tabi tutulmasıyla devam ettirilmektedir [31].

2.2.3. Biyolojik Yöntemler

Sulu ortamdan metal iyonlarının ayrılması amacıyla en çok kullanılan biyolojik yöntemler biyosorpsiyon ve biyobirikimdir.

2.2.3.1. Biyosorpsiyon

Metabolik olarak aktif olmayan mikroorganizmaların sulu ortamlardan metal iyonlarının ayrılması için adsorbent olarak kullanılması işlemine biyosorpsiyon denilmektedir. Biyosorpsiyon işlemi ortamdaki katyonların hücre yüzeyinde mevcut olan karboksil, hidroksil, fosforil gibi negatif yüklü fonksiyonel gruplara sadece fiziksel olarak adsorpsiyonu ile gerçekleşebileceği gibi, metal iyonunun özelliklerine bağlı olarak hücre duvarındaki bu yapılarla kompleks oluşturarak daha kararlı şekilde de bağlanabilmektedir [32]. Düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem biyosorpsiyonun endüstriyel uygulamalar için de büyük avantajları olması nedeniyle yöntemin veriminin artırılması için son yıllarda çok sayıda çalışma yürütülmektedir [33-37].

2.2.3.2. Biyobirikim

Biyobirikim, akışkan faz içerisinde çözülmüş olan metal iyonları ya da organik bileşikler gibi çeşitli bileşenlerin ortam içerisinde canlı halde bulunan hücrelerin zarlarından geçerek hücre içerisinde birikmesi işlemidir. Bu işlemin gerçekleşmesini sağlayan temel neden, söz konusu maddelerin hücre içindeki ve dışındaki derişim

farklarının sebep olduğu sürücü güçtür. Ayrıca bu maddelerin hücre zarından içeriye pasif difüzyonunun yanı sıra, hücre içerisine besin aktarımı yapan enzimler tarafından ortamdaki besinlerle birlikte hücre içerisine aktif taşıma ile de aktarıldığı bilinmektedir. Bu nedenle ortamdaki bu maddelerin hücrelerin yaşamsal faaliyetleri için toksik etkileri olsa dahi hücreler bu maddelerin girişine engel olamamaktadır. Hücre içine alınan bu maddelerin elektriksel olarak yüklü ise stoplazmada bulunan proteinlere bağlandığı, bağlanmayanların da diğer hücresel atıklarla beraber hücre içinde biriktirildiği düşünülmektedir. Hücre içine alınan madde orada kararlı bir bağ yapmadıysa, hücre içine aktarım işlemi durduğunda tekrar hücre dışına bırakılabilmektedir. Ayrıca hücre içerisinde biriktirilen maddelerin hidrofobik ya da hidrofilik olması da biyobirikim mekanizmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Hidrofobik bir molekül hücre içine alındığında, hücre içinde kalma eğiliminin daha yüksek olduğu bilinmektedir [38-42].

Hücrelerin biyobirikim kapasitelerini etkileyen en önemli parametreler hücrenin türü ve özellikleri, ortamdaki hücre sayısı, hücre içine alınacak maddenin özellikleri ile pH, sıcaklık gibi ortam koşullarıdır. Hücreler tam olarak olgunlaştıklarında hem yüzey alanları büyük olmakta, hem de hücresel yaşam aktiviteleri yüksek olmaktadır. Bu durumda hücrelerin biyobirikim kapasiteleri de artmaktadır. Ayrıca ortamda hızlı hücre büyümesine zemin hazırlayacak en uygun pH ve sıcaklığın sağlanması da kritik önem taşımaktadır. Çoğu mikroorganizma türü geniş bir pH ve sıcaklık aralığında üreyebiliyor olsa da, en uygun değerlerden uzaklaştıkça üreme verimlerinin düştüğü bilinmektedir [38].

Günümüzde biyobirikim prosesi atıksular içerisindeki çeşitli kirleticilerin giderilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [40, 43-45].

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan faz içerisinde çözünmüş olan çeşitli bileşenlerin, “adsorbent” adı verilen katı maddelerin faz yüzeyinde tutunması işlemidir. Bu işlemin mekanizması, adsorbentin yüzeyi ile çözünmüş haldeki bileşenlerin arasında gerçekleşen etkileşimin türüne göre değişmekte olup, üç ana başlıkta sınıflandırılabilir:

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan bileşen ile katı arasında Van der Waal's etkileşimi veya hidrojen bağı oluşması sonucunda gerçekleşen adsorpsiyon işlemi "fiziksel adsorpsiyon" olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem sırasında adsorplanan madde adsorbent yüzeyini çok tabakalı bir biçimde kaplamaktadır; ancak adsorbent kristal örgüsü içerisine girememektedir. Diğer adsorpsiyon mekanizmaları ile kıyaslandığında fiziksel adsorpsiyon daha düşük enerjili bir işlemdir ve işlem sonrasında adsorbent rejenerasyonu kolaydır.

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ile adsorplanan bileşen birbirine kovalent bağ ile tek tabakalı olarak bağlandığında gözlenen adsorpsiyon tipidir. Bu işlem sırasında adsorplanan madde, katının içindeki aktif bölgelere kararlı ve genellikle tersinmez bir biçimde bağlanmaktadır [46]. Yüksek enerjili bir işlem olan kimyasal adsorpsiyonun sıcaklık artışından da belirgin şekilde etkilendiği bilinmektedir.

İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, iyon özelliği gösteren bileşenlerin elektrostatik çekim etkisiyle katı yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir. Eğer bu işlem tekrarlanabilir bir şekilde tersinir olarak gerçekleşiyorsa "iyon değişimi" olarak adlandırılmaktadır. İyonik adsorpsiyon sırasında adsorplanan bileşen ile adsorbent arasındaki iyonik kuvvet ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın pH değeri, işlemin verimi açısından oldukça önemli etkiye sahiptir [46, 47].

2.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin mekanizması, kapasitesi ve hızı kullanılan adsorbent özelliklerine, adsorplanan bileşenin özelliklerine ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerine göre değişiklikler göstermektedir.

Adsorbent Özellikleri

İşlem sırasında kullanılan adsorbent yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, adsorbent spesifik yüzey alanı, adsorbent yapısındaki gözeneklerin türü ve gözenek boyut dağılımı ve taneciklerin büyüklüğü adsorpsiyonun hem kapasitesi hem de hızı üzerinde kritik etkileri olan parametrelerdir. Adsorbent tanecik boyutu küçük, spesifik yüzey alanı ve gözenek miktarı fazla olduğunda adsorpsiyon veriminin arttığı bilinmektedir.

Adsorplanan Bileşenin Özellikleri

Adsorplanan bileşenin kimyasal yapısı, molekül büyüklüğü, hidrofobiklik derecesi, çözünürlüğü, yüzey yükü ve ortamdaki derişimi adsorpsiyon verimini doğrudan etkileyen parametrelerdir. Adsorplanan bileşenin çözünürlüğü arttıkça çözücü ile çözünen madde arasındaki bağın kuvvetlenmesi nedeniyle bu bileşenin katı yüzey üzerine adsorplanma derecesinin azaldığı bilinmektedir. Organik bileşiklerdeki çözünürlük ve hidrofobiklik derecesi ile molekülün zincir uzunluğu arasında önemli bir ilişki vardır. Yapının zincir uzunluğu arttıkça, çözünürlüğünün azaldığı ve hidrofobiklik derecesinin arttığı görülmekte olup, bu durum çoğunlukla adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Adsorplanan bileşenin iyonlaşma derecesi arttıkça adsorpsiyon veriminin azalıyor olması da önemli bir noktadır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam içerisinde adsorplanan bileşenin derişimindeki artışın belli bir değere ulaşana kadar adsorpsiyon verimini arttırması beklenmektedir.

Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri

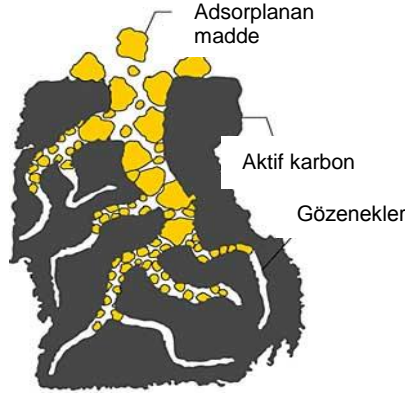
Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, ortam sıcaklığı, ortamdaki diğer bileşenlerin varlığı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin de adsorpsiyon verimi ve hızı üzerinde önemli etkileri mevcuttur. Ortam pH'ının değişmesi ortamdaki hidronyum iyonlarının değişimi anlamına geldiği için pek çok durumda adsorpsiyon kapasitesini ciddi anlamda etkilemektedir. Sıcaklığın da adsorpsiyon hızını değiştirmeye yönelik etkilerinin olması mümkündür. Adsorpsiyon işlemi sırasında genellikle ısı açığa çıkmakta olup bu ısının miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ısısı mertebesinde; kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Bu durum genellikle sıcaklık artışı sonucunda adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmesi ile sonuçlanmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam içerisinde farklı iyonların bulunmasının, adsorplanmaya çalışılan iyonların adsorpsiyon kapasitesi üzerinde olumlu ya da olumsuz etkileri olabilmektedir. Adsorpsiyon ortamına uygulanan karıştırma hızı ise adsorplanmaya çalışılan bileşenlerin çözelti içerisinde adsorbent yüzeyine ve adsorbent içerisindeki gözeneklere diffüzyonunu doğrudan etkilemektedir. Karıştırmanın yetersiz olduğu durumlarda adsorbent yüzeyine diffüzyonun; gereğinden fazla hızlı olduğu durumlarda ise adsorbent içerisindeki gözeneklere diffüzyonun kısıtlayıcı basamak olduğu bilinmektedir.

2.3.2. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde en yaygın kullanılan adsorbentler aktif karbon, alümina, silika, zeolit ve bazı kil türleridir. Adsorbent tercihi yapılırken adsorplanması istenen bileşenin özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Adsorbentin yüzey yükünün adsorplanacak bileşenin yüzey yükü ile farklı olması elektrostatik etkileşimin gerçekleşmesini sağlamakta ve adsorpsiyon işlemini pek çok durumda kolaylaştırmaktadır. Adsorbentin yüzey alanının ve gözenek yapısı ve sayısının adsorplanmak istenen bileşenin yüksek verimle adsorpsiyonu için yeterli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon işleminin uygulanma amacı bir bileşenin geri kazanılması ise, adsorpsiyon sonrasında desorpsiyonun da kolay bir şekilde gerçekleşmesini mümkün kılacak adsorbentler tercih edilmelidir. Adsorpsiyonun endüstriyel uygulamalarında adsorbent seçiminde maliyet de önemli bir kriter olmaktadır [23].

2.3.2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden biridir. Bunun temel nedenleri yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan yüzey alanının ve yapısındaki gözenek miktarının fazla olması, gözenek yapısının kontrol edilebilir olması ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasıdır. Toz ya da granüler formda olabilen aktif karbonun makro, mezo ve mikro gözeneklerin oluşturduğu ağısı yapısı sayesinde akışkan faz içerisinde çözülmüş olan organik ve inorganik bileşenler yüksek verimle adsorplanabilmektedirler. Aktif karbonun yüzeyinde ve gözeneklerinin içerisinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemi Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemi atık ve yan ürünlerden elde edilen aktif karbon ile gerçekleştirildiği takdirde, hem proses maliyetinin düşürülmesi hem de atıkların değerlendirilerek ekonomik değerlerinin artırılması açısından oldukça avantaj sağlamaktadır [48, 49].



Şekil 2.2. Aktif karbonun yüzeyine ve gözeneklerinin içerisine adsorpsiyonun şematik gösterimi

2.4. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon canlı olmayan mikroorganizmaların ve biyolojik kökenli çeşitli yapıların, sulu ortamlar içerisinde mevcut olan metal iyonları, organik ve inorganik bileşenlerin gideriminde ya da geri kazanımında kullanılabilen düşük maliyetli, etkili ve kolaylıkla uygulanabilir biyolojik bir yöntemdir [50]. Sulu çözeltiler içerisinde bulunan bu bileşenlerin biyokütle üzerine biyosorpsiyonu laboratuvar ortamında üretilen veya çeşitli endüstrilerin atıkları olarak elde edilen bakteri, küf, maya ve algler kullanılarak yapılabildiği gibi, bu işlem tarımsal atıklar ve biyopolimerler kullanılarak da gerçekleştirilebilmektedir [51, 52].

Metal iyonlarının giderimi/geri kazanımında mikrobiyal biyokütle ile gerçekleştirilen biosorpsiyonun, kullanılan hücrelerin metabolik faaliyetlerinden bağımsız olarak metal iyonlarının hücre yüzeyine tutunması ile gerçekleştiği görülmektedir [53]. Bu pasif metal iyonu alımının temeli, hücre yüzeyinde bulunan ligandlarla sulu çözelti içerisindeki metal iyonları arasındaki etkileşime dayanmaktadır [54]. İşlem sırasında hem canlı hem de canlı olmayan mikroorganizmalar kullanılabilir; ancak yapılan çalışmalar canlı olmayan hücrelerle çalışmanın daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Bu durum, canlı olmayan hücrelerin toksik atıklardan etkilenmemesinden ve böylece metabolik faaliyetlerini sürdürebilmeleri için sterilizasyona ve işlem sırasında ortama destekleyici besin maddelerinin eklenmesine ihtiyaç olmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca canlı olmayan hücrelerle gerçekleştirilen biyosorpsiyon işleminde kullanılacak olan mikroorganizmalar çok uzun süre boyunca stoklanabilmektedirler [55]. Canlı olmayan hücrelerle biyosorpsiyon işlemi sonrasında kullanılan hücrelerin

rejenerasyonu da daha kolaydır ve hücreler tekrar tekrar kullanılabilirler. İlâveten biyosorpsiyonda immobilize hücrelerle kolaylıkla çalışılabilir. Tüm bunlara ek olarak, canlı olmayan hücrelerin metal alım proseslerinin daha kolay modellenebilmesi de önemli avantaj sağlamaktadır [34, 56].

Metal iyonlarının biyosorpsiyon mekanizmalarının açıklanması oldukça önemli olan karmaşık bir prosestir. Metal iyonları genellikle kompleks oluşturma, iyon değişimi, adsorpsiyon (elektrostatik etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri), mikro çöktürme veya bu proseslerin farklı kombinasyonlar ile birlikte gerçekleşmesi sonucunda hücre yüzeyine bağlanmaktadır. Metal iyonlarının biyokütleyle adsorplanma kapasitesi ve biyokütlenin metal iyonuna ilgisi mikroorganizma türüne, metal iyonuna ve ortam koşullarına göre değişiklik göstermektedir.

Metal iyon alım mekanizmasında doğrudan etkili olan hücre yüzey yükü ve hidrofobiklik derecesi, hücrelerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplara göre değişmektedir ve böylece hücre duvarının yapısı mikroorganizmanın metal iyonlarıyla etkileşiminin doğasını da belirlemektedir [57].

Adsorplanacak metal iyonu türüne göre de hücre yüzeyinde etkileşimin gerçekleştiği fonksiyonel gruplarda ve etkileşimin türüne göre farklılıklar görülmektedir. Sert ve yumuşak asit baz prensibine göre, “sert iyonlar” olarak adlandırılan Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} katyonlarının oksijen içeren OH^- , HPO_4^{-2} , CO_3^{-2} , RCOO^- ve $=\text{C}=\text{O}$ ligandlarla iyonik bağ yaptığı; buna karşın “yumuşak metal iyonları” olarak adlandırılan Hg ve Pb gibi ağır metal iyonlarının ise azot ve kükürt içeren $-\text{CN}^-$, $-\text{RS}^-$, $-\text{SH}^-$, $-\text{NH}_2^-$ gibi gruplarla kovalent bağ yaptığı bilinmektedir [58].

Biyosorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşulları arasında metal iyonu kazanım verimini etkileyen en önemli parametre ortam pH'ıdır. pH değerinin hem biyosorbent yapısındaki fonksiyonel grupların aktivitesi hem de ortamdaki metal iyonlarının çözelti içerisindeki davranışları üzerinde kritik etkileri vardır [59]. pH değerinin 1 birim değişmesi bile adsorplanan metal iyonu yüzdesinin sıfırdan yüze kadar artmasına neden olabilmektedir [60]. pH artışının katyonik metal iyonları ve bazik boyaların biyosorpsiyonunu olumlu yönde; anyonik metal iyonları ve asidik boyaların biyosorpsiyonunu ise olumsuz yönde etkilediği şeklinde bir genelleme yapılabilmektedir [61]. Ortam sıcaklığı da çoğu durumda metal iyonlarının biyosorpsiyonunda etkin rol oynayan önemli bir parametre olmaktadır. Ortam

sıcaklığının artması adsorplanan bileşenin yüzey aktivitesi ve kinetik enerji değerlerinde artışa neden olmakta ve biyosorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda biyosorbentın yapısında bozulmaların gerçekleşebileceği de göz önünde bulundurulması gereken önemli bir problemdir. Metal biyosorpsiyonunun hız ve verimini etkileyen bir diğer parametrenin de karıştırma hızı olduğu bilinmektedir. Etkili bir karıştırma işlemi sistemdeki kütle aktarım dirençlerini minimuma indirerek biyosorpsiyon verimini artırırken; yüksek hızda karıştırma uygulamak bazı durumlarda biyosorbentın fiziksel yapısına zarar verebilmektedir [62].

Biyosorpsiyon işleminin endüstriyel uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılabilmesi için işlem sonrasında biyosorbentın yapısında bozulmalar olmadan, yüksek verimle ve kolay bir şekilde rejenerasyonunun gerçekleştirilebilmesi ve biyosorbentın tekrar tekrar kullanılabilmesi şarttır. Bu nedenle, biyosorpsiyon gerçekleştirildikten sonra desorpsiyon da incelenmesi ve optimize edilmesi gereken bir basamaktır. Endüstriyel uygulamalarda biyoreaktörler paralel bağlanarak sürekli sistemde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri peş peşe ve kesintiye uğramadan gerçekleştirilebilmektedir [61].

2.4.1. Biyosorbentler

İnorganik veya organik yapıdaki çeşitli bileşenlerin sulu çözeltilerden giderimleri veya geri kazanımları biyosorpsiyon işlemiyle gerçekleştirildiğinde, işlem sırasında kullanılan biyolojik kökenli adsorbentler “biyosorbent” olarak adlandırılmaktadır. Burada ifade edilen biyolojik kökenli adsorbentler; mikrobiyal biyokütleleri (bakteriler, mayalar, küf mantarları, algler), endüstriyel atıkları (fermantasyon atıkları, aktif çamur vb.), tarımsal atıkları (buğday sapı, meyve ve sebze atıkları, şeker pancarı küspesi vb.), çeşitli doğal kaynakları (ağaç kabukları, talaş, otlar vb.) ve diğer biyopolimerleri (kitosan, selüloz vb.) kapsamaktadır [61, 63].

Biyosorpsiyon işleminin veriminin artırılmasında, biyosorbente uygulanan ön işlemlerin önemli olduğu bilinmektedir. Mikrobiyal biyokütleler ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemlerinde biyosorbent olarak canlı hücreler kullanılabildiği gibi; ısı işlemlerle (kurutma, otoklavlama) öldürülen ve/veya çeşitli kimyasallarla (asit, etanol, formaldehit vb.) muamele edilerek cansız hale getirilmiş hücreler de kullanılabilmektedir [34]. Atıkların biyosorbent olarak kullanıldığı durumlarda ise,

atık malzeme kullanımdan önce genellikle asit veya bazla yıkama ve sonrasında kurutma gibi ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Ayrıca kullanılan biyokütlenin türüne göre değişiklik göstermekle birlikte, gerekli görüldüğü takdirde, biyosorbente kesme, öğütme gibi fiziksel işlemler de uygulanabilmektedir [64].

Hücrelerle yapılan biyosorpsiyonun büyük ölçekteki uygulamalarında, biyosorbentin tanecik boyutunun küçük olması ve yoğunluğunun, mekanik dayanımının ve sertliğinin de düşük olması ciddi anlamda sorun teşkil etmektedir. Kolon sistemlerinde çalışıldığında bunlara ilaveten biyokütlerde şişme, kolonda tıkanma gibi problemlerle de karşılaşmaktadır. Bu sorunlar biyokütlenin immobilizasyonu ile büyük ölçüde aşılabilmektedir. Immobilizasyon işlemi hücrelerin bir destek malzemesi üzerine tutturulması ile gerçekleştirilebileceği gibi; polimerik bir matriks içerisine hapsedilmeleriyle ve kimyasal bağlayıcılarla çapraz bağlanarak da yapılabilmektedir [59, 65]. Literatürde deniz yosunu gibi daha sert yapılı biyosorbent kullanımı veya biyosorpsiyon sonrasında biyosorbent tarafından adsorplanan bileşenin biyokütleden yüzdürme ile ayrılması gibi immobilizasyona alternatif olarak önerilen farklı uygulamalar da mevcuttur [62]. Son yıllarda biyosorbentin sulu çözelti içerisinden yüksek verimle ve kolay bir şekilde ayrılması amacıyla manyetik özellikli biyokompozit malzeme üretimi üzerine de çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [66]. Literatürde ayrıca hücre kültür koşullarının en iyilemesi ve genetik olarak modifiye edilmiş mikroorganizmaların kullanımı gibi çeşitli biyolojik işlemlerle biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması ile ilgili de çalışmalar mevcuttur [63, 67]. Bu yöntemlere alternatif olarak uygulanan biyosorbent yüzeyinin fiziksel/kimyasal modifikasyonu işlemleri ile ön işlemsiz uygulamalarda karşılaşılan problemlerin çoğunlukla aşılabilmemesinin yanı sıra biyosorpsiyon veriminin de artırılabilir olması söz edilen bu işlemi oldukça avantajlı kılmaktadır [68]. Otoklavlama, buharla muamele, liyofilizasyon ve öğütme gibi biyosorbent yüzeyindeki safsızlıkların temizlenmesini ve biyosorbentin yüzey alanının artırılmasını sağlayan fiziksel işlemlerle biyosorbent yüzeyinin modifikasyonu daha basit ve daha ucuz olsa da genellikle kimyasal yöntemlerle yapılan yüzey modifikasyon işlemi daha iyi sonuç vermektedir. Kimyasal modifikasyon sonrasında biyokütle yüzeyinde mevcut olan fonksiyonel gruplarda değişimler olmakta veya yeni ligandlar eklenmekte olup bu işlem doğru uygulandığı takdirde biyosorpsiyon verimini önemli derecede arttırmaktadır [59, 68, 69].

Önerilen tüm bu işlemler hakkında bir değerlendirme yapılırken, biyosorpsiyonun çevre dostu ve düşük maliyetli bir yöntem olması nedeniyle tercih edildiği göz ardı edilmemeli ve biyosorbentlere uygulanacak olan modifikasyon işlemi de bu durum dikkate alınarak gerçekleştirilmelidir. İşlemler sırasında zararlı ya da pahalı kimyasalların kullanılması, yüksek elektromanyetik radyasyon uygulanması, patojenik mikroorganizmalar ya da özellikleri tam olarak keşfedilmemiş genetiği değiştirilmiş mikroorganizmaların kullanılması sonraki aşamalarda daha büyük problemlere neden olabilmektedir [61].

2.4.1.1. Mikroorganizmalar

Mikroorganizmalar ribozomal RNA analizlerine göre genel olarak prokaryotlar ve ökaryotlar olarak iki ana gruba ayrılır. Farklı hücre yapılarına sahip olan ökaryotik hücreler prokaryotlara göre daha gelişmiş canlılar olup, mantarlar (mayalar, küf mantarları, şapkaklı mantarlar), tek hücreli hayvanlar (protozoalar) ve su yosunları (algler) bu gruba dahildir. Bu canlılar, hem çeşitli ürünlerin üretimi hem de atıkların arıtılması ve tekrar kullanılabilmesi amacıyla pek çok alanda kullanım alanı bulmaktadır [38, 45].

Üretilmek istenen mikroorganizmanın gelişmesi için gerekli besin maddelerini içeren ortama besin ortamı denilmektedir. İdeal bir besin ortamında enerji (şeker, organik asitler gibi hidrokarbonlar), mineral (Ca, Mg, Zn gibi elementler) ve azot (NH_4 , pepton, maya özütü gibi azotlu bileşikler) kaynağı olan besin maddelerinin bulunması gerekmektedir [70, 71]. Mikrobiyal büyüme üzerinde ortamdaki besin bileşenleri kadar ortam koşullarının da kritik etkilerinin olduğu da bilinmektedir. Sıcaklık ve pH'ın en uygun değerlerin altında veya üstünde olması, hücre zarından besin transferini sağlayan enzimlerin aktivasyonunu düşürmesi nedeniyle hücre büyümesini de olumsuz yönde etkilemektedir. Besin ortamının yüzeyine diffüzleneren oksijen hücrelerin gelişmesi için oldukça gerekli bir bileşendir ve ortamda çözülmüş olan oksijenin derişimi hücrenin protein sentezi mekanizmasında belirleyici rol oynamaktadır. Ortamdaki bazı kimyasal maddeler, substrat derişiminin yüksek olması veya mikroorganizmaların ürün derişiminin çok artması bazı durumlarda hücre büyümesini olumsuz yönde etkileyerek inhibitör etkisi göstermektedir. Mikroorganizmaların bu duruma karşı toleransı ve adaptasyonu hücrenin türüne ve fiziksel durumuna göre değişiklik göstermektedir [38, 45, 72].

2.4.1.1.1. Mayalar

Mayaların çeşitli ürünlerin üretimi amacıyla insanlar tarafından binlerce yıldır kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde de mayalardan elde edilen enzimler, alkoller, pigmentler, aşular ve proteinler gibi çeşitli ürünlerin, özellikle gıda, yakıt ve ilaç endüstrilerinde önemli pazarı bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, biyosorpsiyon ve biyobirikim yöntemleriyle çeşitli atıkların arıtımı ve değerli bileşenlerin farklı kaynaklardan geri kazanımı da mayaların önemli kullanım alanlarındandır.

Tek hücreli canlılar olan mayalar mantarlar ailesinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Maya hücreleri temel olarak sitoplazmik membran, periplazmik boşluk ve hücre duvarı katmanlarından oluşmaktadır. Hücre duvarının yapısı büyük oranda polisakkaritlerden oluşmaktadır [58]. Genellikle bölünerek veya tomurcuklanarak oval veya küresel şekilde üreyen maya hücrelerinin çapları 1-10 µm aralığında değişmektedir [45].

Mayaların hücre duvarının kütlege yaklaşık %20-30'unu polisakkaritler, alkali ortamda çözünebilen ve kısmen çözünen β-glukanlar, mannan ve kitinden oluşan iki katmanlı sert yapı oluşturmaktadır [73]. Glukanların çoğunlukla 1,3-β-glukandan oluşan iç tabakası, bütün hücre duvarı için bir yapı iskelesi görevi görerek hücre duvarının 3 boyutlu yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Kitin ise 1,3-β-glukanlara kovalent bağlarla bağlanarak, bu yapıların alkali ortamda çözünmemesini sağlamaktadır. Bu genel yapının dışında hücre yüzey özelliklerinin ve hücre duvarı bileşiminin maya hücrelerinin türüne göre değiştiği de bilinmektedir [74]. Örnek olarak *Saccharomyces cerevisiae* hücrelerinin hücre duvarı yapısının temel bileşenleri Çizelge 2.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. *S. cerevisiae* maya hücrelerinin hücre duvarı yapısının temel bileşenlerinin kütlege ve yüzde olarak dağılımları [75]

Bileşen	Ortalama Molekül Kütlesi (kDa)	Hücre Duvarı Yapısındaki Ağırlık Yüzdesi
β1,3 glukan	240	50
β1,6 glukan	24	10
Mannoprotein	100-200	40
Kitin	25	1-3

Maya hücreleriyle metal biyosorpsiyonu gerçekleştirirken metal iyonlarının hücre duvarında bulunan amino, hidroksil, karboksil, sülfat ve fosfat grupları ile etkileşimi önemli rol oynamaktadır. Karboksil grupları hücre yüzeyindeki organik asitlerde, lipidlerde ve polisakkaritlerde; fosforil grubu hücre duvarındaki fosfolipid tabakalarda ve amino grubu ise hücre duvarındaki protein-peptit, protein-polisakkarit, enzimler, kitin, kitosan yapılarının içinde bulunmaktadır [76]. Maya hücrelerinin yüzeylerindeki bu organik grupların sulu ortamda iyonlaşması sonucunda hücre yüzeylerinin negatif yüklü olması hücre-kasyon etkileşimini mümkün kılmaktadır [77].

Biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkileri olduğu bilinen bir diğer hücre yüzey özelliği de yüzeyin hidrofobiklik derecesidir [57]. Hidrofilik moleküller genellikle polar yüklü iken hidrofobik moleküller apolardır. Maya hücrelerinin bağlı hidrofobikliğine bakıldığında yüzeyde hidrofilik grupların olduğu görülmüştür [78]. Düşük hidrofobiklik ve yüksek negatif yüzey yükünün hücre yüzeyindeki karboksil ve fosfat gibi polar/yüklü gruplarla ilgili olduğu bilinmektedir. Yüzeyde ne kadar fazla negatif yüklü ve/veya polar grup varsa, metallerin bağlanabileceği o kadar fazla aktif bölge olduğu anlamına gelmektedir. Ortamdaki metal iyon derişimi arttıkça, yüzey negatifliğinin azaldığını gösteren literatür çalışmaları da bu bilgiyi doğrular niteliktedir [57].

Bu tez çalışmasında lityum iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak *Pichia stipitis* mayası kullanılmıştır.

P. stipitis

P. stipitis hücreleri, çapları 3-5 µm civarında olan ve tomurcuklanarak üreyen bir maya türüdür. Ağaçlarda bulunan böcek larvalarından ve çürüyen ağaçsı yapılardan izole edilen bir tür olması nedeniyle lignoselülozik kaynaklarda mevcut olan 5 ve 6 karbonlu glikoz, ksiloz, sellobiyoz, mannoz gibi şekerlerin hepsini karbon kaynağı olarak kullanabilmektedir. Bu sayede *P. stipitis* hücreleri çeşitli proseslerde açığa çıkan ve farklı türlerde karbon kaynakları içeren atık ve yan ürünlerden hazırlanan pek çok besin ortamında üretilmekte ve böylece işlem maliyeti düşürülebilmektedir [79-81]. Ayrıca hücre duvarı yapısının kalın olduğu bilinen *P. stipitis*, çeşitli inhibitör bileşiklerine karşı yüksek toleranslı ve kontaminasyona karşı oldukça dirençli bir tür olması nedeniyle büyük ölçekteki uygulamalarda kullanmak

için de uygun bir maya türüdür [82, 83]. Hücre büyümesi için belirlenen en uygun sıcaklık aralığı 25°C-33°C, en uygun pH aralığı ise 4.5-5.5'tir [84].

P. stipitis ile sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili literatürde sadece bir adet çalışma bulunmuştur. Bu çalışmada sulu çözeltilerden bakır(II) ve krom(III) iyonlarının *P. stipitis*'e biyobirikimi ve biyosorpsiyonu incelenerek, ortam koşullarının (pH, sıcaklık ve metal iyon derişimi) metal giderim verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Adapte edilmiş *P. stipitis* hücreleri ile biyobirikimde elde edilen en yüksek bakır(II) ve krom(III) alım kapasiteleri sırasıyla 15.85 mg/g ve 9.10 mg/g iken; ölü hücrelerle yapılan biyosorpsiyon işleminde bu değerler sırasıyla 16.89 mg/g ve 19.20 mg/g olarak bulunmuştur [85].

2.5. Hibrit Adsorbentler

Farklı yapıdaki adsorbentlerin çeşitli işlemlerle bir araya getirilmesiyle elde edilen yeni adsorbentlere "hibrit adsorbentler" denilmektedir. Bu işlemin hem organik hem inorganik yapıli adsorbentlere uygulanması mümkündür. Literatürde farklı özelliklerdeki doğal ya da sentetik polimerik malzemelerin, killerin ve nanopartiküllerin birlikte kullanılmasıyla elde edilen hibrit adsorbentler ile adsorpsiyon veriminin önemli ölçüde arttığını gösteren çeşitli çalışmalar mevcuttur [86-90]. Biyolojik kökenli adsorbentler olan biyosorbentlerin bu işlemlere tabi tutularak adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması ise düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek kapasiteli adsorbentlerin elde edilmesi açısından ayrıca önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon işlemleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde her iki yöntemde de kullanılan adsorbentlerin çeşitli avantaj ve dezavantajlarının olduğu bilinmektedir. Ancak kimyasal yapıli adsorbentlerle biyolojik kaynaklı biyosorbentler bir araya getirildiğinde elde edilen hibrit adsorbentlerle dezavantajların aşılması mümkün olabilmektedir. İki farklı adsorbent uygun koşullarda bir araya getirildiği takdirde, yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar sinerjik etki gösterebilmekte ve bu durum adsorpsiyon kapasitesini arttırabilmektedir. Ayrıca bu işlemler sonrasında elde edilen hibrit adsorbentlerin porozite, yüzey alanı, yüzey yükü gibi özelliklerinin işlem görmemiş biyosorbentlere kıyasla daha yüksek olması da sağlanabilmektedir [91].

Literatürde mikrobiyal biyokütlenin hibrit adsorbent üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar çoğunlukla biyokütlenin adsorplama yeteneği olan biyopolimerler üzerine

immobilizasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir ve bu işlemin biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde olumlu etkileri olduğu görülmüştür [92, 93].

Mikroorganizmaların aktif karbon gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek bir malzemeyle bir araya getirilmesi ile daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli hibrit adsorbent üretiminin gerçekleştirilmesi, hem işlem maliyetinin düşük olması, hem de uygulamanın kolaylığı göz önünde bulundurulduğunda değerlendirilmesi gereken önemli bir alternatiftir. Mikrobiyal biyokütleden aktif karbon kullanılarak hibrit adsorbent eldesi, sulu ortamda aktif karbonun yapısında bulunan metal oksit yüzeylere su moleküllerinin kimyasal adsorpsiyonu ve mikroorganizmaların yüzeylerinde bulunan polisakkarit yapıların aktif karbonun yüzeyindeki bu su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturması ile gerçekleşmektedir. Mikrobiyal hücreler aktif karbon yapısındaki mevcut gözeneklere yerleşmekte ve bu durumda aktif karbonların yüzey alanlarının ve gözenekliliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Buna rağmen hibrit adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin aktif karbona kıyasla daha yüksek olması, hibridizasyon işlemi sonrasında hücre yüzeyindeki karboksil ve hidroksil gibi negatif yüklü ligandların metal adsorpsiyonunda etkin rol oynaması ve elde edilen hibrit yapıların negatif yük yoğunluklarının orijinal aktif karbonunkilerden daha yüksek olması ile açıklanabilir. Nitekim işlem öncesinde ve sonrasında sıfır yük noktası pH değerleri kıyaslandığında, işlem sonrasında hibrit adsorbentte bu değer önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bu durumda hibrit adsorbentin negatif yüklü olduğu pH aralığının ve dolayısıyla pozitif yüklü iyonlara olan ilgisinin arttığı söylenebilir [91, 94].

Literatürde mikroorganizma-aktif karbon hibrit adsorbent üretimi ile ilgili kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur. Çalışmalardan biri, aktif karbonun yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, farklı özelliklerdeki ticari aktif karbonların *Escherichia coli* bakterisi ile muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerin sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarını gideriminde kullanılmasıyla ilgilidir [91]. Bu çalışmaya benzer nitelikte olan bir diğer çalışmada ise palmye kabuğundan elde edilen aktif karbon *Bacillus subtilis* ve *Aspergillus niger* türleri ile modifiye edilerek, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır [94]. Her iki çalışmada da elde edilen hibrit adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmalar aktif karbonların çok az bir mikrobiyal biyokütle ile modifikasyonu sonucunda elde edilen hibrit adsorbentlerle gerçekleştirilmiştir. Ancak hibridizasyon işlemi büyük miktarda mikrobiyal biyokütle ve düşük miktarda aktif karbon ile gerçekleştirilirse hem işlem maliyeti hem de çevresel etkiler açısından daha olumlu sonuçlar alınacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında *P. stipitis* mayası aktif karbonla hibrit adsorbent olarak hazırlanarak lityum iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

P. stipitis-Aktif Karbon Hibrit Adsorbenti

Maya hücreleriyle aktif karbonun etkileşiminin ilk aşamasının elektrostatik çekim olması nedeniyle, hibrit adsorbent üretiminde bu iki yapının yüzey yükleri oldukça kritik önem taşımaktadır. Yüzey yükleri negatif olan *P. stipitis* maya hücreleri ve aktif karbon bir araya getirildiğinde bu yapıların etkileşerek bir hibrit adsorbent oluşturabilmesi için ortama bir katyon eklenmesinin, aralarındaki itici elektrostatik kuvvetin azalmasını ve aralarında bir çekime neden olacak Van der Waals etkileşiminin baskın hale gelmesini sağlaması beklenmektedir. Bu amaçla demir(III), kalsiyum(II), magnezyum(II) gibi katyonların kullanımı mümkün olmakla birlikte, iyonik kuvveti oldukça yüksek bir katyon olan demir(III) ile daha iyi sonuç alındığı bilinmektedir [91]. Maya hücrelerinin aktif karbon ile başarılı bir şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentin yüzey alanının ve yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun işlemsiz hücrelere kıyasla daha fazla olması beklenmektedir.

2.6. Sulu Çözeltilerden Lityum İyonlarının Adsorpsiyonu/Biyosorpsiyonu

Lityum elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin diğer metallerle kıyaslandığında ciddi anlamda farklılıklar gösteriyor olması, lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunun ve biyosorpsiyonunun mekanizmaları, hızları ve kapasitelerinin de diğer metal iyonlarıyla elde edilen sonuçlardan farklı olmasına neden olmaktadır. Lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu genellikle iyon değişimine dayanmaktadır. İyon değişimi ile adsorpsiyon sırasında gerçekleşen olaylar sırasıyla; adsorplanacak olan iyonların çözelti içerisinde adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerine doğru difüzyonu, adsorbentin yüzeyinde tutunmuş olan hidrojen iyonları ile bu iyonların yer değiştirmesi ve hidrojen iyonları çözeltiye doğru diffüzlenirken adsorplanan iyonların adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla etkileşmesi şeklinde özetlenebilir. Bu aşamaların hız ve verimi, adsorplanan iyonun değerlik sayısına,

apına, hidratlaşmış çapına ve hidratlaşma enerjisine göre değişiklikler göstermektedir [91]. Bazı iyonların sulu zltiler içerisindeki iyon çaplarının ortalama değerleri izelge 2.3'te sunulmuştur. Atom apı en kk metal olan lityumun sulu ortamdaki iyon çapının diğer iyonlarınkinden daha büyük olması, lityumun sulu zlti içerisinde diğer iyonlardan daha kuvvetli bir şekilde hidratlaşmasından kaynaklanmaktadır. Lityum iyonu etrafındaki su molekülü tabakalarının fazla olması, bu iyonun ortamdaki adsorbentlerin fonksiyonel gruplarıyla etkileşimini zorlaştırmaktadır. Çizelge 2.3'te sunulan diğer iyonların etrafında lityuma kıyasla daha az su molekülü olduğu için ortamdaki ligandlarla etkileşimleri ise daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir [95].

Çizelge 2.3. Bazı iyonların sulu çözelti içerisinde hidratlaşmış iyon çapı değerleri

İyon Türü	Sulu Ortamda İyon Çapı (nm)
Li ⁺	1.00
Na ⁺	0.79
NH ₄ ⁺	0.54
K ⁺	0.53
Cs ⁺	0.51

Küçük atom çapı ve büyük hidratlaşmış çapı nedeniyle adsorpsiyon işlemi nispeten daha zor gerçekleşen lityum(I) iyonlarının adsorplanma verimi, adsorbent/biyosorbent yüzeyindeki ligandların türü, çözeltinin pH'ı, adsorbentin sıfır yük noktası ve porozitesi parametrelerine bağlı olarak arttırılabilmektedir [96].

Literatürde lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar çoğunlukla mangan oksit tanecikler ve çeşitli iyon değiştirici reçineler kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişimi temelli adsorpsiyon üzerinde yoğunlaşmaktadır. Son yıllarda yürütülen pek çok çalışmada adsorpsiyonun maliyetini düşürmek ve adsorbentlerin rejenerasyonu ile ilgili problemleri (tekrar kullanımlarda verim kaybı ve adsorbent yapısının bozulması) aşabilmek amaçlanmaktadır. Lityum(I) iyonlarının biyosorpsiyonu ile ilgili ise literatürde çok kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Çeşitli bakteri, küf ve maya türlerinin lityum biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarında hücre türüne ve hücre duvarı yapısına göre kayda değer farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada lityum(I) biyosorpsiyonunun birkaç dakika içinde tamamlanması ve ortam pH'ı ile biyosorpsiyon veriminin ciddi anlamda değişiyor olması, hücrelerle lityum(I) iyonu adsorpsiyonunun zayıf fiziksel etkileşim ve iyon değişimi şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir [97]. Mikrobiyal hücrelerle lityum(I) adsorpsiyonunda hız ve verimliliği etkileyen ortam parametrelerinin ve hücrelere uygulanabilecek ön işlemlerin etkilerinin incelendiği bir çalışma henüz literatürde mevcut değildir. Ayrıca biyosorbentlerin kısıtlayıcı özelliklerini kaldırmak ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla farklı ligandlar içeren yapılarla bir araya getirilmeleriyle oluşturulan hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyon/kazanımı ile ilgili de herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı sistemde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistem bileşenlerin giriş ve çıkışının olmadığı, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan ve adsorpsiyonun dengesinin ve kinetiğinin incelendiği kapalı bir sistemdir.

3.1. Adsorpsiyon ve Denge Adsorpsiyon Kapasiteleri

Herhangi bir t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı q (mg/g) Eşitlik 3.1.'de tanımlanmıştır.

$$q = \frac{C_o - C}{X} = C_{ad}/X \quad (3.1.)$$

Burada;

C_o : Adsorpsiyon ortamındaki lityum(I) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan lityum(I) iyonlarının derişimi (mg/L)

C_{ad} : Herhangi bir anda adsorplanmış lityum(I) iyonlarının derişimi

X : Adsorbentin çözültideki derişimi (g/L)'dir.

Sistem dengeye ulaştığında C değeri C_{den} , q değeri q_{den} , C_{ad} değeri $C_{ad,den}$ olarak tanımlanır.

3.2. Adsorpsiyon Verimi (% Lityum(I) Kazanımı)

Adsorpsiyon verimi (% lityum(I) kazanımı), dengede adsorplanan lityum(I) iyon derişiminin başlangıç lityum(I) iyon derişimine yüzde oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.2.).

$$\% Ad = \frac{C_{ad,den}}{C_o} \times 100 \quad (3.2.)$$

3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon bir denge işlemidir ve adsorplanan lityum(I) iyonlarının çözültideki kalan derişimi ile katı adsorbent yüzeye tutunan miktarı arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam eder. Dengenin bu halinde adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı söz konusudur ve adsorbentin birim kütlesine

adsorplanan lityum(I) miktarı artan lityum(I) derişimiyle doğrusal olmayan artış gösterir. Bu durumda adsorpsiyon dengesini göstermek için, sabit sıcaklıkta denge durumunda adsorbentın birim kütlesinde adsorplanan lityum(I) miktarına karşı çözültide adsorplanmadan kalan lityum(I) derişimi grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izoterm eğrileri elde edilir. Bu eğriler “denge izotermi” olarak adlandırılır ve denge modellerinin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynar. Belli şartlardaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymayabilmektedir. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir denge modeli bulunmamaktadır. Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için en yaygın olarak kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich modelleridir [34, 59]

Langmuir Modeli:

Langmuir modelinde katı adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezleri vardır, bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan maddeler adsorbent yüzeyinde homojen ve doygun tek tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dinamik bir dengededir ve yüzeye adsorplanmış olan maddenin molekülleri birbiriyle etkileşime girmezler.

Seyreltik çözültülerden adsorpsiyon işlemlerinde iyi sonuç verdiği bilinen Langmuir modeli Eşitlik 3.3. ile ifade edilir [33].

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

Burada;

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

Q⁰: Adsorbent yüzeyinde tam bir tek tabaka oluşturmak için birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)'dir.

Q⁰ aynı zamanda adsorbentın en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Eşitlik 3.3. doğrusallaştırıldığında Eşitlik 3.4. elde edilmektedir.

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

Eşitlik 3.4'e göre C_{den}/Q_{den} değerlerine karşı C_{den} değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/Q^o$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/bQ^o$ değerini vermektedir. Q^o ve b değerlerinin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

Eşitlik 3.5'te ifade edilen ve Langmuir modeline göre "ayrılma faktörü" olarak tanımlanan ve boyutsuz bir sabit olan R_L değeri ise, adsorpsiyon prosesinin termodinamik açıdan uygun olup olmadığını anlaşılmasını sağlamaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (3.5.)$$

$R_L > 1$ olduğunda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için şartların uygun olmadığı, $R_L = 1$ olduğunda lineer adsorpsiyon olduğu, $0 < R_L < 1$ arasında olduğunda adsorpsiyon için koşulların uygun olduğu, $R_L = 0$ olduğunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğu anlaşılmaktadır [98, 99].

Freundlich Modeli:

Adsorpsiyon ısısı ile değişen homojen olmayan yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve Eşitlik 3.6. ile tanımlanır.

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

Burada;

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)

n : Adsorpsiyon şiddetinin bir ifadesi olan adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 3.6. doğrusallaştırıldığında Eşitlik 3.7. elde edilmektedir.

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

$\ln q_{den}$ değerlerine karşı $\ln C_{den}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ değerini vermektedir. Freundlich modelinde n değeri 1'den büyüktür ve hem n hem de K_F değerinin artan sıcaklıkla birlikte genellikle azaldığı bilinmektedir. Ayrıca K_F ve n değerlerinin

büyüklüğü adsorbentin adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu da göstermektedir.

4. DENEY SİSTEMİ ve YÖNTEMLERİ

Bu tez çalışmasında yaş ve kuru *Pichia stipitis* maya hücreleri, farklı ön işlemlere (80°C'da sıcak su ile muamele, otoklavlama, ve betain monohidrat yüzey aktif maddesi ile muamele) tabi tutulmuş yaş ve kuru maya hücreleri ve yaş, kuru ve ön işlemlili maya hücrelerinin ticari ve şeker pancarı küspesinden üretilmiş aktif karbonlar ile muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, biyosorbentlerin/adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ve artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk olarak tüm yaş, kuru ve ön işlemlili maya hücreleriyle lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesini etkileyen parametreler incelenmiştir. İkinci aşamada yaş, kuru ve ön işlemlili maya hücreleri aktif karbon ile muamele edilerek hibrit adsorbent elde edilmesindeki koşulların en iyilemesi yapılmış ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesine adsorpsiyon koşullarının etkileri araştırılmıştır.

Yaş, kuru ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen denge verileri kullanılarak, her bir adsorbent türü için adsorpsiyonun denge modellenmesi yapılarak model sabitleri bulunmuştur.

Bu çalışmalara ilaveten, hem kuru maya hücrelerine, hem de en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbente adsorplanmış lityum(I) iyonlarının farklı yöntemlerle desorpsiyonu araştırılarak en yüksek verimle desorpsiyonun gerçekleştiği koşullarda ardarda adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri uygulanarak adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Tüm deneysel çalışmalar 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Son olarak, farklı koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbentlerinin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin gözlenebilmesi için yapısal analizleri ve karakterizasyonları yapılmış ve elde edilen sonuçlar kuru maya hücrelerinin ve aktif karbonların yapısal özellikleriyle karşılaştırılmıştır.

4.1. *P. stipitis* Maya Hücrelerinin Üretilmesi ve Biyosorpsiyon Deneyleri İçin Hazırlanması

Bu çalışmada lityum(I) iyon adsorpsiyonu için doğrudan ve farklı ön işlemlere tabi tutularak kullanılan *P. stipitis* (NRRL-Y-7124) maya hücreleri United States Department of Agriculture'dan liyofilize halde getirilmiştir. Deneylerde kullanılan

hücreler, 10 g/l ksiloz, 3 g/l maya özütü, 3 g/l malt özütü ve 5 g/l pepton içeren pH'ı 5.5'e ayarlanmış, 121°C'de 1.1 atmosfer basınçta 20 dakika otoklavlanmış ve steril besin ortamlarına hücre derişimi %10 (v/v) olacak şekilde eklenerek aşılama yapılmıştır. Ekim sonrasında erlenler çalkalamalı inkübatörde (Medline SI-600R) 30°C'de ve 100 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Üç gün içinde logaritmik büyüme fazının sonlarına yaklaşmış olan hücreler MPW-251 marka santrifüj cihazında 5000 rpm'de 8 dakika santrifüjlenerek besin ortamlarından ayrılmış ve distile su ile 2 defa yıkanmıştır. Yaş hücrelerle yapılan adsorpsiyon deneyleri aynı gün içerisinde başlatılmıştır. Kuru hücrelerle adsorpsiyon çalışmaları için yaş hücrelerin bir kısmı petri kaplarına aktarılmış ve 2 gün süresince 50°C'deki etüvde (Binder) tutularak kurutulmuştur. Kuruyan hücreler petri kaplarından kazınarak alınmış, seramik havanda iyice ezilerek toz haline getirilmiş ve adsorpsiyon deneyleri için kullanıma hazır hale gelmiştir.

4.2. Lityum(I) Çözeltilerinin Adsorpsiyon Deneyleri İçin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan lityum(I) çözeltileri için LiCl (Merck) bileşigi kullanılmıştır. Lityum(I) çözeltileri 100 mg/L derişimindeki stok çözeltilerden deney koşullarına uygun şekilde seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyi başlatılmadan önce çözeltilerin pH'ları istenilen değerlere ayarlanmıştır.

4.3. Adsorpsiyon İşlemlerinin Gerçekleştiği Deney Düzenegi

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL hacminde lityum(I) çözeltileri içeren 250 mL'lik erlenlerde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan inkübatörlerde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin buharlaşmasını ve ortam ile etkileşmesini engellemek amacıyla erlenlerin ağzı parafilm ile sıkıca kapatılmıştır.

4.4. Ön İşlemsiz Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücreleriyle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyona hazır hale getirilmiş belirlenen miktarlardaki yaş ve kuru hücreler pH ayarı yapılmış lityum(I) çözeltilerine aktarılmıştır. Ortama eklenen yaş hücre derişimi kuru hücre bazında hesaplanmıştır. Biyosorbentin adsorpsiyon ortamına eklendiği ilk an "t=0 anı" olarak ifade edilmiş ve karıştırma işleminin başlatıldığı andan itibaren belirli aralıklarla adsorpsiyon ortamından alınan örnekler santrifüjlenerek, katı ve sıvı kısımları ayrılmış ve sıvı kısım adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin tayininde kullanılmıştır. Ön işlemsiz yaş ve kuru hücrelerin

lityum(I) adsorpsiyon hız ve verimlerini etkileyen parametreler ve çalışma aralıkları Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Kuru hücrelerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, hücrelerin lityum(I) çözeltisi içinde topaklaşması ve homojen olarak dağılmaması nedeniyle, kuru hücreler adsorpsiyon öncesinde bir gün oda sıcaklığındaki suda bekletilmiş, bu sürenin sonunda ortamdaki santrifüjlenerek adsorpsiyon ortamına eklenmiştir.

Çizelge 4.1. Ön işlemsiz yaş ve kuru hücrelerin lityum(I) adsorpsiyon hız ve verimlerini etkileyen parametreler ve çalışma aralıkları

Etkisi İncelenen Parametre	Parametrenin Çalışılan Koşulları/Değerleri
Başlangıç pH'ı	3
	6
	8
	9
	10
Başlangıç lityum(I) derişimi (mg/L)	1.0
	2.5
	5.0
	10.0
	25.0
	50.0
Hücre derişimi (g kuru hücre/L)	1
	2
	3
	5
	7
	10
Kariştırma hızı (rpm)	60
	100
	160

Yaş maya hücreleriyle tek kademede gerçekleştirilen biyosorpsiyonla elde edilen lityum(I) kazanım verimini arttırmak için çok kademeli bir biyosorpsiyon sistemi tasarlanarak daha yüksek bir verim elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, 1 g/L kuru hücre bazında yaş hücrelerle lityum(I) adsorpsiyonunda ortamdaki biyosorbentin maksimum kapasitesine ulaşıldığı anda, ortam santrifüjlenerek sıvı kısım ayrılmış ve sıvı kısma yeniden 1 g/L kuru hücre bazında yaş hücre biyosorbent eklenerek adsorpsiyon işlemi dört kez tekrarlanmıştır.

4.5. Ön İşleme Tabi Tutulan Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücreleriyle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

Yaş ve kuru maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla hücrelere biyosorpsiyon öncesinde bazı ön işlemler uygulanmıştır.

Bunlardan ilkinde, 2 g/L kuru bazlı yaş hücre veya 2 g/L kuru hücre 80°C'daki 100 mL suya aktarılarak çalkalamalı inkübatörde bir gün süreyle 100 rpm'de karıştırılmıştır. Bir günün sonunda hücreler sulu ortamdan alınarak santrifüjlenmiş ve pH'ı 10.0'a ayarlanmış 2.5 mg/L derişimindeki lityum(I) çözeltisine aktarılarak lityum(I) biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Uygulanan ikinci ön işlemde 2 g/L kuru bazlı yaş hücre veya 2 g/L kuru hücre susuz ortamda 121°C'da ve 1.1 atmosfer basınçta 20 dakika otoklavlanmıştır. Otoklavlanan hücreler yine pH'ı 10.0'a ayarlanmış 2.5 mg/L derişimindeki lityum(I) çözeltisine aktarılarak lityum(I) biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Hücrelerin tabi tutulduğu üçüncü ön işlem ise, maya hücrelerinin negatif yük yoğunluğunun artırılması amacıyla, çift iyonik yapılı bir yüzey aktif madde olan betain monohidrat (Sigma) ile muamele edilmeleri olmuştur. 2 g/L kuru bazlı yaş hücre veya 2 g/L kuru hücre 100 mL sulu ortamda 25°C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında Çizelge 4.2.'de verilen pH değerlerinde ve betain monohidrat ve hücre derişimlerinde bir gün süreyle çalkalanmıştır. Ortamdan santrifüjle ayrılan hücreler yine pH'ı 10.0'a ayarlanmış 2.5 mg/L derişimindeki lityum(I) çözeltisine aktarılarak lityum(I) biyosorpsiyonda kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Yaş ve kuru maya hücrelerinin betain monohidrat ile muamele edildiği ön işlem parametreleri ve çalışma aralıkları

Etkisi İncelenen Parametre	Parametrenin Çalışılan Değerleri
Muamele pH'ı	3.0
	6.0
	9.0
	10.5
Betain monohidrat derişimi (mg/L)	25.0
	50.0
	100.0
	200.0
	300.0
	400.0
Hücre derişimi (g kuru hücre/L)	1
	2
	3
	5

4.6. Yaş *P. stipitis* Maya Hücreleri ve Aktif Karbondan Hibrit Adsorbent Hazırlama Ön Çalışmaları

Maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için, yaş maya hücreleri ticari aktif karbonlu/ticari aktif karbonsuz ortamda bağlayıcı demir(III) iyonu varlığında/bağlayıcı demir(III) iyonu yokken muamele edilmiş ve çalışılan parametreler Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Hibrit adsorbent hazırlama çalışmaları 100 mL su içeren 250 mL'lik erlenlerde, 25°C'da, pH 9.0'da ve 85 rpm karıştırma hızında 1 gün süreyle karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan hibrit adsorbent ortamdaki santrifüjlenerek ayrılmış ve pH'ı 10.0'a ayarlanmış 2.5 mg/L lityum(I) içeren adsorpsiyon ortamına aktararak adsorpsiyon deneyi başlatılmıştır. Deneysel sonuçlar yaş maya hücrelerinin ticari aktif karbonla demir(III) varlığında oluşturdukları hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon verimini oldukça fazla arttırdığını gösterdiğinden, deneysel çalışmaların bir sonraki aşaması hibrit adsorbentin üretim koşullarının en iyilemesi olmuştur.

Çizelge 4.3. Yaş *P. stipitis* maya hücreleri ve ticari aktif karbon ile hibrit adsorbent üretim ön çalışmaları

Yaş Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)
1	-	-
-	1	-
1	0.1	-
1	0.1	0.02
1	0.1	0.06
1	0.1	0.12

4.7. Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücrelerinden ve Aktif Karbondan Demir(III) Varlığında En Uygun Hibrit Adsorbent Üretim Koşullarının Belirlenmesi

Hibrit adsorbent üretiminin en iyilemesi için ilk aşamada, 250 mL'lik erlenlerde 100 mL suda değişen miktarlardaki yaş veya kuru maya hücreleri ultrasonik banyoda (İsolab) 10 dakika homojenize edildikten sonra, elde edilen süspansiyonların pH'ları istenilen değerlere ayarlanmış ve daha önceden belli miktarlarda tartılmış aktif karbon ve demir(III) iyonu kaynağı olarak kullanılan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) hızlıca ortama ilave edilerek ön işlem başlatılmıştır. Ağızları parafilm ile sıkıca kapatılan erlenler çalkalamalı inkübatörde değişen sabit karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıkta bir gün boyunca çalkalanarak hibrit adsorbent elde edilmiştir. Bu ortama belirlenen miktarda lityum(I) ilavesi yapıldığında lityum(I) adsorpsiyonunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu nedenle hibridizasyon sonrasında elde edilen hibrit adsorbent santrifüjlenerek ayrılmış ve lityum(I) içeren adsorpsiyon ortamına aktarılmıştır. Deneylerde aktif karbon olarak ticari aktif karbon (Sigma Aldrich, fosforik asit ve sülfürik asitle yıkanmış) ve araştırma grubumuzun şeker pancarı küspesinden azot ortamında pirolizle elde ettiği aktif karbon [100] kullanılmıştır.

Yaş ve kuru maya hücreleriyle hibrit adsorbent üretiminin en iyilemesi için incelenen parametreler ve çalışma aralıkları Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Uygulanan işlemlerin sıralaması ön işlemi etkileyen parametrelerin önemine göre belirlenmiştir. Bazı koşullarda bir parametrenin etkisi incelenirken başka bir parametrenin farklı

değerleri için de aynı deneyler tekrarlanmış, bu sayede alınan sonuçların doğruluğu da sınanmıştır. Denenen parametrelerin çalışma aralıkları belirlenirken ön çalışmalar esas alınmış, sonraki aşamalarda ise her bir parametre için elde edilen veriler değerlendirilerek ilerlenmiştir.

Çizelge 4.4. Yaş ve kuru maya hücreleriyle en uygun hibrit adsorbent üretim koşullarının belirlenmesi için incelenen parametreler ve çalışma aralıkları

İncelenen Parametre	Muamele pH'ı	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	Karıştırma Hızı (rpm)	Aktif Karbonun Türü	Hücreye Uygulanan Ön İşlem
Muamele pH'ı	7.5 8.5 9.5 10.5	1.0 2.0	0.1	0.06	85	Ticari Aktif Karbon	Yaş Hücre Kuru Hücre
Hücre derişimi	9.5	1 2 3 5 7	1.0	0.124	85	Ticari Aktif Karbon	Yaş Hücre Kuru Hücre
Aktif karbon/demir oranı	9.5	2	0.5 0.5 0.5 0.3 0.3 0.3	8.33 4.26 2.08 8.33 4.26 2.08	85	Ticari Aktif Karbon	Kuru Hücre
Aktif Karbonun Türü	9.5	2	0.3	0.072	85	Ticari Aktif Karbon Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon	Kuru Hücre
Karıştırma hızı	9.5	2	0.3	0.072	40 85 160	Ticari Aktif Karbon	Kuru Hücre
Fiziksel Ön İşlem	9.5	2	0.3	0.072	85	Ticari Aktif Karbon	Sıcak Suyla Muamele Edilmiş Kuru Hücre Otoklavlanmış Kuru Hücre

4.8. En Uygun Koşullarda Elde Edilen Hibrit Adsorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

En uygun koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbent ile yapılan lityum(I) adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve çalışma aralıkları Çizelge 4.5.'te sunulmuştur.

Çizelge 4.5. En uygun koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonunda incelenen parametreler ve çalışma aralıkları

Etkisi İncelenen Parametre	Parametrenin Çalışılan Değerleri
Adsorpsiyon pH'ı	6.0
	8.0
	9.0
	10.0
	11.0
Başlangıç lityum(I) derişimi (mg/L)	1.0
	2.5
	5.0
	10.0
	25.0
	50.0
Hibrit adsorbent derişimi	1 g/l hücre, 0.15 g/l aktif karbon, 0.036 g/l demir(III)
	2 g/l hücre, 0.30 g/l aktif karbon, 0.072 g/l demir(III)
	3 g/l hücre, 0.45 g/l aktif karbon, 0.108 g/l demir(III)
	4 g/l hücre, 0.60 g/l aktif karbon, 0.144 g/l demir(III)
	5 g/l hücre, 0.75 g/l aktif karbon, 0.180 g/l demir(III)
Karıştırma hızı (rpm)	60
	100
	160

4.9. Kuru Maya Hücreleri ve Hibrit Adsorbentle Yapılan Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri

Kuru maya hücreleri ve en uygun koşullarda üretilmiş hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda adsorbentlerin hem lityum(I) desorpsiyonunu hem de tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla, adsorpsiyon sonucunda adsorplanmış lityum(I) iyonlarının farklı koşullarda desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve her bir desorpsiyon denemesinin arkasından aynı adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyonu için ikinci defa kullanılabilirliklerine bakılmıştır. Bu amaçla adsorbentlere uygulanan işlemler aşağıda sıralanmıştır:

Yöntem 1: Oda sıcaklığında pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde ve 2 g/L adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonu başlatılmış, 5. dakikada adsorbent santrifüjlenerek ortamdan ayrılmış ve saf suya aktarılmıştır. Ortam oda sıcaklığında 30 dakika çalkalamalı inkübatörde tutulduktan sonra adsorbent tekrar ortamdan ayrılarak, pH'ı 10.0 olan 2.5 mg/L derişimindeki taze lityum(I) çözeltisine aktarılmıştır.

Yöntem 2: Oda sıcaklığında pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde ve 2 g/L adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonu başlatılmış, 5. dakikada adsorbent santrifüjlenerek ortamdan ayrılmış ve pH'ı 2 olan sulu ortama aktarılmıştır. Ortam oda sıcaklığında 30 dakika çalkalamalı inkübatörde tutulduktan sonra adsorbent tekrar ortamdan ayrılarak, pH'ı 10.0 olan 2.5 mg/L derişimindeki taze lityum(I) çözeltisine aktarılmıştır.

Yöntem 3: Oda sıcaklığında pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde ve 2 g/L adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonu başlatılmış, 5. dakikada ortam pH'ı 2'ye düşürüldükten sonra 30 dakika çalkalamalı inkübatörde çalkalanmış ve ortamın pH'ı tekrar 10.0'a çıkarılmıştır.

Yöntem 4: Oda sıcaklığında pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde ve 2 g/L adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonu başlatılmış, 5. dakikada ortam pH'ı 2'ye düşürüldükten sonra 30 dakika çalkalamalı inkübatörde çalkalanmış ve bu sürenin sonunda adsorbent ortamdan ayrılarak, pH'ı 10.0 olan 2.5 mg/L derişimindeki taze lityum(I) çözeltisine aktarılmıştır.

4.10. Analiz Yöntemleri

4.10.1. Yaş ve Kuru Hücre Derişimi Tayini

Büyüme ortamına hücre ekimi yapıldıktan sonra belirli saatlerde besin ortamından alınan örneklerdeki yaş maya hücre derişimi spektrofotometrik olarak (Thermo Scientific Genesys 10 UV) 600 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Sonrasında, yaş-kuru mikroorganizma ağırlığı ilişkisini veren çalışma doğrusu (Ek 2) kullanılarak kuru mikroorganizma derişimine geçilmiştir (Ek 3).

4.10.2. Lityum(I) Derişimi Tayini

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan lityum(I) derişimi, Thermo Scientific iCE 3000 Series marka ve model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Çalışmalarda ışık kaynağı olarak kullanılan lityum lambasının dalga boyu 670.8 nm'ye, hava/asetilen akış hızı ise 0.8-1.1 L/dk'ya ayarlanmıştır.

4.10.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Kuru Maya Hücrelerinin ve Hibrit Adsorbentlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanılan kuru maya hücrelerinin ve çeşitli koşullarda üretilen hibrit adsorbentlerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak adsorbentlerin yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

4.10.3.1. Optik Mikroskop Analizi

Sulu ortamda bulunan kuru maya hücreleri ile en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent optik mikroskop (Optica Microscopes) altında 10 kat ve 40 kat büyütülerek görüntüleri alınmıştır.

4.10.3.2. SEM/EDS Analizi

Değişik koşullarda elde edilmiş hibrit adsorbentlerin yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimlerin anlaşılabilmesi için, kurutulmuş maya hücrelerinin, aktif karbonların ve farklı koşullarda üretilmiş hibrit adsorbentlerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (ZEISS Evo-50) ile analizleri yapılmıştır. Örnekler analiz öncesinde vakum altında altın ile kaplanarak analize hazır hale getirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile alınan sonuçlarla birlikte değerlendirilerek tüm adsorbentlerin yüzeylerindeki element dağılımları bulunarak uygulanan ön işlemlerin etkileri hakkında fikir sahibi olunmuştur.

4.10.3.3. BET Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi

Adsorbent olarak kullanılan kurutulmuş maya hücrelerinin, aktif karbonların ve farklı koşullarda üretilmiş hibrit adsorbentlerin yüzey alanları, yapıların gözeneklilikleri ve gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümlerine dayanan TriStar II Plus marka BET Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analiz Cihazı ile ölçülmüştür. Analizlerden önce örnekler, gaz giderme (degas) işlemine tabi tutularak yapılarındaki nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Cihaz içerisine yerleştirilen örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri elde edildikten sonra, spesifik yüzey alanı ve hacim değerleri cihaz tarafından otomatik olarak Brunauer-Emmett-Teller izoterm denklemi kullanılarak belirlenmiştir.

4.10.3.4. Zeta Potansiyel Analizi

Sulu çözeltiler içinde yer alan asılı taneciklerin ortam pH değerindeki yüzey yüklerinin bir ölçüsü olan zeta potansiyel değerleri, zeta metre cihazı kullanılarak ölçülür. Bu tez çalışmasında da adsorbent olarak kullanılan kuru maya hücrelerinin, aktif karbonların ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin çeşitli adsorpsiyon pH değerlerinde yüzey yüklerini belirlemek için Zeta Meter System 3.0, Zeta Meter Inc. zeta metre cihazı kullanılmıştır. 0.1 gram adsorbent 20 mL su içinde dağıtılarak pH'ı ayarlanmış, kuartz-teflon karışımı GT-2 hücresine aktarılmış ve adsorbent taneciklerin yükleri molibden anot ve platin katot kullanılarak belirlenmiştir. Analiz edilen her örnek için ölçümler 10-15 kez tekrarlanmış ve sonuç olarak ortalama değerler kullanılmıştır.

4.10.3.5. Sıfır Yük Noktası Analizi

Adsorbent olarak kullanılan aktif karbonların ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin sıfır yük noktalarını belirlemek ve karşılaştırmak için, pH kaymasına dayalı bir yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak 0.15 M derişiminde 100 mL'lik NaNO_3 çözeltileri hazırlanmış ve 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH kullanılarak çözeltilerin başlangıç pH'ları 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. Her bir çözelti içine 250 mg adsorbent eklenmiş ve karışımlar çalkalamalı inkübatörde 220 rpm karıştırma hızında 48 saat süresince çalkalanmıştır. 48 saatin sonunda dengeye ulaşmış olan çözeltilerin pH değerleri tekrardan ölçülmüştür. Her bir adsorbent için elde edilen son pH değerleri ilk pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve eğrilerin $y=x$ doğrusunu kestiği noktalar sıfır yük noktası olarak belirlenmiştir [94].

4.10.3.6. FTIR Analizi

Kurutulmuş maya hücrelerine ve ticari aktif karbona göre en uygun koşulda üretilmiş hibrit adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplardaki değişimler Thermo Scientific Nicolet 6700 Smart iTR marka ve model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı ile incelenmiştir. Toz haline getirilmiş örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılıp pellet yapılarak analiz edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yaş ve kuru *Pichia stipitis* maya hücreleri, farklı ön işlemlere (otoklavlama, sıcak su ve betain monohidrat yüzey aktif maddesi ile muamele) tabi tutulmuş yaş ve kuru maya hücreleri ve yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücrelerinin ticari ve şeker pancarı küspesinden üretilmiş aktif karbonlar ile muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, biyosorbentlerin/adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ve artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk olarak tüm yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücreleriyle lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesini etkileyen parametreler incelenmiştir. İkinci aşamada yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücreleri aktif karbon ile muamele edilerek hibrit adsorbent elde edilmesindeki koşulların iyilemesi yapılmış ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent ile lityum(I) adsorpsiyonunun hız ve kapasitesine adsorpsiyon koşullarının etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalara ilaveten, hem kuru maya hücrelerine, hem de en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentlere adsorplanan lityum(I) iyonlarının farklı yöntemlerle desorpsiyonu araştırılarak en yüksek verimle desorpsiyonun gerçekleştiği koşullarda ardarda adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri uygulanarak biyosorbentlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca, kuru maya hücrelerinin, aktif karbonların ve farklı koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbentlerinin yapısal analiz ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak, adsorbentlerin yüzey ve yapı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca yaş ve kuru maya hücreleri ile en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentle yapılan lityum(I) adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge verileri kullanılarak, her bir biyosorbent/adsorbent-lityum(I) sisteminin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.

Deneysel veriler; herhangi bir t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (q ; mg Li(I)/g ve $\mu\text{mol Li(I)/g}$), ulaşılan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi (q_m ; mg Li(I)/g ve $\mu\text{mol Li(I)/g}$), ulaşılan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon yüzdesi (% Li(I) kazanım), denge anında adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan lityum(I) iyonlarının derişimi (C_{den} ; mg/L), denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarı (q ; mg Li(I)/g ve $\mu\text{mol Li(I)/g}$) cinsinden sunulmuştur.

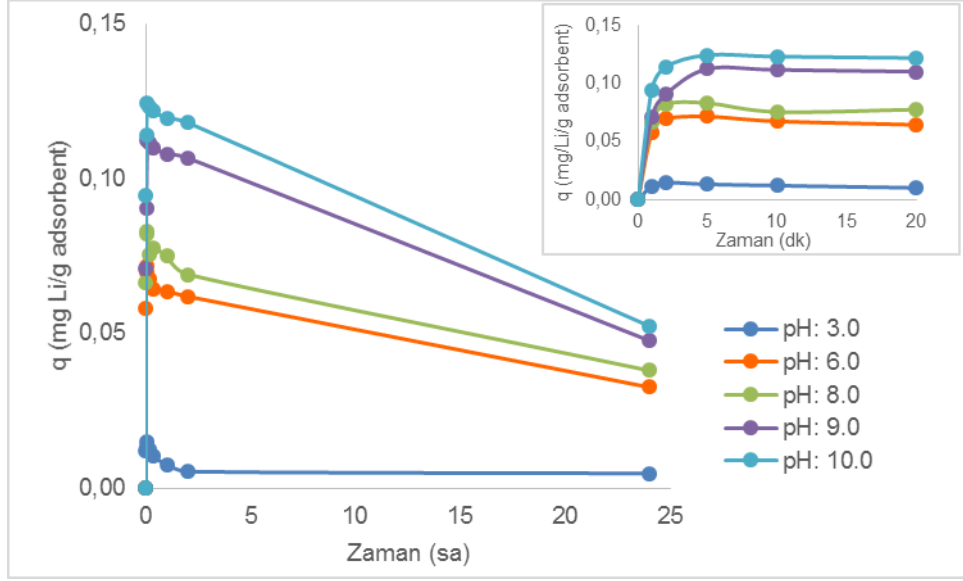
5.1. Yaş *P. stipitis* Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu

5.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Yaş *P. stipitis* maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının mayanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini araştırmak amacıyla, 2 g/L kuru maya hücresine denk yaş maya derişiminde, başlangıç lityum(I) derişimi 2.5 mg/L'de tutularak, başlangıç pH'ı 3-10 aralığında değiştirilmiş ve elde edilen birim kuru hücre başına adsorplanan lityum(I) miktarının (q ; mg Li(I)/g) zamanla değişim eğrileri Şekil 5.1.'de; ulaşılan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite (q_m ; mg Li(I)/g ve $\mu\text{mol Li(I)/g}$) ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.1.'de sunulmuştur.

Şekil 5.1.'den pH arttıkça biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 10.0'da en yüksek lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Düşük pH değerlerinde negatif yüklü hücre yüzeyindeki karboksil ve hidroksil gibi aktif gruplar adsorpsiyon ortamındaki hidronyum iyonları ile çapraz bağ yaptığından, aktif grupların lityum(I) iyonları ile etkileşimleri mümkün olmamaktadır. pH'ın artmasıyla hücre yüzeyindeki negatif yüklü ligand miktarındaki artışa bağlı olarak biyosorbentin katyon bağlama kapasitesinin artmasıyla lityum(I) adsorpsiyonunun arttığı düşünölmektedir [101].

Yine aynı şekilden, çalışılan tüm başlangıç pH değerlerinde lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekteştiği ve ilk 5 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı ve 24 saat sonunda adsorplanan lityum iyonlarının ortalama % 58'inin desorplandığı da görölmüştür. Bu sonuçlar, başlangıç pH'ından bağımsız olarak lityum(I) adsorpsiyonunun zayıf elektrostatik etkileşimle gerçekteştiği sonucunu düşöndürmektedir.



Şekil 5.1. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.1.'den de başlangıç pH'ı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin ve % kazanımın arttığı gözlenmektedir. pH 3.0'da elde edilen kapasite ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.01 mg/g (2.1 $\mu\text{mol/g}$) ve % 1.1 iken, pH 10.0'da bu değerler sırasıyla 0.12 mg/g (17.9 $\mu\text{mol/g}$)'a ve %9.5'e çıkmıştır.

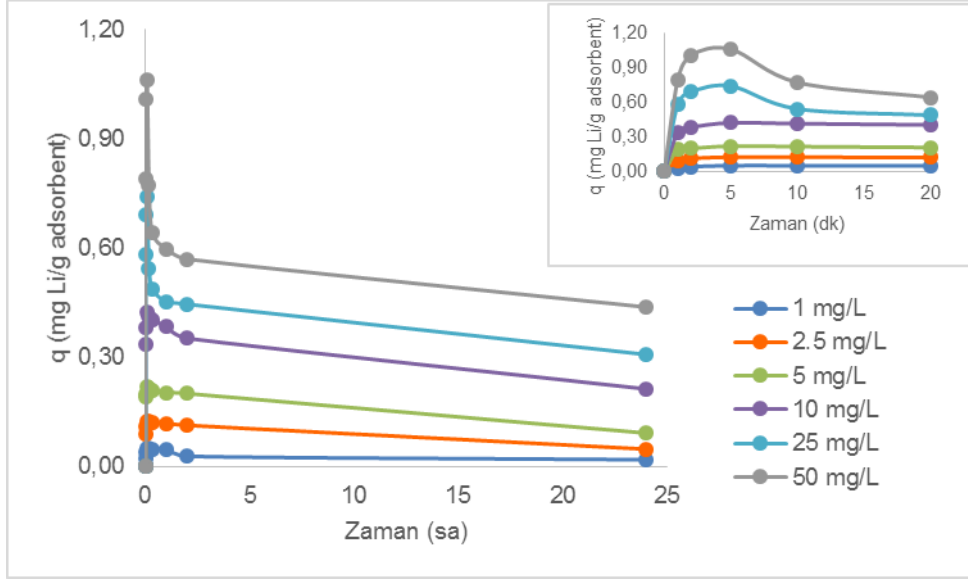
Çizelge 5.1. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

pH	q_m mg Li/g adsorbent	q_m ($\mu\text{mol Li/g adsorbent}$)	% Kazanım
3.0	0.01	2.1	1.1
6.0	0.07	10.3	5.5
8.0	0.08	12.0	6.6
9.0	0.11	16.2	8.8
10.0	0.12	17.9	9.5

5.1.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi

Biyosorpsiyon mekanizmasında özellikle zayıf elektrostatik etkileşimin baskın olduğu durumlarda, metal iyonu/ligand oranının hücre yüzeyine metal iyonu bağlanma kapasitesi üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir [102]. Başlangıç metal iyon derişiminin kuru hücrelerin biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri, pH 10.0'da ve 2 g/L kuru hücre derişiminde başlangıç lityum(I) iyon derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 1-50 mg/L aralığında değiştirilmesiyle elde edilen sonuçlar Şekil 5.2. ve Çizelge 5.2.'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 5.2.'den başlangıç metal iyon derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilde çalışılan tüm başlangıç metal iyon derişimlerinde adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı gözlenmiştir. Artan lityum(I) derişimine bağlı olarak desorplanan lityum(I) miktarının azaldığı, çalışılan en yüksek lityum(I) derişimi olan 50 mg/L'de 24 saat sonunda adsorplanan lityum iyonlarının % 55'inin desorplandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Yaş *P. stipitis* maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.2'den başlangıç lityum(I) iyon derişimi arttıkça biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, ancak % lityum(I) kazanımının azaldığı görülmektedir. 1 mg/L lityum(I) derişiminde yaş maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi 0.05 mg/g (7.2 $\mu\text{mol/g}$) ve % lityum(I) kazanımı 10.3 iken; 50 mg/L lityum(I) derişiminde maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi 1.06 mg/g (152.9 $\mu\text{mol/g}$)'a çıkmıştır ve lityum(I) kazanım yüzdesi % 4.2'ye inmiştir.

Çizelge 5.2. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

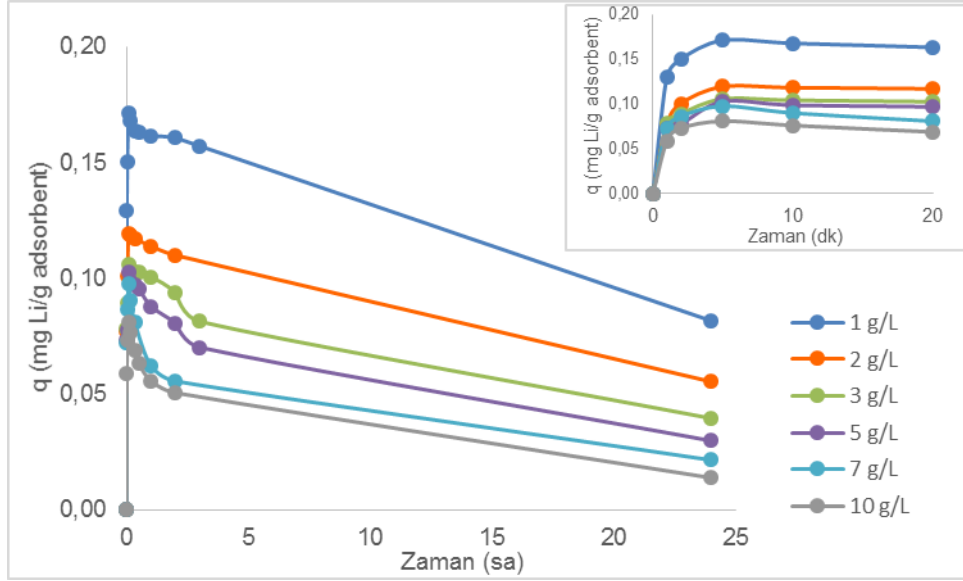
Başlangıç Lityum(I) Derişimi (mg/L)	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	0.05	7.2	10.3
2.5	0.12	17.9	9.5
5	0.22	31.6	8.7
10	0.42	60.9	8.0
25	0.74	106.8	5.9
50	1.06	152.9	4.2

5.1.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi

Hücre derişiminin yaş maya hücrelerinin lityum(I) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi, pH 10.0'da, 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde, biyosorbent derişimi kuru hücre bazında 1-10 g/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru biyokütle başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.3.'te, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.3.'te verilmiştir.

Şekil 5.3.'ten yaş maya hücre derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Düşük hücre derişimlerinde lityum(I) iyonlarının adsorplanacağı aktif bölgeler daha serbestken, yüksek hücre derişimlerinde hücrelerin topaklaşması lityum(I) iyonlarının ulaşabileceği aktif grupları perdeleyerek hücre-metal etkileşimini zayıflatmıştır [101, 103]. Yine aynı şekilde çalışılan tüm biyosorbent derişimlerinde adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5-10 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı görülmüştür. Biyosorbent derişimi arttıkça desorplanan lityum(I) derişimi de artmış, 24 saat sonunda kuru hücre bazında 1 g/L yaş hücre derişiminde adsorplanan

lityum(I) iyonlarının %52'si desorplanırken, kuru hücre bazında 10 g/L yaş hücre derişiminde lityum(I) iyonlarının %83'e kadar desorplandığı saptanmıştır.



Şekil 5.3. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.3.'ten de yaş hücre derişimi arttıkça birim kuru biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının azalırken, adsorplanan lityum(I) yüzdesinin arttığı gözlenmektedir. 1 g/L biyosorbent derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 0.17 mg/g (24.7 µmol/g) iken, biyosorbent derişimi 10 g/L'ye çıktığında bu değer 0.08 mg/g (11.7 µmol/g)'a düşmüş; ancak % lityum kazanım değerleri biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 10 g/L'ye arttırılmasıyla % 6.5'ten %31.3'e çıkmıştır.

Çizelge 5.3. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

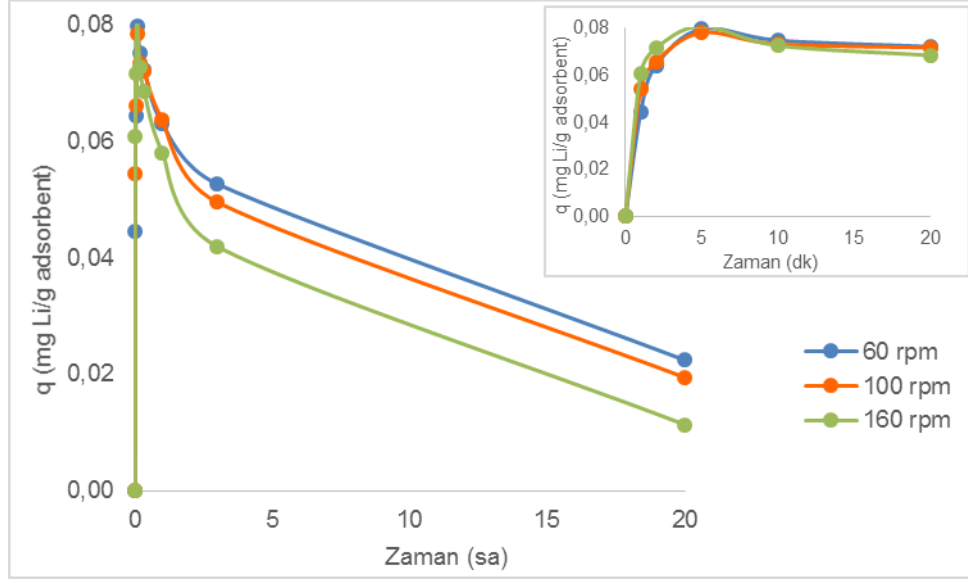
Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	0.17	24.7	6.5
2	0.12	17.2	9.6
3	0.11	15.2	12.7
5	0.10	14.8	20.5
7	0.10	14.1	26.4
10	0.08	11.7	31.3

5.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının yaş maya hücrelerinin lityum(I) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini araştırmak ve karıştırma hızı parametresinin etkisinde net bir değişim gözleyebilmek için biyosorbent derişimi 10 g/L'ye çıkartılmış ve pH 10.0'da gerçekleştirilen deneylerde karıştırma hızı 60-160 rpm aralığında değiştirilerek elde edilen birim kuru biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.4'te, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Şekil 5.4.'ten karıştırma hızının biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesini fazla etkilemediği; ancak lityum(I) iyonlarının desorpsiyonunda karıştırma hızındaki artışın desorpsiyon hızını belirgin bir şekilde arttırdığı gözlenmektedir. 20 saatin sonunda 60 rpm karıştırma hızında adsorplanan lityum(I) iyonlarının %72'si desorplanmışken, 160 rpm karıştırma hızında bu değer % 86'ya çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyon basamağının çok hızlı olmasından dolayı karıştırma hızının adsorpsiyonda etkin olamaması, uzun süren desorpsiyonda ise etkin olması ile açıklanabilir.

Çizelge 5.4'ten de karıştırma hızının biyosorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % kazanım değerleri üzerine fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.4. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L X: 10 g/L)

Çizelge 5.4. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, X: 10 g/L)

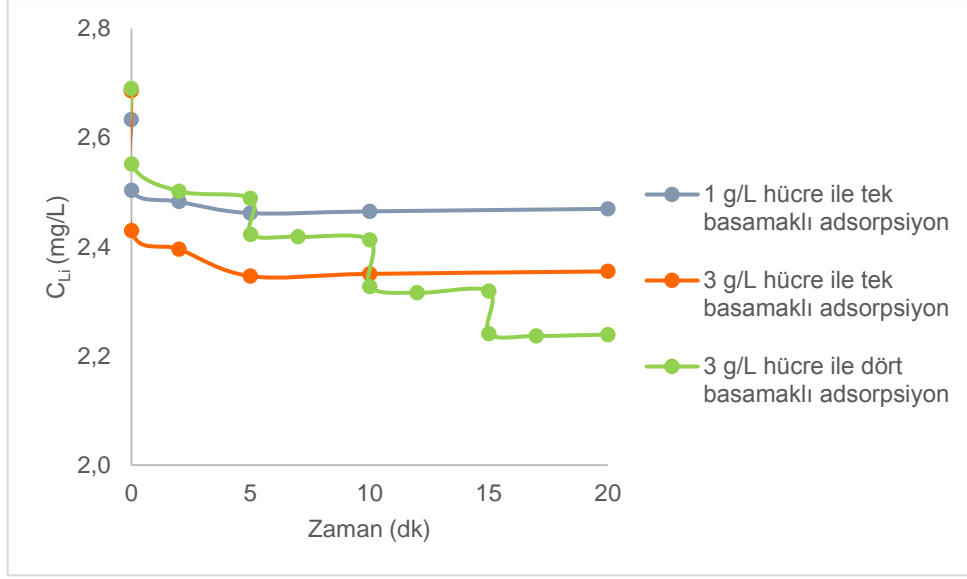
Karıştırma Hızı (rpm)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
60	0.08	11.5	31.0
100	0.08	11.3	31.3
160	0.08	11.7	31.4

5.1.5. Adsorpsiyon Ortamına Kademeli Taze Biyosorbent Eklenmesinin Etkisi

Yaş maya hücreleriyle tek kademede gerçekleştirilen biyosorpsiyonla elde edilen lityum(I) kazanım verimini arttırmak için 1 g/L kuru hücre bazında yaş hücre ile lityum(I) adsorpsiyonunda ortamdaki biyosorbentin maksimum lityum(I) kapasitesine ulaşıldığı anda, ortam santrifüjlenerek sıvı kısım ayrılmış ve sıvı kısma yeniden 1 g/L kuru hücre bazında yaş hücre biyosorbent olarak eklenerek adsorpsiyon işlemi dört kez tekrarlanmış, sonuçta toplamda 3 g/L kuru hücre bazında yaş hücre kullanılarak deney tamamlanmıştır.

Adsorpsiyonun birinci kademesinde 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde 1 g/L kuru bazda yaş hücre ile çalışılmış olup, adsorpsiyonun beşinci dakikasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve bu dakikadan sonra desorpsiyonun başladığı gözlenmiştir. İkinci kademede beşinci dakikanın sonunda hücreler adsorpsiyon ortamından ayrılarak, derişimi azalmış lityum(I) adsorpsiyon ortamına 1g/L kuru bazda taze yaş maya hücresi adsorbent olarak eklenerek adsorpsiyon deneyi tekrar başlatılmıştır. Deneyler üçüncü ve dördüncü kademede de tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar ortamda adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin zamana bağlı değişim eğrisi olarak Şekil 5.5'te tek kademede 1 g/L ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.5.'ten 20 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda dört kademeli toplam 3 g/L ve tek kademeli 1 ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle çalışıldığında, sırasıyla 2.69 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 2.23 mg/L'ye, 2.63 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 2.46 mg/L'ye ve 2.69 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 2.35 mg/L'ye düştüğü gözlenmektedir. Lityum(I) iyonundaki en hızlı azalmanın tek kademede 3 g/L kuru bazda yaş hücre ile çalışıldığında gerçekleşmesine karşın, en yüksek lityum(I) adsorpsiyonunun dört kademeli taze biyosorbent eklemeli adsorpsiyonda olduğu görülmüştür.



Şekil 5.5. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda taze biyosorbent eklemeli dört kademeli adsorpsiyonda elde edilen ortamda adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin zamana bağılı değişim eğrisinin tek kademedede 1 g/L ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle elde edilen ortamda adsorplanmadan kalan lityum(I) derişiminin zamana bağılı değişim eğrileriyle karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L X: 1-3 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.5.'ten tek ve dört kademeli adsorpsiyonlarda elde edilen lityum(I) % kazanımları karşılaştırıldığında, adsorpsiyondaki kademe sayısındaki artışın % lityum(I) kazanımını 6.5'ten 16.7'ye çıkardığı gözlenmektedir. Çizelge 5.5.'ten yine tek ve dört kademeli adsorpsiyonlarda kullanılan 3 g/L biyosorbent derişimiyle elde edilen kapasite değerleri karşılaştırıldığında, kademe sayısındaki artışın kapasiteyi % 4 oranında arttırdığı görülmektedir.

Çizelge 5.5. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda taze biyosorbent eklemeli dört kademeli adsorpsiyonda ve tek kademede 1 g/L ve 3 g/L kuru bazda yaş hücrelerle elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum kazanım değerlerinin karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L X: 1-3 g/L, KH: 100 rpm)

Adsorpsiyon Basamak Sayısı	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	1	0.17	24.7	6.5
1	3	0.11	15.3	12.6
4	3	0.15	21.6	16.7

5.1.6. Yaş Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

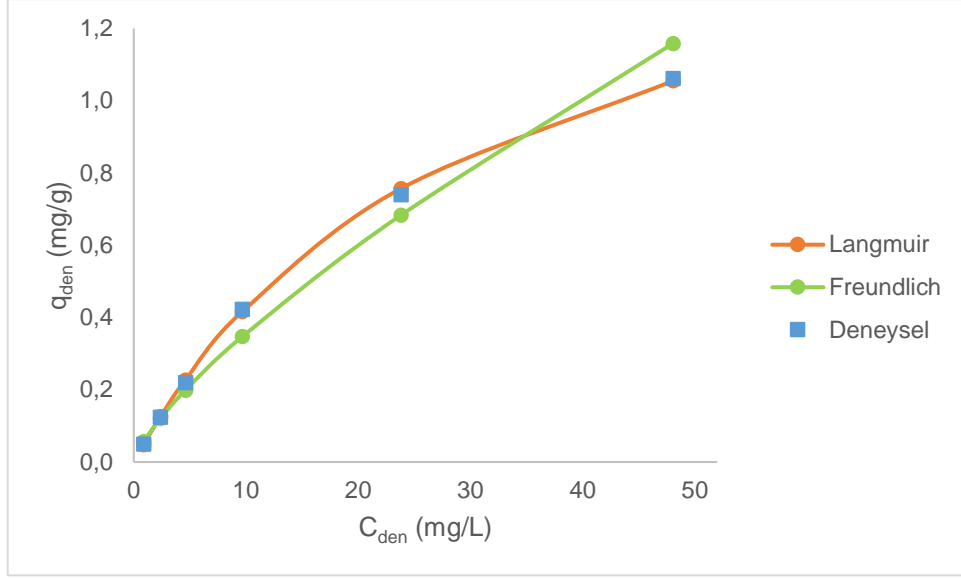
Yaş maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda dengede birim kuru biyosorbent kütlesine adsorplanan lityum(I) miktarıyla (q_{den}) çözültide adsorplanmadan kalan lityum(I) (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, modellerin lineer formlarında verilen şekilde kullanılarak, adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisine daha iyi uyduğu araştırılmıştır. Deney sisteminin minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline daha iyi uyacağı düşünülmüştür. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.6.'da, model sabitlerinden yararlanılarak her bir model için hesaplanan q_{den} değerleri Çizelge 5.7.'de ve hesaplanan q_{den} değerleri yardımıyla elde edilen izotermler ise deneysel noktalarla birlikte aynı grafik üzerinde Şekil 5.6'da verilmiştir. Gerek Çizelge 5.7.'den ve gerekse Şekil 5.6.'dan Langmuir modelinin yaş maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.6. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g kuru bazda yaş maya hücresi/L, KH: 100 rpm)

Langmuir				Freundlich			
Q° (mg/g)	Q° (µmol/g)	b (L/mg)	R ²	K _F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	K _F (µmol/g (L/mg) ^{1/n})	n	R ²
1.72	247.8	0.033	0.997	0.063	9.1	1.33	0.983

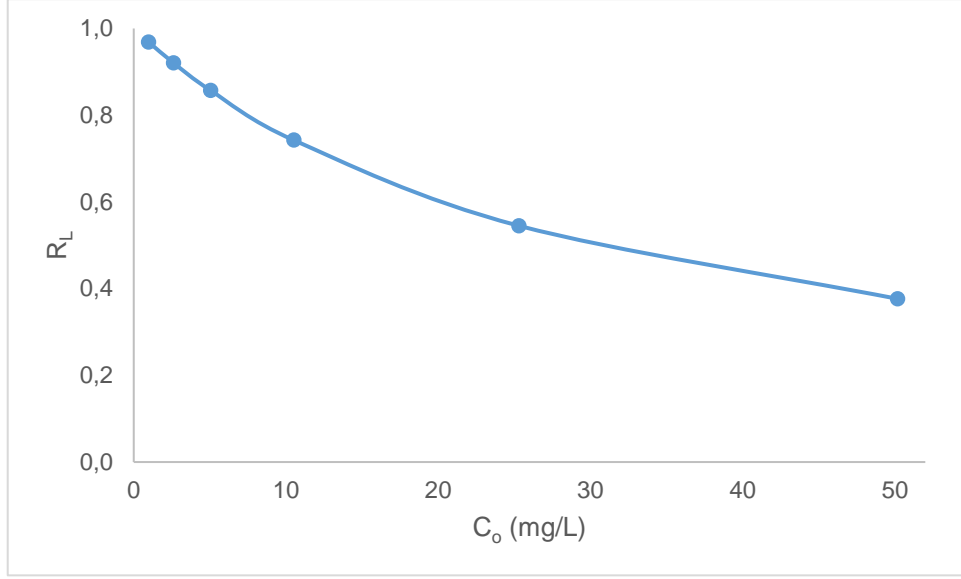
Çizelge 5.7. Yaş maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

q _{den,den} (mg/g)	q _{den,teo,L} (mg/g)	% Hata	q _{den,teo,F} (mg/g)	% Hata
0.050	0.048	3.66	0.057	12.28
0.124	0.125	0.97	0.120	3.23
0.219	0.227	3.32	0.199	10.45
0.423	0.416	1.66	0.347	21.92
0.740	0.757	2.22	0.683	8.33
1.061	1.055	0.58	1.158	8.40
Ortalama % hata		2.07		10.77



Şekil 5.6. Yaş *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermleriyle karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g kuru bazda yaş maya hücresi/L, KH: 100 rpm)

Lityum(I) iyonlarının yaş maya hücrelerine adsorpsiyonunun termodinamik analizini yapmak için Eşitlik 3.5.'e göre R_L değerleri farklı başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde hesaplanarak grafiğe alınmıştır (Şekil 5.7.). Şekilden çalışılan tüm lityum(I) derişimlerinde R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında yer alması adsorpsiyonun istemli olduğunu ve yüksek lityum(I) derişimlerini tercih ettiğini göstermektedir.



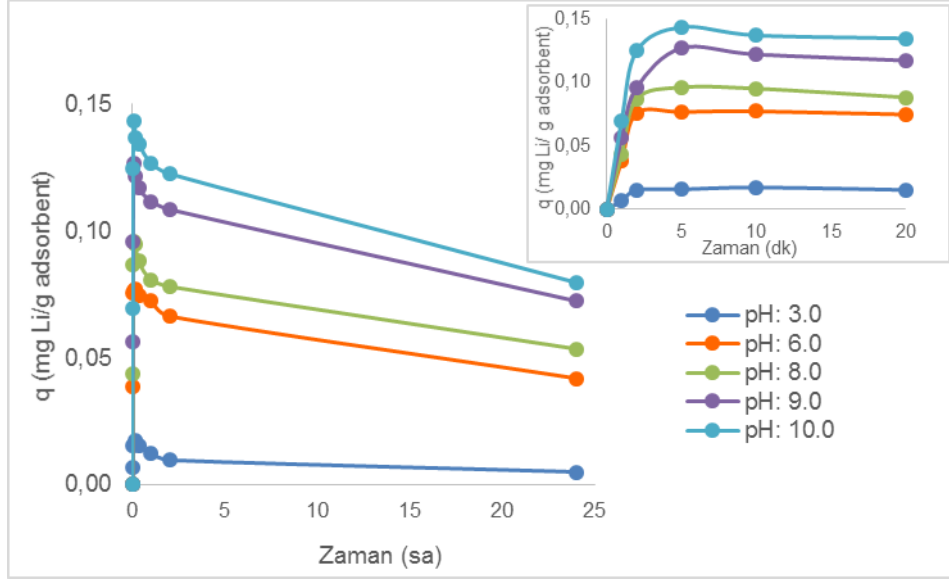
Şekil 5.7. Yaş *P. stipitis* maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle değişimi

5.2. Kuru *P. stipitis* Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu

5.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Kuru *P. stipitis* maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının mayanın lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini araştırmak amacıyla, 2 g/L kuru maya derişiminde, başlangıç lityum(I) derişimi 2.5 mg/L'de tutularak, başlangıç pH'ı 3-10 aralığında değiştirilmiş ve elde edilen birim kuru maya hücresi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.8.'de; ulaşılan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.8.'de sunulmuştur.

Şekil 5.8.'den başlangıç pH'ı 3 değerinde lityum(I) adsorpsiyonunun kayda değer olmadığı; ancak başlangıç pH değeri arttıkça biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 10.0'da en yüksek lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilde, çalışılan tüm başlangıç pH değerlerinde yaş maya hücreleriyle yapılan lityum(I) adsorpsiyonuna benzer olarak, kuru maya hücreleriyle lityum(I) adsorpsiyonunun da çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı ve 24 saat sonunda adsorplanan lityum(I) iyonlarının ortalama % 45'inin desorplandığı da görülmüştür. Bu sonuçlar, başlangıç pH'ından bağımsız olarak lityum(I) adsorpsiyonunun zayıf elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği sonucunu doğrular niteliktedir.



Şekil 5.8. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.8.'den de başlangıç pH'ı arttıkça kuru maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum(I) kazanımının arttığı gözlenmektedir. pH 3.0'da elde edilen kapasite ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.02 mg/g (2.5 μ mol/g) ve % 1.3 iken, pH 10.0'da bu değerler sırasıyla 0.14 mg/g (20.6 μ mol/g)'a ve %11.0'a çıkmıştır.

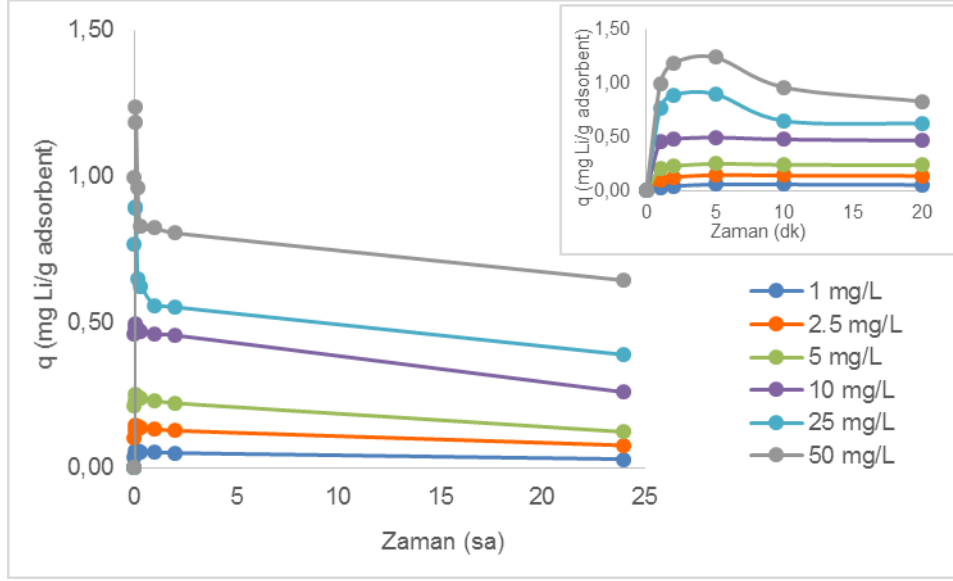
Çizelge 5.8. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

pH	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m . (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
3.0	0.02	2.5	1.3
6.0	0.08	11.1	5.9
8.0	0.10	13.8	7.9
9.0	0.13	18.3	9.7
10.0	0.14	20.6	11.0

5.2.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi

Başlangıç metal iyon derişiminin kuru hücrelerin lityum(I) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri, pH 10.0'da ve 2 g/L kuru hücre derişiminde başlangıç lityum(I) iyon derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 1-50 mg/L aralığında değiştirilmesiyle elde edilen sonuçlar Şekil 5.9. ve Çizelge 5.9.'da karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 5.9.'dan başlangıç metal iyon derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilden, çalışılan tüm başlangıç metal iyon derişimlerinde adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5-10 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı gözlenmiştir. Lityum(I) derişimine bağlı olarak desorplanan lityum(I) miktarının azaldığı, çalışılan en yüksek lityum(I) derişimi olan 50 mg/L'de 24 saat sonunda adsorplanan lityum iyonlarının % 48'inin desorplandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.9. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.9.'dan da başlangıç lityum(I) iyon derişimi arttıkça biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, ancak % lityum(I) kazanımının azaldığı görülmektedir. 1 mg/L lityum(I) derişiminde yaş maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi 0.06 mg/g (8.7 µmol/g) ve % lityum(I) kazanımı 12.5 iken; 50 mg/L lityum(I) derişiminde maya hücrelerinin adsorpsiyon kapasitesi 1.24 mg/g (178.1 µmol/g) 'ye çıkmıştır ve lityum(I) kazanım yüzdesi % 4.9'a inmiştir.

Çizelge 5.9. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Başlangıç Lityum(I) Derişimi (mg/L)	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	0.06	8.7	12.5
2.5	0.15	21.1	11.2
5	0.25	36.1	9.9
10	0.49	71.3	9.4
25	0.90	129.2	7.1
50	1.24	178.1	4.9

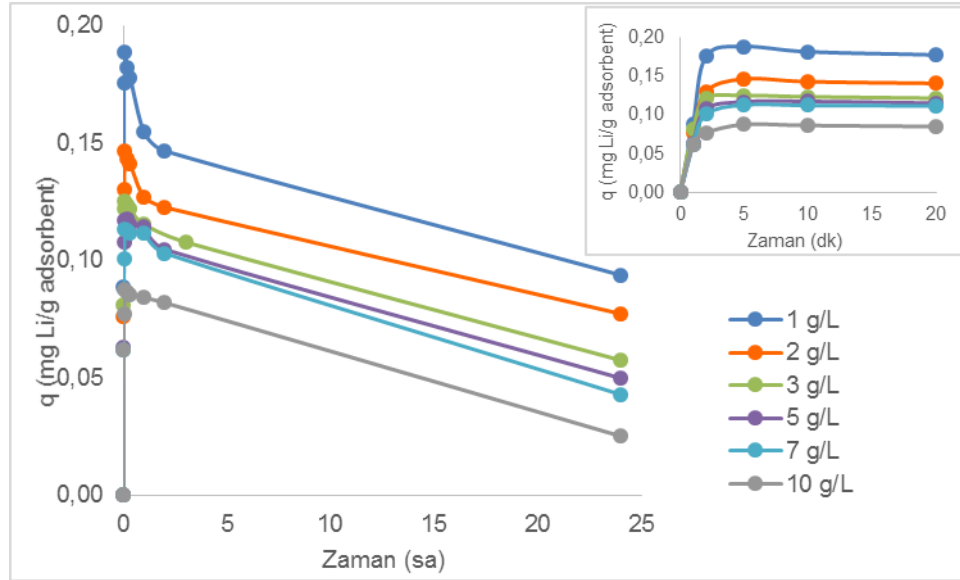
5.2.3. Biyosorbent Derişiminin Etkisi

Hücre derişiminin kuru maya hücrelerinin lityum(I) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi, pH 10.0'da, 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde, kuru hücre derişimi 1-10 g/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru biyokütle başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.10.'da, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.10.'da verilmiştir.

Şekil 5.10.'dan kuru maya hücre derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, artan biyosorbent derişiminin neden olduğu perdeleme etkisi sonucunda hücre-metal etkileşiminin zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Yine aynı şekilde çalışılan tüm biyosorbent derişimlerinde adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı görülmektedir. Biyosorbent derişimi arttıkça desorplanan lityum(I) derişimi de artmıştır. 24 saat sonunda 10 g/L kuru hücre derişiminde lityum(I) iyonlarının %71'inin desorplandığı saptanmıştır.

Çizelge 5.10'dan da yaş hücre derişimi arttıkça birim kuru biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının azalırken, adsorplanan lityum(I) yüzdesinin arttığı gözlenmektedir. 1 g/L biyosorbent derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 0.19 mg/g (27.2 $\mu\text{mol/g}$) iken, biyosorbent derişimi 10 g/L'ye çıktığında bu değer 0.09 mg/g (12.6 $\mu\text{mol/g}$)'a düşmüş; ancak % lityum kazanım değerleri biyosorbent derişiminin 1 g/L'den 10 g/L'ye arttırılmasıyla % 7.3'ten %33.9'a çıkmıştır.

Kuru hücrelerle elde edilen deneysel veriler yaş hücrelerle aynı koşullarda elde edilen deneysel verilerle karşılaştırıldığında kuru hücrelerin lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerlerinin yaş hücrelerle elde edilenlerden yaklaşık %2-3 daha yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.10. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

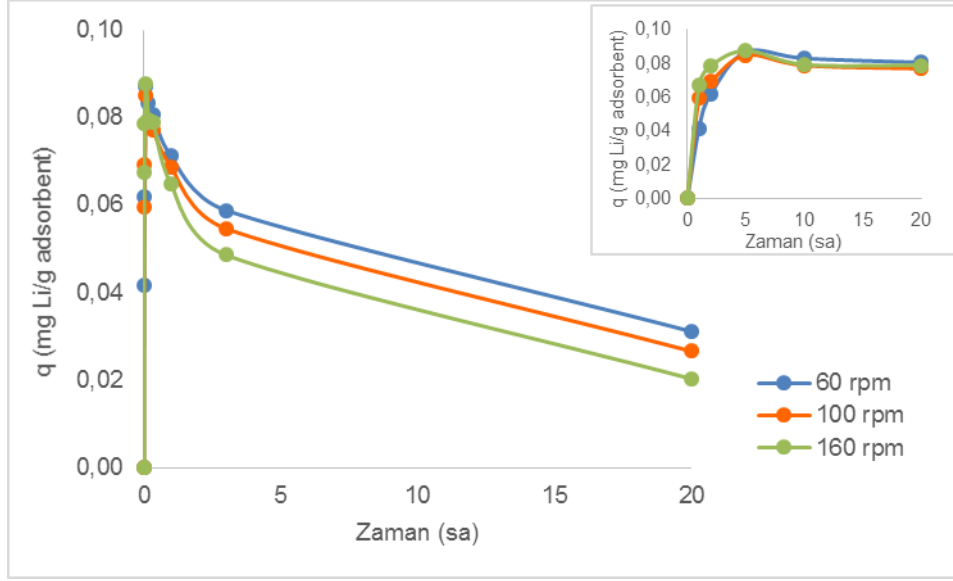
Çizelge 5.10. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent derişimleri elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	0.19	27.2	7.3
2	0.15	21.1	11.2
3	0.13	18.1	15.3
5	0.12	16.9	22.5
7	0.11	16.3	30.5
10	0.09	12.6	33.9

5.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının kuru maya hücrelerinin lityum(I) biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini araştırmak ve karıştırma hızı parametresinin etkisinde net bir değişim gözleyebilmek için biyosorbent derişimi 10 g/L'ye çıkartılmış ve pH 10.0'da gerçekleştirilen deneylerde karıştırma hızı 60-160 rpm aralığında değiştirilerek elde edilen birim kuru biyosorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.11.'de, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.11. 'de verilmiştir.

Şekil 5.11.'den karıştırma hızının biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesini fazla etkilemediği; ancak lityum(I) iyonlarının desorpsiyonunda karıştırma hızındaki artışın desorpsiyon hızını belirgin bir şekilde artırdığı gözlenmektedir. 20 saatin sonunda 60 rpm karıştırma hızında adsorplanan lityum(I) iyonlarının %64'ü desorplanmışken, 160 rpm karıştırma hızında bu değer % 76'ya çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyon basamağının çok hızlı olmasından dolayı karıştırma hızının adsorpsiyonda etkin olamaması, uzun süren desorpsiyonda ise etkin olması ile açıklanabilir.



Şekil 5.11. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L X: 10 g/L)

Çizelge 5.11.'den de karıştırma hızının biyosorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % kazanım değerleri üzerine fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.11. Kuru *P. stipitis* maya hücresine lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L, X: 10 g/L)

Karıştırma Hızı (rpm)	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m ($\mu\text{mol Li/g adsorbent}$)	% Kazanım
60	0.09	12.5	33.3
100	0.09	12.3	34.0
160	0.09	12.6	33.4

5.2.5. Kuru Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

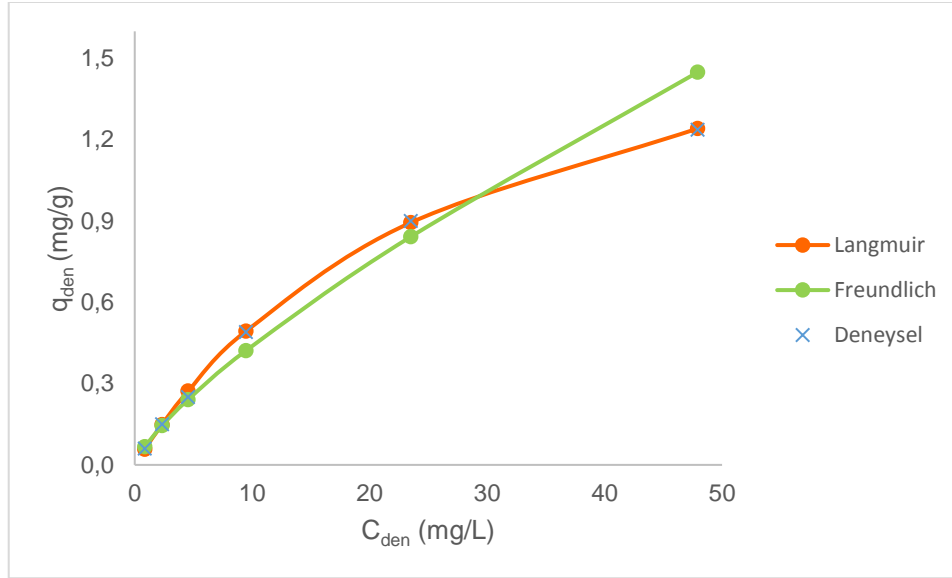
Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda da dengede birim kuru maya kütlesine adsorplanan lityum(I) miktarıyla (q_{den}) çözültide adsorplanmadan kalan lityum(I) (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, modellerin lineer formlarında verilen şekilde kullanılarak, adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisine daha iyi uyduğu araştırılmıştır. Deney sisteminin minimum ortalama % hata değerini veren adsorpsiyon modeline daha iyi uyacağı düşünülmüştür. Bulunan model sabitleri Çizelge 5.12.'de, model sabitlerinden yararlanılarak her bir model için hesaplanan q_{den} değerleri Çizelge 5.13.'te ve hesaplanan q_{den} değerleri yardımıyla elde edilen izotermler ise deneysel noktalarla birlikte aynı grafik üzerinde Şekil 5.12.'de verilmiştir. Gerek Çizelge 5.13.'ten ve gerekse Şekil 5.12.'den Langmuir modelinin kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.12. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g kuru maya hücresi/L, KH: 100 rpm)

Langmuir				Freundlich			
Q° (mg/g)	Q° (μ mol/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	K_F (μ mol/g (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
1.98	285.4	0.035	0.994	0.076	10.9	1.31	0.990

Çizelge 5.13. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

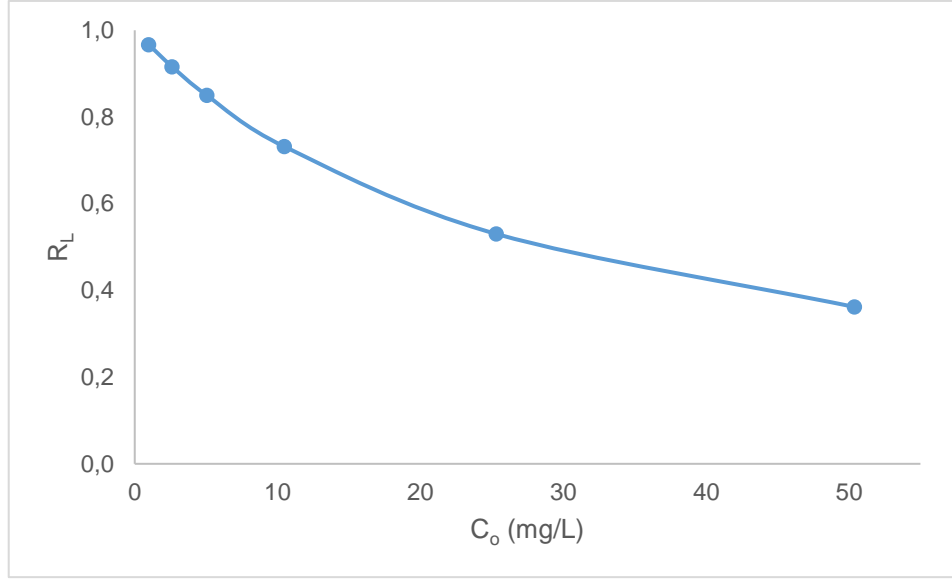
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
0.060	0.057	5.26	0.067	10.58
0.147	0.149	6.04	0.144	2.78
0.250	0.272	8.09	0.241	3.73
0.495	0.494	0.81	0.422	16.11
0.897	0.894	0.67	0.842	6.89
1.236	1.241	0.40	1.449	14.70
Ortalama % hata		3.55		9.13



Şekil 5.12. Kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2 g kuru maya hücresi/L, KH: 100 rpm)

Lityum(I) iyonlarının kuru maya hücrelerine adsorpsiyonunun termodinamik analizini yapmak için hesaplanan R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) derişimleriyle değişimi Şekil 5.13.'te sunulmuştur. Şekilden çalışılan tüm lityum(I) derişimlerde R_L

değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında yer alması adsorpsiyonun istemli olduğunu ve yüksek lityum(I) derişimlerini tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.13. Kuru *P. stipitis* maya hüresine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle değişimi

5.3. Ön İşlemlerli *P. stipitis* Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu

5.3.1. Sıcak Su ile Muamele Edilmiş ve Otoklavlanmış Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu

Yaş ve kuru maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla, hücrelere biyosorpsiyon öncesinde uygulanan sıcak suyla muamele ve otoklavlama ön işlemleri sonrasında elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri Çizelge 5.14.'te sunulmuştur.

Çizelge 5.14'ten yaş ve kuru maya hücrelerine uygulanan sıcak suyla muamele ön işleminin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerinde kayda değer bir değişime neden olmadığı, otoklavlama ön işleminin ise, hem yaş hem de kuru maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini daha da azalttığı gözlenmektedir. Sıcak su ile muamelenin yaş ve kuru hücrelerin lityum adsorpsiyonunu sağlayan aktif gruplarda yapısal bozulmaya neden olmadığı gibi aktif grup sayısını da arttırmadığı için lityum(I) adsorpsiyonunu etkilemediği; ancak otoklavlamamanın hem yaş hem de kuru hücrelerin aktif bölgelerinde neden olduğu yapısal bozulmayla hücre-lityum(I) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimi olumsuz yönde etkileyerek lityum(I) adsorpsiyonunu azalttığı söylenebilir.

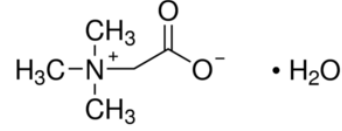
Çizelge 5.14. Sıcak suyla muamele edilme ve otoklavlama ön işlemlerine tabi tutulan yaş ve kuru *P. stipitis* maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, X: 2 g/L, KH: 100 rpm)

Biyosorbent	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Sıcak suyla muamele edilmiş yaş <i>P. stipitis</i> hücreleri	0.12	17.3	9.6
Sıcak suyla muamele edilmiş kuru <i>P. stipitis</i> hücreleri	0.15	21.1	11.1
Otoklavlanmış yaş <i>P. stipitis</i> hücreleri	0.09	13.3	7.3
Otoklavlanmış kuru <i>P. stipitis</i> hücreleri	0.10	14.3	8.0

5.3.2. Betain Monohidrat ile Muamele Edilmiş Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücrelerine Lityum(I) Adsorpsiyonu

Yaş ve kuru maya hücrelerinin tabi tutulduğu bir diğer ön işlem ise, maya hücrelerinin negatif yük yoğunluğunun artırılması amacıyla, yapısı Şekil 5.14'te verilen çift iyonik yapıya sahip bir yüzey aktif madde olan betain monohidrat ile muamele edilmeleri olmuştur. Çizelge 5.15'te betain monohidrat ile ön işleme tabi tutulan yaş ve kuru maya hücreleri ile farklı pH, betain monohidrat ve hücre derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri verilmiştir. Çizelge 5.15'ten betain monohidrat ile ön işlemin hiçbir şekilde lityum(I) adsorpsiyonunu desteklemediği sonucuna varılmıştır. Bu ön işlemin amacı betain monohidrat moleküllerinin pozitif uçlarının yüzey yükü negatif

olan hücrelere bağlanması ve açıkta kalan negatif uçlar sayesinde ön işlemsiz hücrelere kıyasla negatif yük yoğunluğu daha fazla olan kompleks bir adsorbent yapısının elde edilmesidir. Ancak betain monohidrat ile muamele edilmiş hem yaş hem de kuru maya hücreleriyle lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişikliğin gözlenmemesi, kullanılan yüzey aktif moleküllerin pozitif uçlarının hücre yüzeyindeki negatif gruplara bağlanamaması nedeniyle hücrelerin negatif yüzey yükünü arttıramamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.14. Betain monohidratın molekül yapısı

Çizelge 5.15. Betain monohidrat ile ön işleme tabi tutulan yaş ve kuru *P. stipitis* maya hücreleri ile farklı pH, betain monohidrat ve hücre derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

İncelenen Parametre	Muamele pH'ı	Hücre Türü	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Betain Monohidrat Derişimi (mg/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	Q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
pH	3.0	Yaş	2	200	0.12	17.2	9.1
	6.0				0.12	17.0	9.0
	9.0				0.12	17.7	9.4
	10.5				0.12	17.9	9.5
pH	3.0	Kuru	2	200	0.15	21.0	11.1
	6.0				0.12	17.7	9.5
	9.0				0.15	21.1	11.1
	10.5				0.14	20.2	10.7
Betain monohidrat derişimi	9.0	Kuru	2	25.0	0.14	20.1	10.6
				50.0	0.14	20.1	10.6
				100.0	0.14	20.2	10.7
				200.0	0.15	21.1	11.0
				300.0	0.15	21.0	11.1
Hücre Derişimi	9.0	Kuru	1	100	0.18	26.0	7.0
			2		0.15	20.9	11.0
			3		0.14	18.2	15.3
			5		0.12	16.8	22.3

5.4. Yaş ve Kuru *P. stipitis* Maya Hücrelerinden ve Aktif Karbondan Elde Edilen Hibrit Adsorbentlere Lityum(I) Adsorpsiyonu

5.4.1. Yaş *P. stipitis* Maya Hücrelerinden Hibrit Adsorbent Hazırlama Ön Çalışmaları

Maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için, yaş maya hücreleri ticari aktif karbonlu/ticari aktif karbonsuz ortamda bağlayıcı demir(III) iyonu varlığında/ bağlayıcı demir(III) iyonu yokluğunda muamele edilmiştir ve elde edilen adsorbentler pH 10.0'da 2.5 mg/L derişimindeki lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Her bir deney seti için elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve

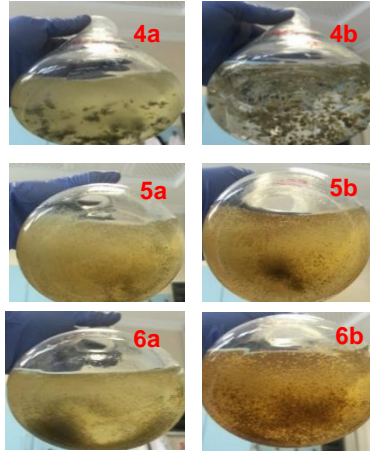
% lityum(I) kazanım değerleri izelge 5.16.'da verilmiştir. Çizelge 5.16.'dan sadece yaş maya hücreleriyle ya da sadece ticari aktif karbonla çalışıldığında, lityum(I) adsorpsiyonunun fazla değişmediği gözlenmektedir (Deney 1 ve 2). Demir(III) içermeyen ortamda yaş maya hücreleri ticari aktif karbonla karıştırıldığında, hücrelerin aktif karbonla bir araya gelmediği; ancak yine de bu karışımla gerçekleştirilen lityum(I) adsorpsiyonunun da daha düşük verimle gerçekleştiği görülmüştür (Deney 3). Ancak yaş maya hücreleri ve aktif karbonu birlikte içeren ortama 0.02 g/L demir(III) iyonu eklendiğinde, hibrit adsorbentin oluştuğu ve bu adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı ve artan demir(III) miktarıyla adsorplanan lityum(I) miktarının daha da arttığı gözlenmiştir (Deney 4, 5 ve 6). 1 g/L kuru bazda yaş hücre biyosorbent ile çalışıldığında 0.16 mg/g (23.6 mol/g) lityum(I) adsorpsiyon kapasite değeri, 1 g/L aktif karbon adsorbent ile çalışıldığında 0.14 mg/g (20.5 mol/g) lityum(I) adsorpsiyon kapasite değeri elde edilmişken, 1 g/L kuru bazda yaş hücre+0.1 g/L aktif karbon+0.12 g/L demir(III) iyonu karıştırıldığında elde edilen hibrit adsorbentle çalışıldığında ise, lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerinin 0.22 mg/g (31.7 mol/g)'e çıktığı görülmüştür.

P. stipitis maya hücrelerinin ve ticari aktif karbonun yüksek pH değerlerinde ortalama zeta potansiyelleri sırasıyla -23.0 ve -41.3 mV olarak belirlenmiştir. Demir(III) içermeyen ortamda hem aktif karbonun hem de maya hücrelerinin yüzey yüklerinin negatif olmasından dolayı bu iki adsorbent bir araya geldiğinde kendiliğinden bir hibrit yapı oluşmamıştır. Ancak ortama demir(III) katyonları eklendiğinde, hücreler ile aktif karbon arasındaki itici elektrostatik kuvvetler azaldığından ve bu yapılar arasında bir çekim oluşturan Van der Waals kuvvetleri baskın hale geldiğinden hücre-aktif karbon etkileşiminin sağlanmasıyla daha negatif yüzey yüküne sahip daha geniş yüzey alanlı hibrit yapı oluşturulabilmiştir.

Çizelge 5.16. Sadece yaş maya hücresiyle, sadece ticari aktif karbonla, yaş maya hücreleri+aktif karbon karışımıyla ve yaş maya hücresi+aktif karbon+farklı derişimlerde demir(III) içeren ortamlarda elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerlerinin karşılaştırılması

Deney No	Yaş Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (μ mol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1	1	-	-	0.16	23.6	6.2
2	-	1	-	0.14	20.5	5.2
3	1	0.1	-	0.11	17.0	4.9
4	1	0.1	0.02	0.18	26.1	7.9
5	1	0.1	0.06	0.21	30.1	9.2
6	1	0.1	0.12	0.22	31.7	9.5

Şekil 5.15.'ten hibrit adsorbent eldesi için ortama 0.02 g/L demir(III) eklendiğinde tüm demir(III) iyonlarının hibrit adsorbent yapısına girdiği; ancak demir(III) iyon derişiminin daha da artmasıyla hibrit adsorbent yapısına girmeyen demir(III) iyonlarının ortamda kaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.15. Farklı demir(III) derişimlerinde elde edilen hibrit adsorbent oluşma görüntüleri (4: 1 g/L kuru bazda yaş hücre+0.1 g/L aktif karbon+0.02 g/L demir(III), 5: 1 g/L kuru bazda yaş hücre+0.1 g/L aktif karbon+0.06 g/L demir(III), 6: 1 g/L kuru bazda yaş hücre+0.1 g/L aktif karbon+0.12 g/L demir(III); a: Muamele başlangıç, b: Muamele sonu)

Deneysel çalışmaların bir sonraki aşamasında hibrit adsorbentin en uygun üretim koşulları belirlenmiştir.

5.4.2. En Uygun Hibrit Adsorbent retim Koşullarının Belirlenmesi

5.4.2.1. Muamele ncesi Başlangıç pH'ının Etkisi

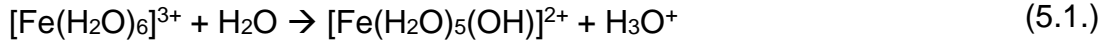
Maya hücrelerinden ve aktif karbondan demir(III) varlığında hibrit adsorbent eldesi elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği için, pH'ın hibrit adsorbentin yüzey yükü üzerinde önemli bir etkisinin olduğu dşnlmektedir. Bu amaçla 1 veya 2 g/L kuru bazda yaş hücre, 0.1 g/L aktif karbon ve 0.06 g/L demir(III) iyonu ile karıştırılmadan önce ortam pH'ı 7.5-10.5 aralığında ayarlanmış, ortama yaş hücre+aktif karbon+demir(III) iyonları eklendiği anda tekrar pH ölçümü yapılmış ve muamele öncesi ve sonrası ölçülen pH değerleri izelge 5.17'de sunulmuştur. Çizelgeden her iki hücre derişiminde de muamele öncesi başlangıç pH değerinin 7.5'ten 9.5'e kadar arttırılmasıyla, muamele sonrası ortam pH'ının 2.75'e kadar düştüğü; ancak başlangıç pH'ı 10.5 olduğu durumda muamele sonrası ortam pH'ının 9.10'da sabitlendiği gözlenmektedir.

Muamele ncesi başlangıç pH'ı 7.5, 8.5 ve 9.5'e ayarlanmış sulu ortamlarda, yaş maya hücrelerinin, aktif karbonun ve demir(III) iyonlarının karıştırılmasıyla pH'taki ani düşüşün, çalışmalarda demir(III) kaynağı olarak kullanılan FeCl₃'n sulu ortamın

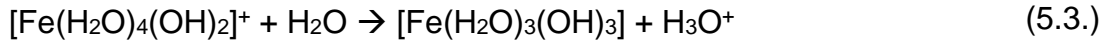
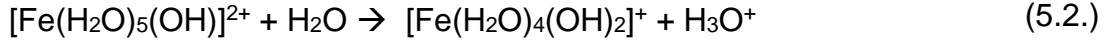
pH'ına bağılı olarak girdiği tepkimelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. FeCl₃'ün su ile verdiği çok basamaklı tepkimelerin ilkinde;



[Fe(H₂O)₆]³⁺ iyonları oluşmaktadır. Burada Cl⁻ iyonları su ile tepkimeye girmezken, [Fe(H₂O)₆]³⁺ iyonları ikinci basamakta su ile tepkimeye girerek H₃O⁺ iyonlarını oluşturmaktadır.

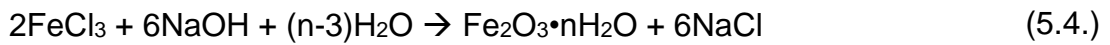


Bu tepkimeler [Fe(H₂O)₅(OH)]²⁺ bileşiği yüksüz hale gelene kadar aşağıdaki tepkimelerle tekrarlanmaktadır:



Seri halde gerçekleşen bu tepkimelerin sonucunda oluşan H₃O⁺ iyonları ortam pH'ının düşmesine ve çözeltinin asidik hale gelmesine neden olmaktadır. Tepkimeler tamamlandığında ise hibrit adsorbent yapısına girmeyen fazla [Fe(H₂O)₃(OH)₃] suda çözünmeyerek kahverengi bir çökelti olarak ortamdaki ayrılmaktadır.

Muamele öncesi pH ayarı NaOH çözeltisi ile yapıldığından pH 10.5'te ise, FeCl₃'ün sulu ortamda NaOH ile doğrudan çökeltme tepkimesi verdiği ve yeterli miktardaki demir(III) iyonlarının hibrit yapının içine girmediği düşünülmektedir.



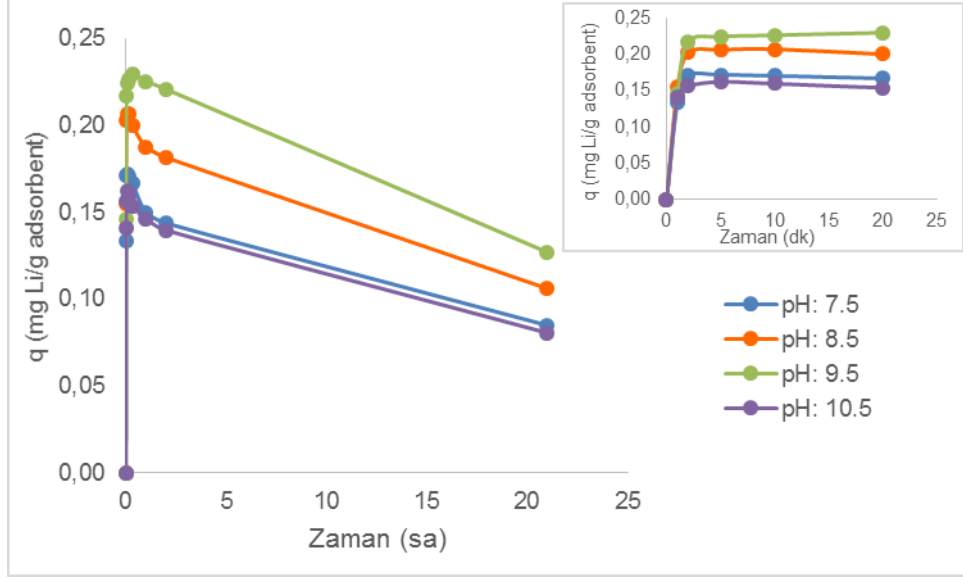
Çizelge 5.17. Hibrit adsorbent eldesinde muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda ortama 1 veya 2 g/l kuru bazda yaş maya hücresi+0.1 g/L ticari aktif karbon+0.06 g/L demir(III) iyonu eklenmeden önce ve eklendikten sonraki pH değerlerinin karşılaştırılması

Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Muamele Öncesi Başlangıç pH'ı	Muamele Sonrası Ortam pH'ı
1	7.5	2.76
1	8.5	2.71
1	9.5	2.75
1	10.5	9.10
2	7.5	2.75
2	8.5	2.72
2	9.5	2.74
2	10.5	9.13

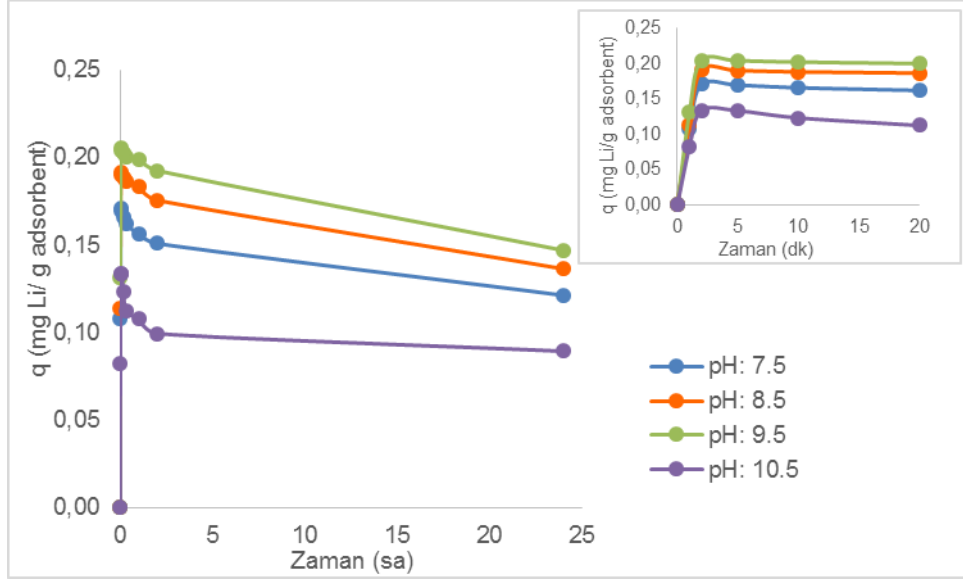
Muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda 1 veya 2 g/l kuru bazda yaş maya hücresi kullanılarak elde edilen hibrit adsorbentlerle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekiller 5.16. ve 5.17.'de ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.18.'de sunulmuştur.

Her iki şekilden de muamele öncesi başlangıç pH'ının 9.5'e kadar artmasıyla elde edilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı; ancak başlangıç pH'ının 10.5'e çıkarılmasıyla lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin aniden düştüğü görülmektedir. Yine aynı şekillerden, tüm hibrit adsorbentlere lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği, ilk 5-10 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerine ulaşıldığı ve ardından yine adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı gözlenmektedir. Ayrıca tüm muamele öncesi farklı pH değerlerinde hazırlanmış hibrit adsorbentlerdeki hücre derişiminin 1 g/L'den 2 g/L'ye artırılmasıyla adsorplanan lityum(I) miktarları artmış; desorplanan lityum(I) miktarları ise azalmıştır. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5 olan ortamda elde edilen hibrit adsorbentteki hücre derişimi 1 g/L'den 2 g/L'ye artırıldığında, %

lityum(I) kazanımının 9.9'dan 16.8'e çıktığı; ancak toplam desorplanan lityum(I) yüzdesinin 43'ten 29'a düştüğü görülmüştür. Bu durum, hücre/aktif karbon oranının artmasıyla hibrit adsorbent yüzeyinin negatif yük yoğunluğunun artmasına bağlı olarak, lityum(I) iyonlarıyla elektrostatik etkileşimin daha etkin olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.16. 1 g/L kuru bazda yaş maya hücreleri, 0.1 g/L ticari aktif karbon ve 0.06 g/L demir(III) iyonu kullanılarak muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda üretilen hibrit adsorbentlerle kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (pH: 10.0, C_0 : 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)



Şekil 5.17. 2 g/L kuru bazda yaş maya hücreleri, 0.1 g/L ticari aktif karbon ve 0.06 g/L demir(III) iyonu kullanılarak muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda üretilen hibrit adsorbentlerle kuru hücre kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (pH: 10.0, C_0 : 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.18'den de hem 1 hem de 2 g/L kuru bazda yaş hücre ile çalışıldığında, muamele öncesi pH değerinin 7.5'ten 9.5'e artmasıyla lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum(I) kazanımının arttığı, pH 10.5 değerinde ise her iki değer de önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca yine aynı çizelgeden çalışılan tüm pH değerlerinde hibrit adsorbent yapısındaki hücre derişiminin 2 katına çıkmasıyla lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına karşın, % lityum kazanımının oldukça arttığı da görülmektedir.

Çizelge 5.18. Muamele öncesi başlangıç pH'ı farklı değerlere ayarlanmış sulu ortamlarda 1 ve 2 g/L kuru bazda yaş maya hücresi+0.1 g/L aktif karbon+ 0.06 g/L demir(III) iyonu karıştırılarak üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Muamele Öncesi Başlangıç pH'ı	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
7.5	1	0.1	0.06	0.17	24.7	7.7
8.5	1	0.1	0.06	0.21	29.7	8.9
9.5	1	0.1	0.06	0.22	32.3	9.9
10.5	1	0.1	0.06	0.16	23.3	6.9
7.5	2	0.1	0.06	0.17	24.6	14.0
8.5	2	0.1	0.06	0.19	27.6	15.7
9.5	2	0.1	0.06	0.20	29.4	16.8
10.5	2	0.1	0.06	0.13	19.3	11.0

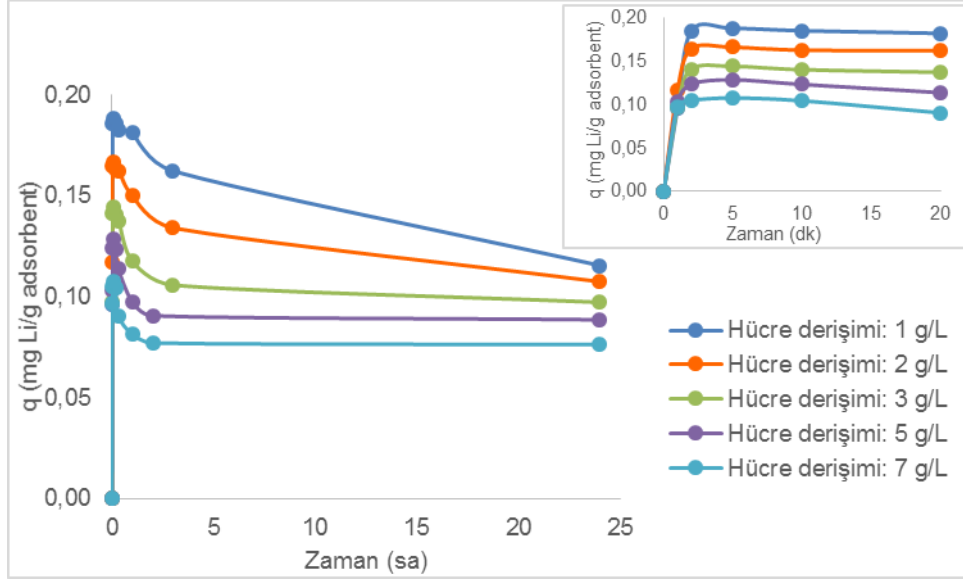
Hibrit adsorbent üretiminin en uygun koşullarda gerçekleşmesi için, bundan sonraki hibrit adsorbent üretim çalışmalarında muamele öncesi pH 9.5 olarak belirlenmiştir.

5.4.2.2. Yaş ve Kuru Maya Hücre Derişiminin Etkisi

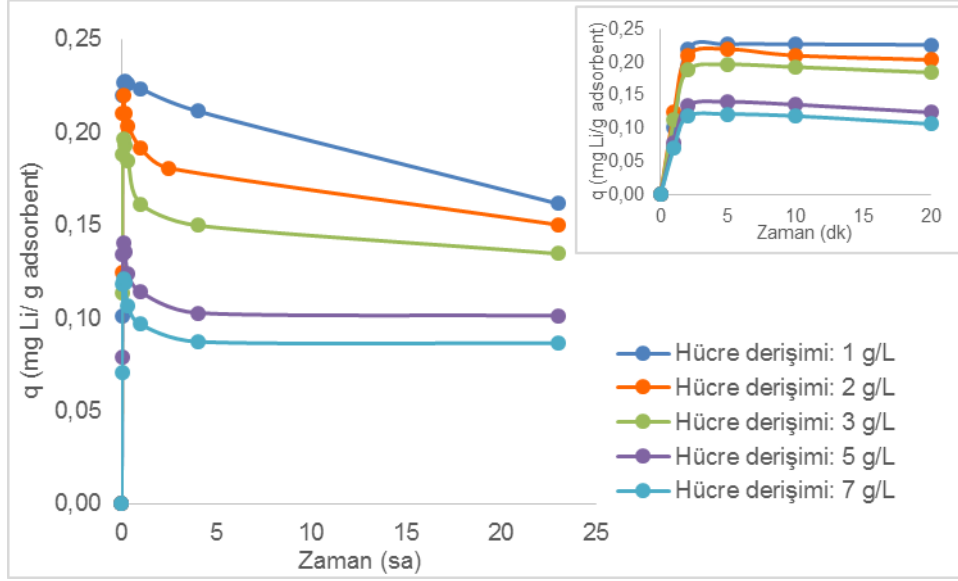
Hibrit adsorbentteki hücre derişiminin, hibrit adsorbent üretimine ve üretilen adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek üzere, ticari aktif karbon derişimi 1 g/L'ye ve demir(III) iyon derişimi 0.124 g/L'ye çıkarılarak ve muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanarak kuru bazda yaş ve kuru hücre derişimi 1-7 g/L aralığında değiştirilmiş (hücre/aktif karbon oranı 1/1-7/1) ve üretilen hibrit adsorbentlerle, pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekiller 5.18. ve 5.19.'da ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.19.'da sunulmuştur.

Her iki şekilden de hibrit adsorbent yapısındaki yaş ve kuru maya hücre derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hızının ve kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Yine aynı şekillerden, tüm hibrit adsorbentler için 5-10 dakika içinde

hızla gerçekleşen lityum(I) adsorpsiyonunu daha yavaş gerçekleşen bir desorpsiyon basamağının takip ettiği de görülmektedir. Genel olarak, artan yaş ve kuru hücre derişimlerinde elde edilen hibrit adsorbentlerin 24 saat sonunda desorpladıkları lityum(I) derişimlerinin sırasıyla yaklaşık ortalama %33 ve %30 civarlarında olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.18. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru bazda yaş maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)



Şekil 5.19. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25oC, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.19.'dan da hibrit adsorbent yapısındaki yaş veya kuru hücre derişimi arttıkça adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, % lityum(I) kazanımının ise arttığı; kuru hücrelerden elde edilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin ve % lityum kazanım değerlerinin daha yüksek olduğu görölmektedir. 1 g/L kuru bazda yaş hücre içeren hibrit adsorbentle elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.19 mg/g (27.1 $\mu\text{mol/g}$) ve % 14 iken; hibrit adsorbent yapısındaki kuru bazda yaş hücre derişimi 7g/L'ye çıkarıldığında lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.10 mg/g (15.5 $\mu\text{mol/g}$) ve %34.4 olarak bulunmuştur. 1 ve 7 g/L kuru hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise sırasıyla 0.23 mg/g (32.7 $\mu\text{mol/g}$), % 18.4 ve 0.12 mg/g (17.5 $\mu\text{mol/g}$), %39.4 olarak saptanmıştır.

Çizelge 5.19. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda 1 g/L ticari aktif karbon ve 0.124 g/L demir(III) iyonu kullanılarak farklı kuru bazda yaş ve kuru maya hücre derişimlerinde üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücre Türü	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Hücre/Aktif Karbon	Demir(III) Derişimi (g/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Yaş	1	1	1/1	0.124	0.19	27.1	14.0
Yaş	2	1	2/1	0.124	0.17	24.0	18.7
Yaş	3	1	3/1	0.124	0.14	20.8	23.1
Yaş	5	1	5/1	0.124	0.13	18.6	31.6
Yaş	7	1	7/1	0.124	0.10	15.5	34.4
Kuru	1	1	1/1	0.124	0.23	32.7	18.4
Kuru	2	1	2/1	0.124	0.12	31.7	25.5
Kuru	3	1	3/1	0.124	0.20	28.3	30.9
Kuru	5	1	5/1	0.124	0.14	20.2	34.6
Kuru	7	1	7/1	0.124	0.12	17.5	39.4

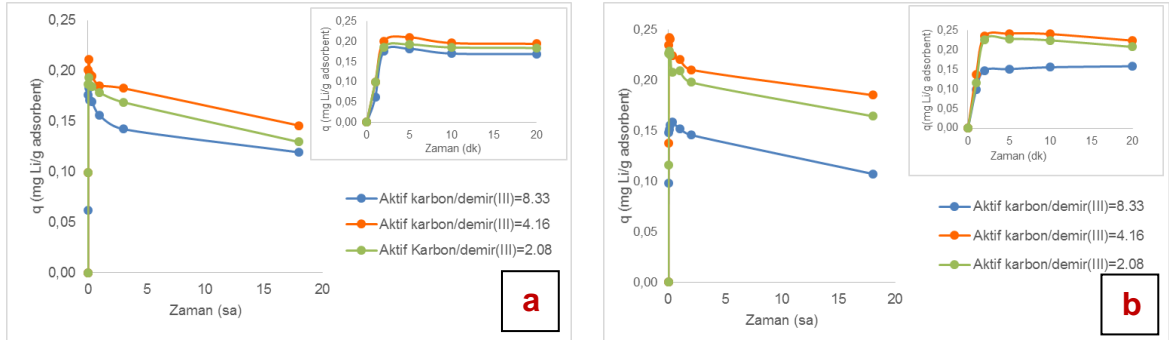
Hibrit adsorbent üretiminin en uygun koşullarda gerçekleşmesi için, kuru hücrelerle daha yüksek kapasite ve verim değerleri elde edildiğinden, bundan sonraki hibrit adsorbent üretim çalışmalarında 2 g/L derişiminde kuru maya hücreleri kullanılmıştır.

5.4.2.3. Aktif Karbon/Demir(III) Oranının Etkisi

Hibrit adsorbentteki aktif karbon/demir(III) oranının hibrit adsorbent üretimine ve üretilen adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek üzere, 2 g/L sabit kuru hücre derişiminde ticari aktif karbon derişimi 0.5 g/L'de tutularak demir(III) derişimi 0.060-0.240 g/L aralığında değiştirilerek, aktif karbon/demir(III) oranı 8.33-2.08 arasında değiştirilmiştir. Bu ortamlarda hibrit adsorbent üretimi esnasında 0.5 g/L aktif karbonun fazlasının kullanılmadığı gözlemlendiğinden, hibrit adsorbent yapısına girmeyen aktif karbonu kullanmamak için, ikinci durumda yine aynı kuru hücre derişiminde ticari aktif karbon miktarı 0.3 g/L'ye düşürülerek, aktif karbon/demir(III) oranının yine 8.33-2.08 arasında değişimini sağlayacak şekilde ortama 0.036-0.144 g/L aralığında değişen derişimlerde demir(III) iyonları ilave

edilmiştir. Her iki durumda da üretilen hibrit adsorbentlerle, pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişim eğrileri Şekil 5.20. a ve b 'de ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.20.'de karşılaştırılmıştır.

Şekiller 5.20. a ve b'den 0.5 g/L veya 0.3 g/L aktif karbon kullanılan muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranınının 8.33'ten 4.16'ya azalmasıyla (artan demir(III) derişimiyle) her iki durumda da kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının arttığı; ancak aktif karbon/demir(III) oranı 2.08'e düştüğünde azaldığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden, hızlı lityum(I) adsorpsiyonunu desorpsiyonun takip ettiği de gözlenmektedir. 20 saatlik deney sonunda 4.16 aktif karbon/demir(III) oranında 0.5 g/L aktif karbon kullanılarak üretilen hibrit adsorbentin % 31 lityum(I) desorpladığı, yine aynı aktif karbon/demir(III) oranında 0.3 g/L aktif karbon kullanılarak üretilen hibrit adsorbentin ise daha kararlı bir yapı oluşturarak %24 lityum(I) desorpladığı saptanmıştır.



Şekil 5.20 a ve b. Muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranınının değişmesiyle üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm) (a: 2 g/L kuru hücre+0.5 g/L aktif karbon içeren muamele ortamı; b: 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon içeren muamele ortamı)

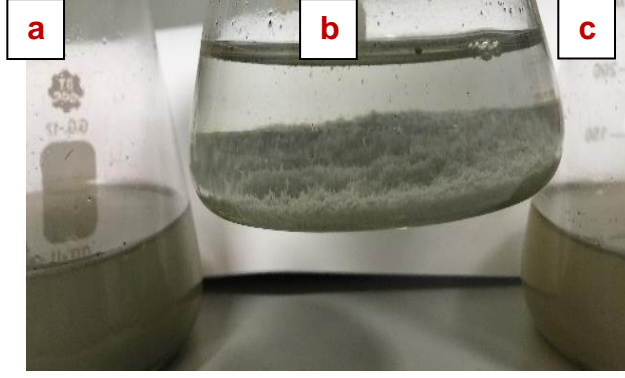
Çizelge 5.20.'den de 0.5 veya 0.3 g/L aktif karbon kullanılan muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranınının 8.33'ten 4.16'ya azalmasıyla (artan demir(III) derişimiyle) her iki durumda da elde edilen hibrit adsorbentlerin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmektedir. Aktif karbon/demir(III) oranınının daha da azalması adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinde az

da olsa düşüşe neden olmuştur. 4.16 aktif karbon/demir(III) oranında 0.5 g/L aktif karbon kullanıldığında hibrit adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum(I) kazanım değerleri sırasıyla 0.21 mg/g (30.4 µmol/g) ve % 21.6 saptanmışken, yine aynı aktif karbon/demir(III) oranında 0.3 g/L aktif karbon kullanıldığında hibrit adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum(I) kazanım değerleri sırasıyla 0.24 mg/g (34.9 µmol/g) ve % 21.8 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.20. Muamele ortamında aktif karbon/demir(III) oranının değişmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda bulunan en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	Aktif Karbon/ Demir(III)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
2	0.5	0.060	8.33	0.18	26.3	18.6
2	0.5	0.120	4.16	0.21	30.4	21.6
2	0.5	0.240	2.08	0.19	27.9	19.6
2	0.3	0.036	8.33	0.16	22.5	14.0
2	0.3	0.072	4.16	0.24	34.9	21.8
2	0.3	0.144	2.08	0.23	32.7	20.7

Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre ve 0.3 g/L aktif karbon içeren sulu ortamlarda aktif karbon/demir(III) oranının 8.33, 4.16 ve 2.08 (0.036 g/L 0.072 ve 0.144 demir(III)) olduğu durumlarda elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri Şekil 5.21.'de verilmiştir. Şekilden aktif karbon/demir(III) oranının 4.16 (0.072 g/L demir(III)) olduğu koşulda ortamdaki tüm bileşenlerin bir araya gelerek hibrit adsorbent yapısını oluşturarak çöktüğü ve ortamın berraklaştığı görülmektedir. Bu durum tüm bileşenlerin hibrit adsorbentin yapısına girdiğini ve ortamda fazladan aktif karbon ve demir(III) iyonlarının bulunmadığını göstermektedir. Diğer çalışma koşullarında ise, fazla aktif karbonun veya demir(III)'in ortamlarda kaldığı ve bulanıklık oluşturduğu gözlenmektedir.

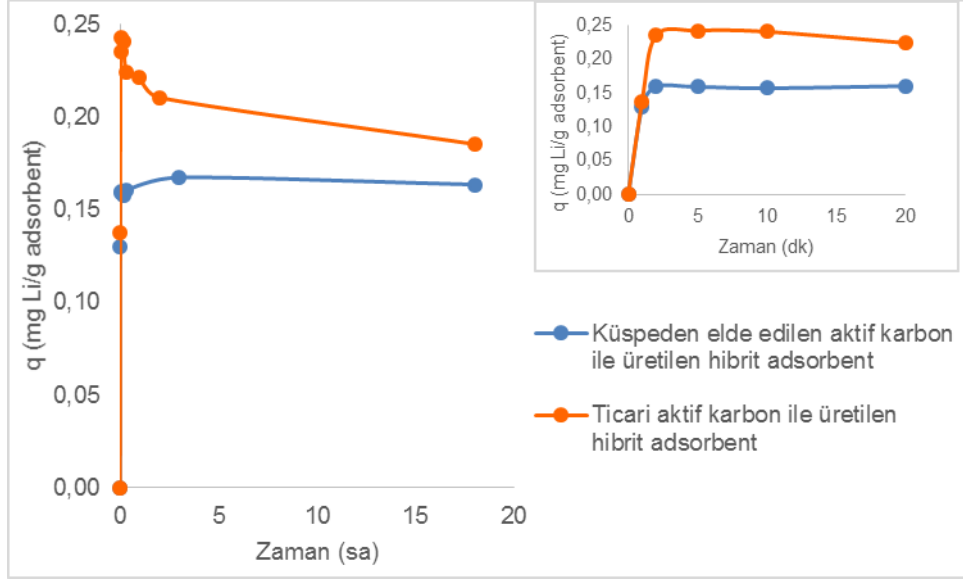


Şekil 5.21. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre ve 0.3 g/L aktif karbon içeren sulu ortamlarda aktif karbon/demir(III) oranınının 8.33, 4.16 ve 2.08 (0.036 g/L 0.072 ve 0.144 demir(III)) olduğu durumlarda elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri (a: 0.036 g/L demir(III), b: 0.072 g/L demir(III), 0.144 g/L demir(III))

5.4.2.4. Aktif Karbon Türünün Etkisi

Hibrit adsorbent yapısında yer alan aktif karbon türünün hibrit adsorbent üretimine ve üretilen adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek üzere, ticari aktif karbonla hibrit adsorbent üretiminde belirlenen en uygun koşullarda (muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5, 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III)), şeker pancarı küspesinden laboratuvarımızda üretilen aktif karbonla da hibrit adsorbent elde edilmiş ve bu aktif karbonun tamamının yapıya girmediği gözlenmiştir. Her iki tür hibrit adsorbentle pH 10.0'da gerçekleştirilen 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.22'de ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.21'de sunulmuştur.

Şekil 5.22.'den her iki aktif karbonun kullanıldığı hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği; ancak şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun kullanıldığı hibrit adsorbentin yüzey alanının daha düşük olmasına bağlı olarak lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin, ticari aktif karbonun kullanıldığı hibrit adsorbente kıyasla daha az olduğu gözlenmektedir. Ancak, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun kullanıldığı hibrit adsorbentin lityum(I) desorpsiyonunun ihmal edilecek derecede düşük olduğu da gözden kaçırılmamalıdır.



Şekil 5.22. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamlarına 0.3 g/L ticari aktif karbon veya 0.3 g/L şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon eklenerek üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.21'den de küspeden elde edilen aktif karbonla üretilen hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum kazanım değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Küspeden elde edilen aktif karbonla üretilen hibrit adsorbentle elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.17 mg/g (24.1 µmol/g) ve % 14.7 iken; ticari aktif karbonla üretilen hibrit adsorbentle elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise sırasıyla 0.24 mg/g (34.4 µmol/g), % 21.7 olarak saptanmıştır. Bu durumun, ticari aktif karbonun yüzey alanının ve gözenekliliğinin daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

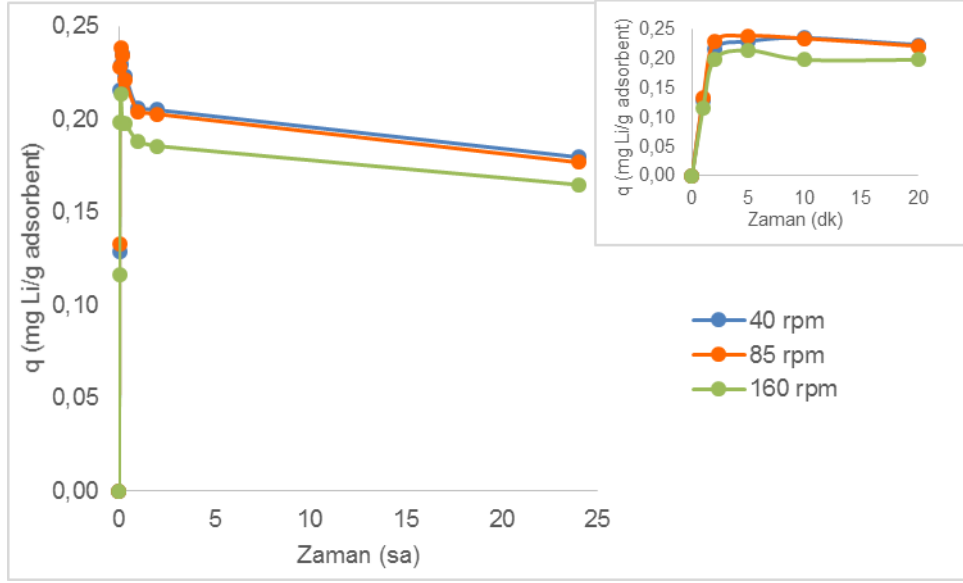
Çizelge 5.21. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamlarına 0.3 g/L ticari aktif karbon veya 0.3 g/L şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon eklenerek üretilen hibrit adsorbentlerle elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	Aktif Karbon Türü	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
2	0.3	0.072	Şeker pancarı küspesinden üretilen aktif karbon	0.17	24.1	14.7
2	0.3	0.072	Ticari aktif karbon	0.24	34.4	21.7

5.4.2.5. Karıştırma Hızının Etkisi

Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış ve 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) içeren ortamda karıştırma hızının hibrit adsorbent üretimine ve üretilen adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine etkisi 40-160 rpm hız aralığında araştırılmış ve pH 10.0'da gerçekleştirilen 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.23.'te ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.22.'de sunulmuştur.

Şekil 5.24'ten muamele ortamının karıştırma hızının 85 rpm'e kadar artırılmasıyla elde edilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitelerinin fazla değişmediği; ancak 160 rpm'de elde edilen hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Aynı şekilde, tüm karıştırma hızlarında elde edilen hibrit adsorbentlerin hızla adsorpladıkları lityum(I) iyonlarının ortalama % 25'ini 24 saat sonunda desorpladıkları da görülmektedir.



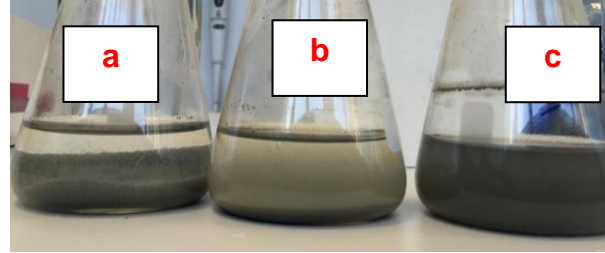
Şekil 5.23. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında farklı karıştırma hızlarında üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.22.'den de 40 ve 85 rpm karıştırma hızlarında elde edilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin ve % lityum kazanım değerlerinin birbirine çok yakın olduğu; 160 rpm karıştırma hızında elde edilen hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum kazanım değerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. 40 ve 85 rpm'de üretilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.24 mg/g (33.9 µmol/g) ve 0.24 mg/g (34.4 µmol/g) ve % 21.4 ve % 21.7 olarak saptanmışken, 160 rpm'de üretilen hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.21 mg/g (30.8 µmol/g), % 19.1 olarak bulunmuştur. Bu durumun yüksek karıştırma hızlarında hibrit adsorbent yapısını oluşturan hücreler ve aktif karbon arasındaki etkileşimin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.22. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında farklı karıştırma hızlarında üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	Karıştırma Hızı (rpm)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
2	0.3	0.072	40	0.24	33.9	21.4
2	0.3	0.072	85	0.24	34.4	21.7
2	0.3	0.072	160	0.21	30.8	19.1

Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif+0.072 g/L demir(III) içeren sulu ortamlarda 40, 85 ve 160 rpm karıştırma hızlarında elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri Şekil 5.24.'te verilmiştir. Şekilden en yüksek karıştırma hızında hibrit adsorbent yapısının tam olarak oluşmadığı rengin bulanık olmasından görülmektedir.



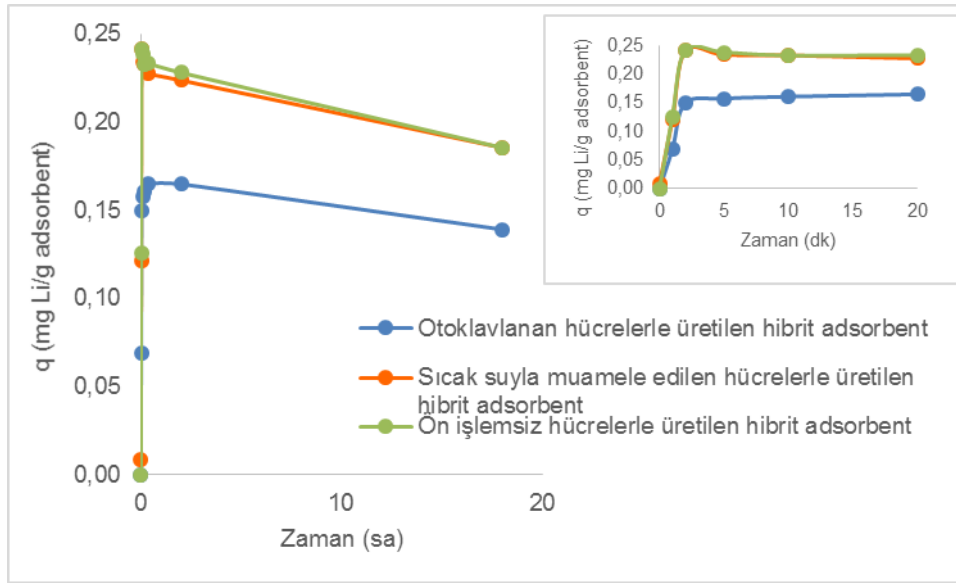
Şekil 5.24. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif+0.072 g/L demir(III) içeren sulu ortamlarda 40, 85 ve 160 rpm karıştırma hızlarında elde edilen hibrit adsorbentlerin görüntüleri (a: 40 rpm, b: 85 rpm, c: 160 rpm)

5.4.2.6. Hücrelere Uygulanan Ön İşlemlerin Etkisi

80°C'daki sıcak suda bekletilerek ve otoklavlanarak ön işleme tabi tutulan kuru maya hücreleri ve ön işleme tabi tutulmayan hücreler kullanılarak üretilen hibrit adsorbentlerle, pH 10.0'da gerçekleştirilen 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla

değişim eğrileri Şekil 5.25.'te ve bulunan en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % kazanım değerleri ise Çizelge 5.23.'te karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 5.25.'ten kuru maya hücrelerinin hibridizasyon öncesinde sıcak suda bekletilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentın lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinde önemli bir değişiklik olmadığı; ancak otoklavlanmış kuru maya hücreleriyle elde edilen hibrit adsorbentın lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin oldukça azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.25. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 0.3 g/L aktif karbon ve 0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında 2 g/L kuru maya veya ön işlemlenmiş kuru maya ile üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.23'ten de kuru hücrelerle ve 80°C'da sıcak suyla muamele edilmiş kuru hücrelerle üretilen hibrit adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin ve % lityum kazanım değerlerinin yaklaşık aynı olduğu (0.24 mg/g kuru/80°C'da sıcak suyla muamele edilmiş kuru hücre (34.7 µmol/g), % 21.9); ancak otoklavlanmış kuru hücrelerle üretilen hibrit adsorbentın lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum kazanımının 0.16 mg/g otoklavlanmış kuru hücre'ye (23.7 µmol/g) ve % 15.1'e düştüğü saptanmıştır.

Çizelge 5.23. Muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış 0.3 g/L aktif karbon ve 0.072 g/L demir(III) içeren muamele ortamında 2 g/L kuru maya veya ön işlemlili kuru maya ile üretilen hibrit adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri üzerine etkilerinin karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hücreye Uygulanan Ön İşlem	Hücre Derişimi (g kuru hücre/L)	Aktif Karbon Derişimi (g/L)	Demir(III) Derişimi (g/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
-	2	0.3	0.072	0.24	34.8	21.9
80°C'daki sıcak suyla muamele	2	0.3	0.072	0.24	34.7	21.9
Otoklavlama	2	0.3	0.072	0.16	23.7	15.1

En uygun hibrit adsorbent üretim koşulları muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5, kuru hücre/ticari aktif karbon/demir(III) oranı 2/0.3/0.072 ve karıştırma hızı 85 rpm olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu koşullarda üretilen hibrit adsorbentle gerçekleştirilmiştir.

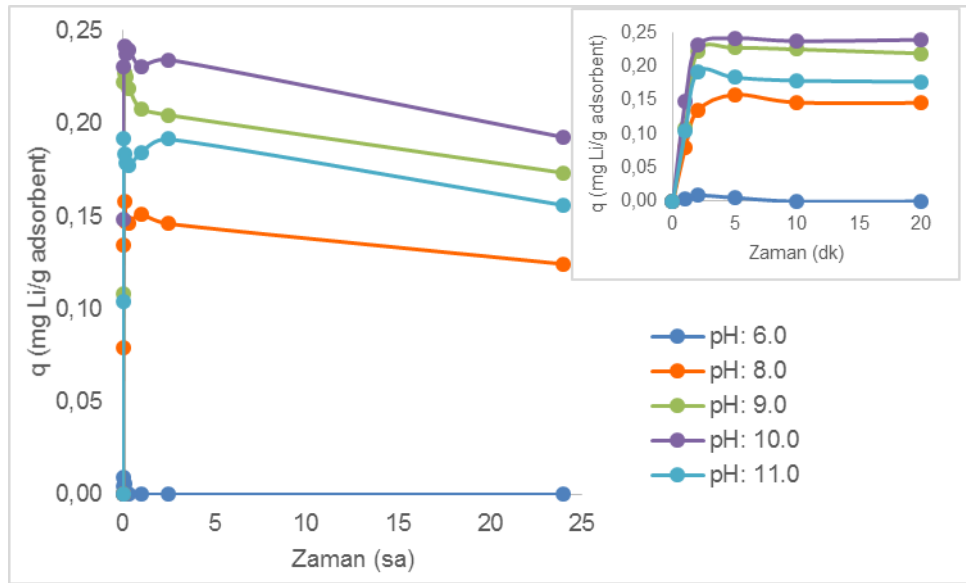
5.4.3. En Uygun Koşullarda Üretilen Hibrit Adsorbente Lityum(I) Adsorpsiyonu

5.4.3.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

En uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini araştırmak amacıyla, 2.3 g/L (2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III)) adsorbent derişiminde, başlangıç lityum(I) derişimi 2.5 mg/L'de tutularak, başlangıç pH'ı 6-10 aralığında değiştirilmiş ve elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.26'da; ulaşılan en

yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve % lityum(I) kazanım değerleri ise Çizelge 5.24'te sunulmuştur.

Şekil 5.26.'dan başlangıç pH'ı 6 değerinde hibrit adsorbent lityum(I) iyonlarını adsorplamadığı, bu değer üzerinde başlangıç pH değeri arttıkça adsorbent lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH 10.0'da en yüksek lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği, pH'ın daha da artmasının ise adsorbent lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesini bir miktar düşürdüğü gözlenmektedir. Yine aynı şekilden, çalışılan tüm başlangıç pH değerlerinde lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk 5-10 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı ve 24 saat sonunda adsorplanan lityum iyonlarının ortalama % 21'inin desorplandığı da görülmüştür. Asidik pH değerlerinde adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenerek lityum(I) adsorpsiyonunu engellediği; bazik pH değerlerinde yüzeyin negatif yüklenerek lityum(I) adsorpsiyonunu sağladığı, pH 11'de hibrit adsorbent yapısındaki demir(III) iyonlarının renk vererek yapıdan ayrılmasıyla lityum(I) adsorpsiyonunun azaldığı söylenebilir. Çalışılan tüm pH değerlerinde kuru maya hücrelerine kıyasla hibrit adsorbentten daha az lityum(I) desorpsiyonunun olması adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların lityum(I) iyonlarıyla daha sağlam bağlar oluşturduğunu da göstermektedir.



Şekil 5.26. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I)

miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2.3 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.24.'ten de başlangıç pH'ı arttıkça hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin ve % lityum(I) kazanımının arttığı gözlenmektedir. En yüksek kapasite ve % kazanım değerlerinin elde edildiği pH 10.0'da kapasite ve yüzde kazanım değerleri sırasıyla 0.24 mg/g (34.8 µmol/g) ve % 21.6 olarak bulunmuştur.

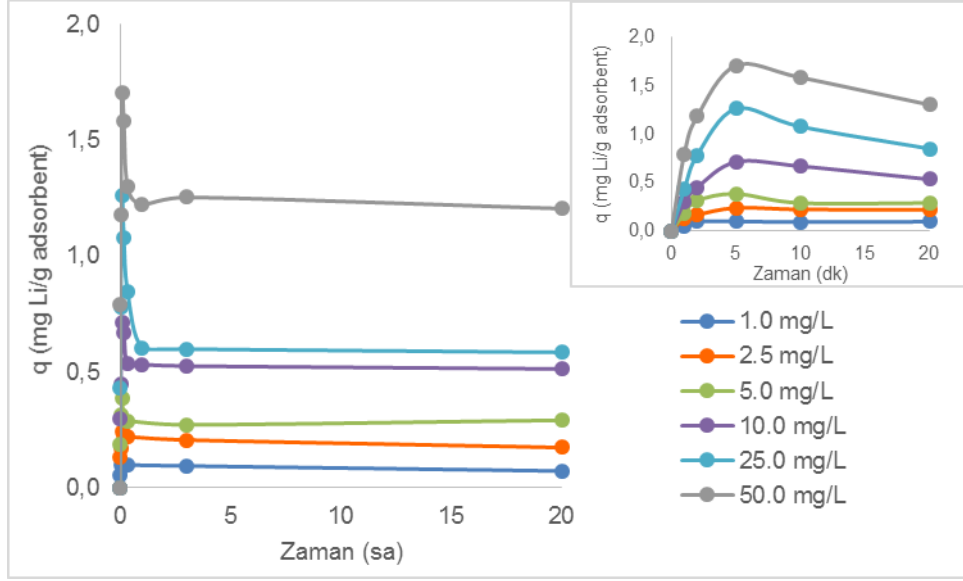
Çizelge 5.24. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, Co: 2.5 mg/L, X: 2.3 g/L, KH: 100 rpm)

pH	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m . (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
6.0	0.01	1.3	0.8
8.0	0.16	22.8	14.8
9.0	0.23	32.8	20.0
10.0	0.24	34.8	21.6
11.0	0.19	27.6	17.5

5.4.3.2. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Etkisi

Başlangıç lityum(I) iyon derişiminin hibrit adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri, pH 10.0'da ve 2.3 g/L adsorbent derişiminde başlangıç lityum(I) iyon derişiminin 1-50 mg/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.27. ve Çizelge 5.25.'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 5.27'den başlangıç metal iyon derişimi arttıkça, biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilden çalışılan tüm metal iyon derişimlerinde, 5-10 dakika içinde hızla gerçekleşen lityum(I) adsorpsiyonunu daha yavaş gerçekleşen bir desorpsiyon basamağının takip ettiği ve hibrit adsorbente adsorplanan lityum(I) iyonlarının 20 saat sonunda derişime bağlı olarak % 24-29 aralığında desorplandığı da görülmektedir.



Şekil 5.27. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2.3 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.25.'ten de başlangıç lityum(I) iyon derişimi arttıkça hibrit adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, ancak % lityum(I) kazanımının azaldığı görülmektedir. 1 mg/L lityum(I) derişiminde adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 0.10 mg/g (14.5 µmol/g) ve % lityum(I) kazanımı 23.1 iken; 50 mg/L lityum(I) derişiminde adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 1.70 mg/g (245.3 µmol/g)'ye çıkmıştır, lityum(I) kazanım yüzdesi ise % 7.7'ye inmiştir. Tüm çalışılan başlangıç lityum(I) derişimlerinde hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin kuru mayanın lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 1.5 katı olduğu da saptanmıştır.

Çizelge 5.25. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25oC, pH: 10.0, X: 2.3 g/L, KH: 100 rpm)

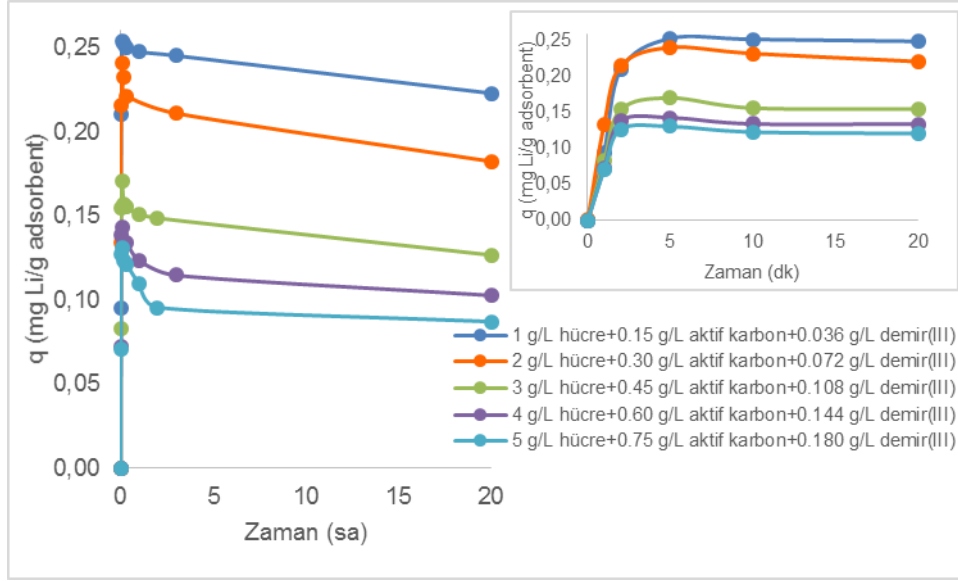
Başlangıç Lityum(I) Derişimi (mg/L)	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1.0	0.10	14.5	23.1
2.5	0.24	34.6	21.9
5.0	0.38	55.4	17.7
10.0	0.71	102.7	16.0
25.0	1.26	181.4	11.5
50.0	1.70	245.3	7.7

5.4.3.3. Hibrit Adsorbent Derişiminin Etkisi

Adsorbent derişiminin hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenirken, 2 g/L kuru hücre/0.3 g/L aktif karbon/0.072 g/L demir(III) oranı sabit tutularak, farklı adsorbent derişimlerinin elde edilmesi için tüm bileşenlerin miktarları aynı oranda azaltılmış veya artırılmıştır. pH 10.0'da, 2.5 mg/L lityum(I) derişiminde hibrit adsorbent derişimi 1.15-5.75 g adsorbent/L aralığında değiştirilerek, farklı adsorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla derişim eğrileri Şekil 5.28.'de, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.26.'da verilmiştir.

Şekil 5.28.'den en yüksek lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin 2 g/L hücre+0.30 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III) kullanılarak üretilen hibrit adsorbentle elde edildiği görülmektedir. Yine aynı şekilden çalışılan tüm adsorbent derişimlerinde 5-10 dakika içinde hızla gerçekleşen lityum(I) adsorpsiyonunu daha yavaş gerçekleşen bir desorpsiyon basamağının takip ettiği ve adsorbent derişimi arttıkça desorplanan lityum(I) derişiminin de arttığı gözlenmektedir. 24 saat sonunda

adsorbent derişiminin artışına bağlı olarak adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorpsiyonu % 12'den % 33'e çıkmıştır.



Şekil 5.28. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, Co: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 5.26.'dan genel olarak adsorbent derişimi arttıkça birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının azalırken, adsorplanan lityum(I) yüzdesinin arttığı gözlenmektedir. 1.15 g/L hibrit adsorbent derişiminde en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 0.25 mg/g (36.5 µmol/g) iken, adsorbent derişimi 5.75 g/L'ye çıktığında bu değer 0.13 mg/g (18.9 µmol/g)'a düşmüş; ancak % lityum kazanım değerleri biyosorbent derişiminin 1.15 g/L'den 5.75 g/L'ye arttırılmasıyla % 11.5'den %29.5'e çıkmıştır.

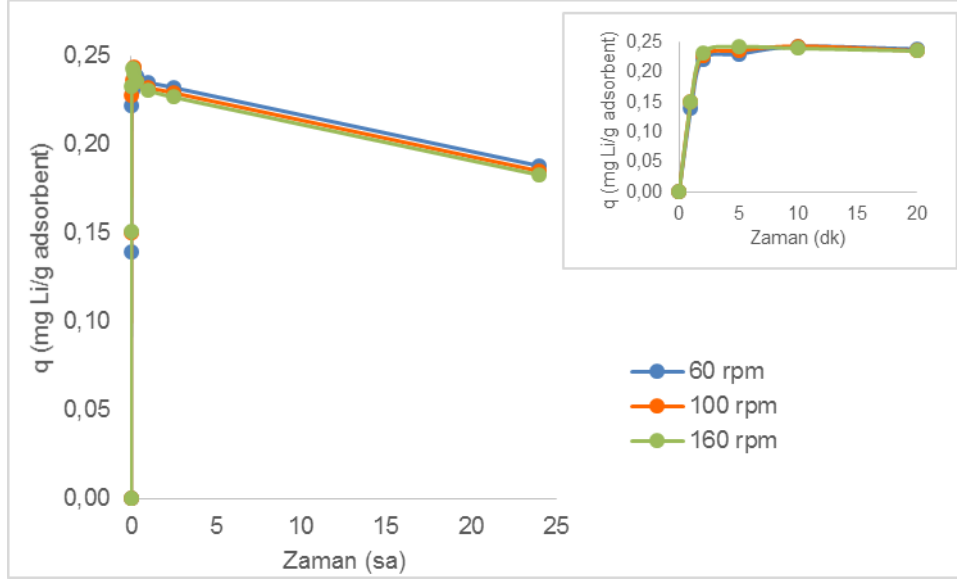
Çizelge 5.26. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, KH: 100 rpm)

Hibrit Adsorbent Derişimi (g/L)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
1.15 (1 g/L kuru hücre+0.15 g/L aktif karbon+0.036 g/L demir(III))	0.25	36.5	11.5
2.30 (2 g/L kuru hücre+0.30 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III))	0.24	34.7	22.0
3.45 (3 g/L kuru hücre+0.45 g/L aktif karbon+0.108 g/L demir(III))	0.17	24.6	23.5
4.60 (4 g/L kuru hücre+0.60 g/L aktif karbon+0.144 g/L demir(III))	0.14	20.6	25.8
5.75 (5 g/L kuru hücre+0.75 g/L aktif karbon+0.180 g/L demir(III))	0.13	18.9	29.5

5.4.3.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini araştırmak amacıyla pH 10.0'da gerçekleştirilen lityum(I) adsorpsiyon deneylerinde karıştırma hızı 60-160 rpm aralığında değiştirilerek, elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.29.'da, elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde kazanım değerleri ise Çizelge 5.27.'de verilmiştir.

Şekil 5.29.'dan karıştırma hızının adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon hız ve kapasitesini ve desorplanan lityum(I) miktarını etkilemediği görülmektedir. Çizelge 5.27.'den de karıştırma hızının hibrit adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % kazanım değerleri üzerine fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.29. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L X: 2.3 g/L)

Çizelge 5.27. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarında elde edilen en yüksek adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, X: 2.3 g/L)

Karıştırma Hızı (rpm)	q _m (mg Li/g adsorbent)	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
60	0.24	35.0	21.7
100	0.24	35.1	21.8
160	0.24	35.0	21.7

5.4.3.5. Hibrit Adsorbente Lityum(I) Adsorpsiyonunun Denge Modellemesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda da dengede birim kuru adsorbent kütlesine adsorplanan lityum(I) miktarıyla (q_{den}) çözültide adsorplanmadan kalan lityum(I) (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri, modellerin lineer formlarında verilen şekilde kullanılarak, adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisine daha iyi uyduğu araştırılmıştır. Deney

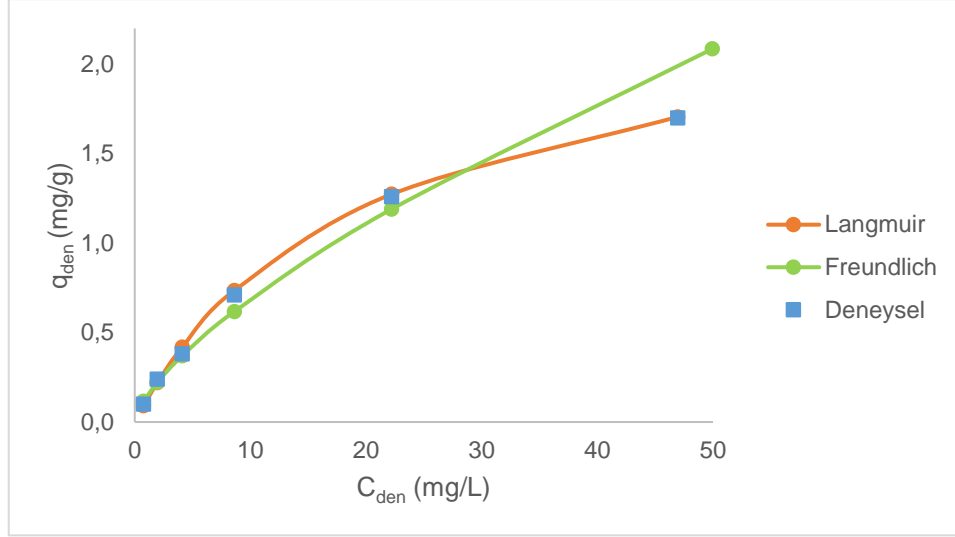
sisteminin minimum ortalama % hata deęerini veren adsorpsiyon modeline daha iyi uyacaęı dūřunūlmūřtur. Bulunan model sabitleri izelge 5.28.'de, model sabitlerinden yararlanılarak her bir model için hesaplanan q_{den} deęerleri izelge 5.29.'da ve hesaplanan q_{den} deęerleri yardımıyla elde edilen izotermeler ise deneysel noktalarla birlikte aynı grafik üzerinde Őekil 5.30.'da verilmiřtir. Gerek izelge 5.29.'dan ve gerekse Őekil 5.30.'dan Langmuir modelinin hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladıęı sōylenabilir.

Çizelge 5.28. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine gōre elde edilen model sabitleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2.3 g kuru adsorbent/L, KH: 100 rpm)

Langmuir				Freundlich			
Q° (mg/g)	Q° (μmol/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	K_F (μmol/g) (L/mg) ^{1/n}	n	R^2
2.38	342.3	0.052	0.992	0.139	20.0	1.44	0.986

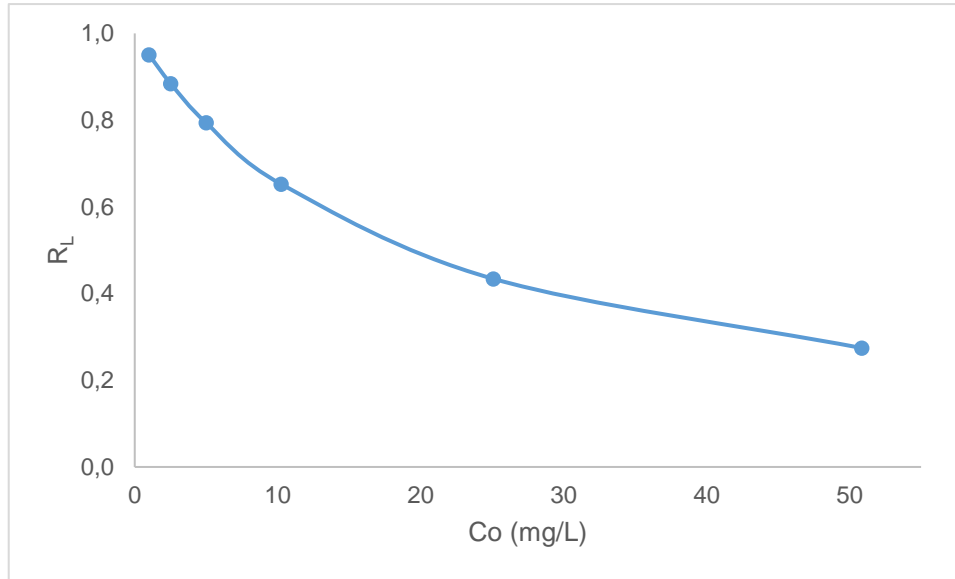
Çizelge 5.29. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması

$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata
0.100	0.091	9.89	0.116	13.79
0.240	0.220	9.09	0.222	8.11
0.385	0.418	9.09	0.370	2.70
0.713	0.735	3.40	0.617	15.07
1.259	1.273	1.02	1.190	5.88
1.703	1.706	0.35	2.086	18.50
Ortalama % hata		5.47		10.68



Şekil 5.30. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan adsorpsiyon izotermiyle karşılaştırılması (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2.3 g kuru adsorbent/L, KH: 100 rpm)

Lityum(I) iyonlarının hibrit adsorbente adsorpsiyonunun termodinamik analizini yapmak için hesaplanan R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) derişimleriyle değişimi Şekil 5.31.'de sunulmuştur. Şekilden çalışılan tüm lityum(I) derişimlerde R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında yer alması adsorpsiyonun istemli olduğunu ve yüksek lityum(I) derişimlerini tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.31. Hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen ayrılma faktörü R_L değerlerinin başlangıç lityum(I) iyon derişimiyle değişimi

5.5. Lityum(I) Desorpsiyonu ve Adsorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Adsorbent olarak kuru maya hücreleriyle ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, adsorpsiyondan sonra adsorbentlerden lityum(I) desorpsiyonu ve desorpsiyondan sonra adsorbentlerin ikinci kez kullanılabilirliği Çizelge 5.30. ve Çizelge 5.31.'de verilen koşullarda araştırılmış ve her iki adsorbent için en yüksek desorpsiyon (%100) en yüksek adsorpsiyon (%100) yüzdelerini veren lityum(I) adsorpsiyonu sonrasında adsorpsiyon ortamının pH değerinin 2'ye düşürüldükten sonra adsorbentin ortamdaki ayrılıp tekrar pH 10'da 2.5 mg/L lityum(I) içeren taze adsorpsiyon çözeltisine aktarılması koşullarında her iki adsorbentle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonu beş kere tekrarlanmıştır.

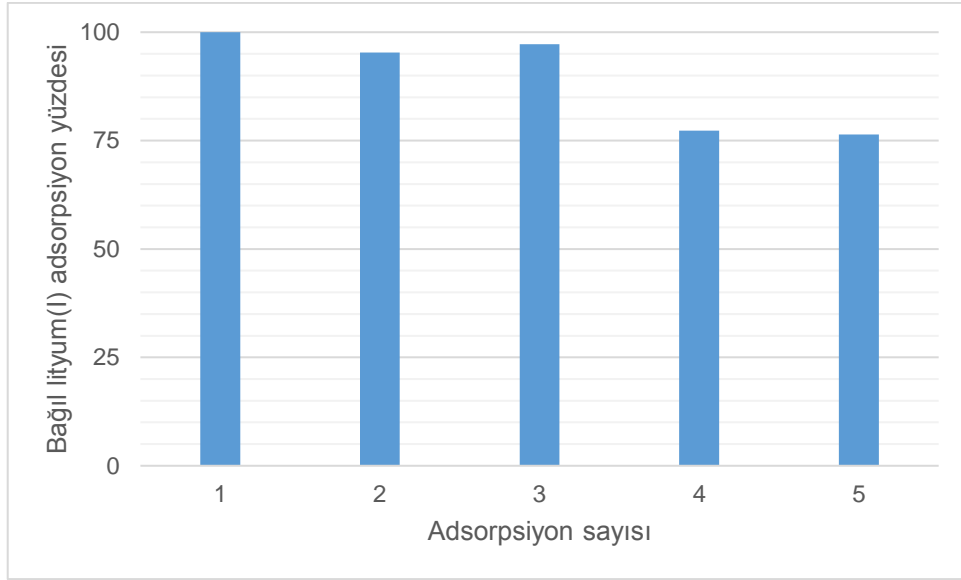
Çizelge 5.30. Kuru maya hücreleriyle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda ve sonra farklı koşullarda gerçekleştirilen lityum(I) desorpsiyonunda ve desorpsiyondan sonra kuru maya hücreleriyle ikinci kez lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorplanan, desorplanan ve adsorplanan lityum(I) yüzdelerinin karşılaştırılması (Adsorpsiyon deneyleri: pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, X: 2 g/L KH: 100 rpm, Adsorpsiyon süresi: 5 dk; Desorpsiyon deneyleri: X: 2 g/L KH: 100 rpm, Desorpsiyon süresi: 30 dk)

Birinci Basamakta Adsorplanan Lityum(I) Yüzdesi	Desorpsiyon Koşulları	Desorplanan Lityum(I) Yüzdesi	İkinci Basamakta Lityum(I) Adsorpsiyon Koşulları	İkinci Basamakta Adsorplanan Lityum(I) Yüzdesi
11.2	Lityum(I) adsorplamış hücrelerin adsorpsiyon ortamından saf suya aktarılması	47.6	Hücrelerin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	4.9
11.1	Lityum(I) adsorplamış hücrelerin adsorpsiyon ortamından pH 2'deki saf suya aktarılması	100	Hücrelerin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	11.0
11.0	Lityum(I) adsorplamış hücrelerin bulunduğu adsorpsiyon ortamının pH'ının 2'ye ayarlanması	100	Desorpsiyon ortamının pH değerinin 10'a çıkarılması	6.3
11.2	Lityum(I) adsorplamış hücrelerin bulunduğu adsorpsiyon ortamının pH'ının 2'ye ayarlanması	100	Hücrelerin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	11.0

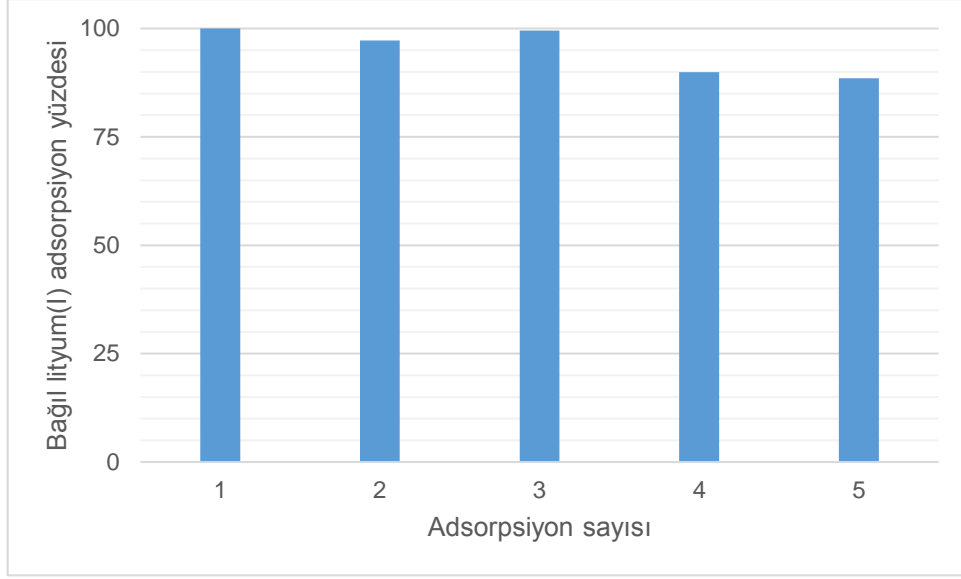
Çizelge 5.31. En uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentle pH 10.0'da 2.5 mg/L lityum(I) adsorpsiyonunda ve sonra farklı koşullarda gerçekleştirilen lityum(I) desorpsiyonunda ve desorpsiyondan sonra hibrit adsorbentle ikinci kez lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorplanan, desorplanan ve adsorplanan lityum(I) yüzdelerinin karşılaştırılması (Adsorpsiyon deneyleri: pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L, X: 2.3 g/L KH: 100 rpm, Adsorpsiyon süresi: 5 dk; Desorpsiyon deneyleri: X: 2.3 g/L KH: 100 rpm, Desorpsiyon süresi: 30 dk)

Birinci Basamakta Adsorplanan Lityum(I) Yüzdesi	Desorpsiyon Koşulları	Desorplanan Lityum(I) Yüzdesi	İkinci Basamakta Lityum(I) Adsorpsiyon Koşulları	İkinci Basamakta Adsorplanan Lityum(I) Yüzdesi
21.8	Lityum(I) adsorplamış hibrit adsorbentin adsorpsiyon ortamından saf suya aktarılması	53.0	Hibrit adsorbentin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	5.9
21.9	Lityum(I) adsorplamış hibrit adsorbentin adsorpsiyon ortamından pH 2'deki saf suya aktarılması	98	Hibrit adsorbentin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	6.8
22.0	Lityum(I) adsorplamış hibrit adsorbentin bulunduğu adsorpsiyon ortamının pH'ının 2'ye ayarlanması	100	Desorpsiyon ortamının pH değerinin 10'a çıkarılması	11.0
21.9	Lityum(I) adsorplamış hibrit adsorbentin bulunduğu adsorpsiyon ortamının pH'ının 2'ye ayarlanması	100	Hibrit adsorbentin desorpsiyon ortamından ayrılıp taze lityum(I) çözeltisine eklenmesi	21.8

Şekil 5.32. ve Şekil 5.33.'te her iki adsorbentin beş kez peş peşe adsorpsiyon-desorpsiyon basamağında kullanımıyla elde edilen bağıl lityum(I) adsorpsiyon yüzdesinin uygulanan adsorpsiyon sayısı ile değişimi grafiksel gösterim olarak sunulmuştur. Bağıl lityum(I) adsorpsiyon yüzdesi her bir basamakta adsorplanan lityum(I) miktarının ilk basamakta adsorplanan lityum(I) miktarına oranının yüzdesi olarak tanımlanmıştır. Her iki şekilden, iki adsorbentin de ilk üç adsorpsiyon-desorpsiyon basamağında %100'e yakın verimle kullanılabildiği görülmektedir. Ancak son iki adsorpsiyon-desorpsiyon basamağında kuru maya hücrelerinin adsorpsiyon verimliliği % 25'e yakın, hibrit adsorbentin adsorpsiyon verimliliği ise % 10 daha azalmıştır. Bu durum maya hücrelerinin yapısal özelliklerinin bozulması ve hibrit adsorbentin yüzey özelliklerindeki değişimlerle açıklanabilir.



Şekil 5.32. Kuru maya hücreleriyle kademeli lityum(I) adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen bağıl lityum(I) adsorpsiyon yüzdesinin adsorpsiyon sayısı ile değişimi



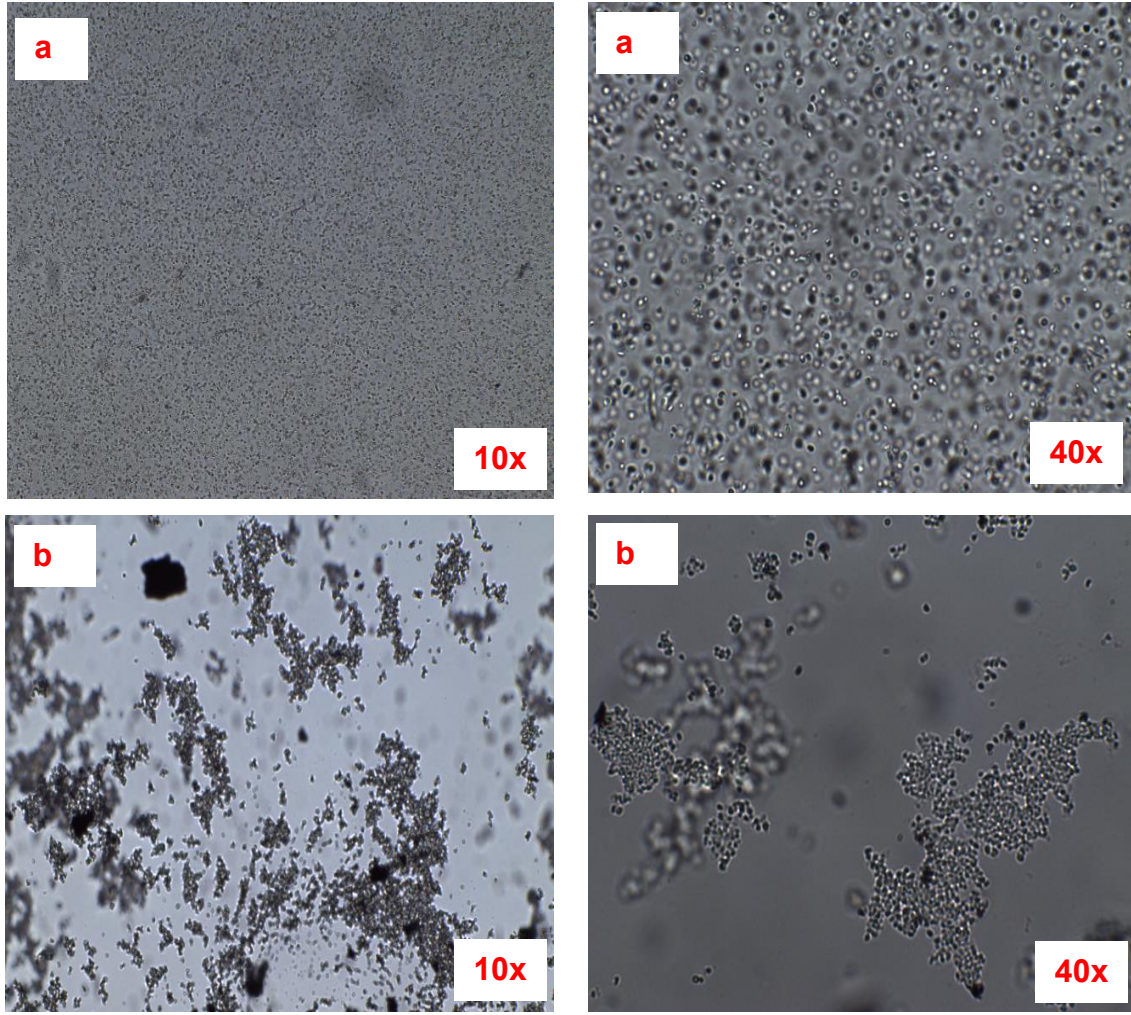
Şekil 5.33. Hibrit adsorbentle kademeli lityum(I) adsorpsiyon-desorpsiyonunda elde edilen bağlı lityum(I) adsorpsiyon yüzdesinin adsorpsiyon sayısı ile değişimi

5.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda lityum(I) adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan kuru maya hücrelerinin, ticari ve şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonların ve değişik koşullarda elde edilen ve maya hücreleri ve aktif karbonu birlikte içeren hibrit adsorbent taneciklerin optik mikroskop, SEM/EDS, FTIR, BET yüzey alanı ve gözeneklilik, zeta potansiyel ve sıfır yük noktası analizleri yapılarak yapısal ve yüzey özellikleri belirlenmiş ve ayrıca tekli ve hibrit adsorbent yapı içindeki özellikleri karşılaştırılmıştır.

5.6.1. Optik Mikroskop Görüntüleri

Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerinin optik mikroskop altında 10 kat ve 40 kat büyütülerek alınan görüntüleri Şekil 5.34. a ve b'de sunulmuştur. Şekil 5.34a.'dan sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin dağılımının homojen olduğu, 5.34b.'de ise hibrit adsorbent içinde maya hücrelerinin aktif karbonun gözeneklerine girerek bir arada kümeleştikleri görülmektedir.



Şekil 5.34 a ve b. Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin (a) ve hibrit adsorbent taneciklerin (b) optik mikroskop görüntüleri

5.6.2. SEM/EDS Analizleri

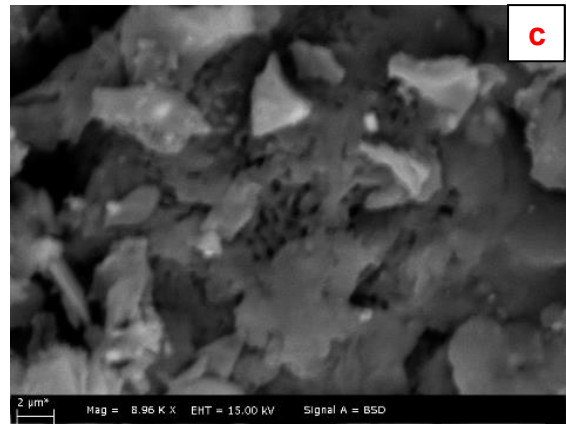
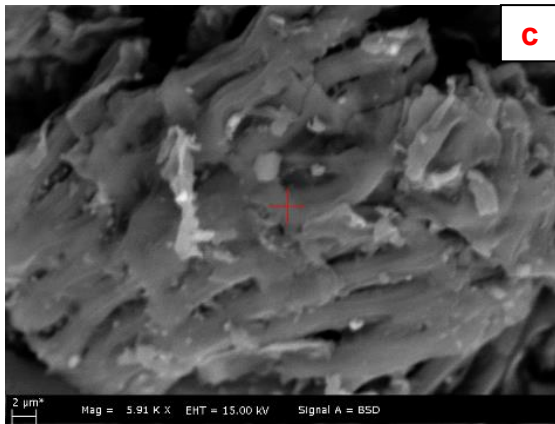
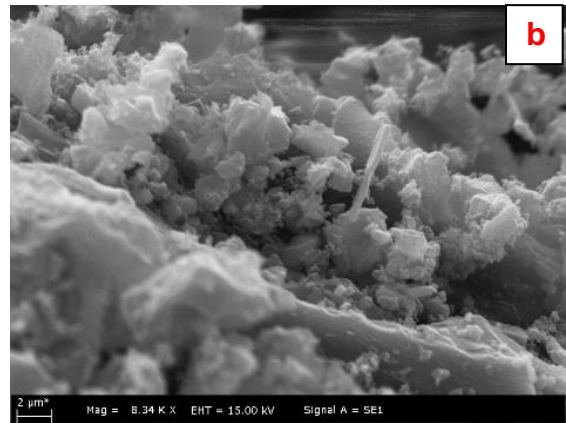
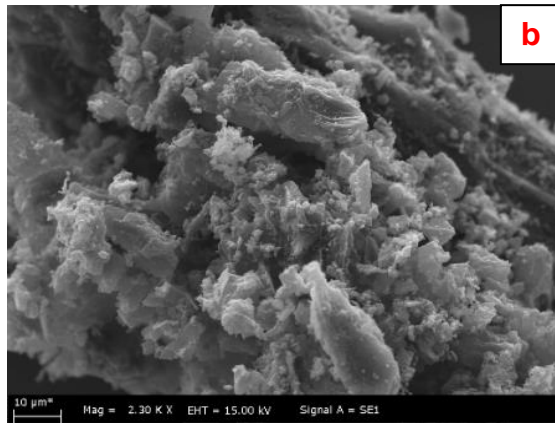
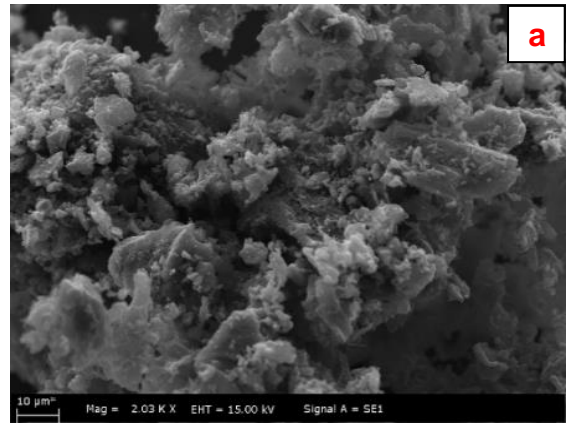
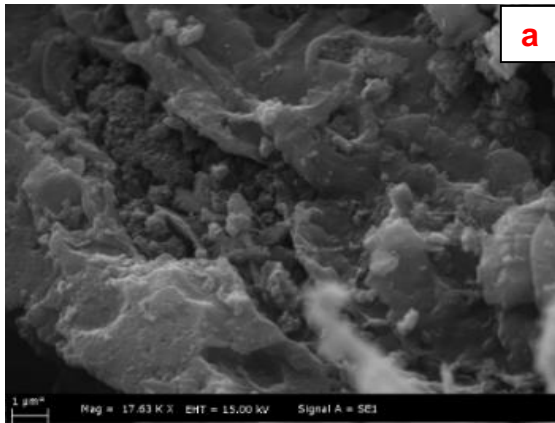
Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2; 1/1 ve 1/0.15 (en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent) olan hibrit adsorbentlerin yüzey morfolojileri SEM/EDS analizleri ile incelenmiş ve SEM görüntüleri Şekil 5.35.'te sunulmuştur.

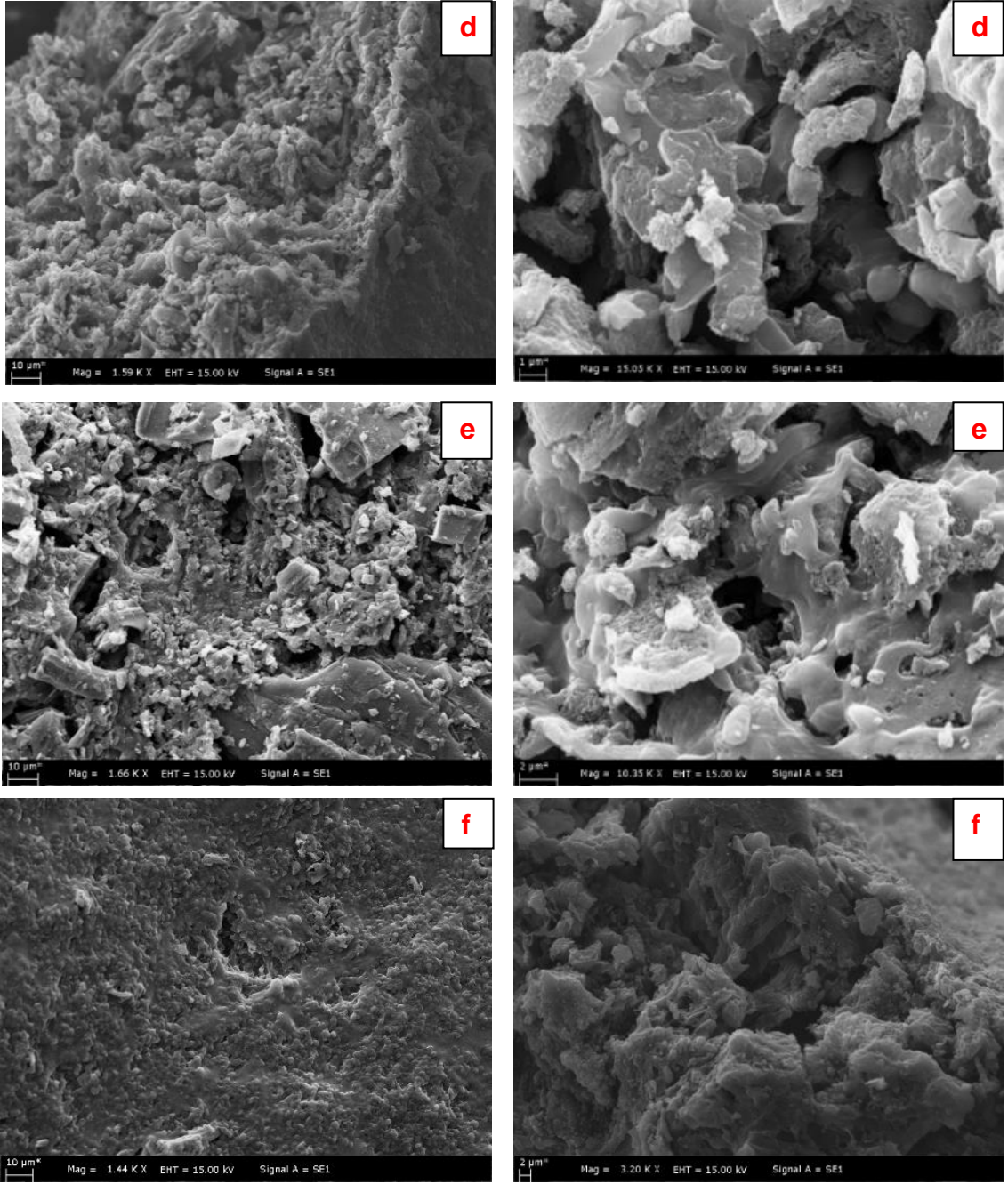
Kurutulmuş maya hücrelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, gözeneksiz yapılar ve kuru hücrelerin ezilip toz hale getirilmelerinden dolayı kırık oluşumlar dikkati çekmektedir.

Ticari aktif karbonun SEM görüntüleri aktif karbonun gözenekli yapısını göstermektedir.

Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun SEM görüntülerinden ticari aktif karbona göre küspeden elde edilen aktif karbonun daha az gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

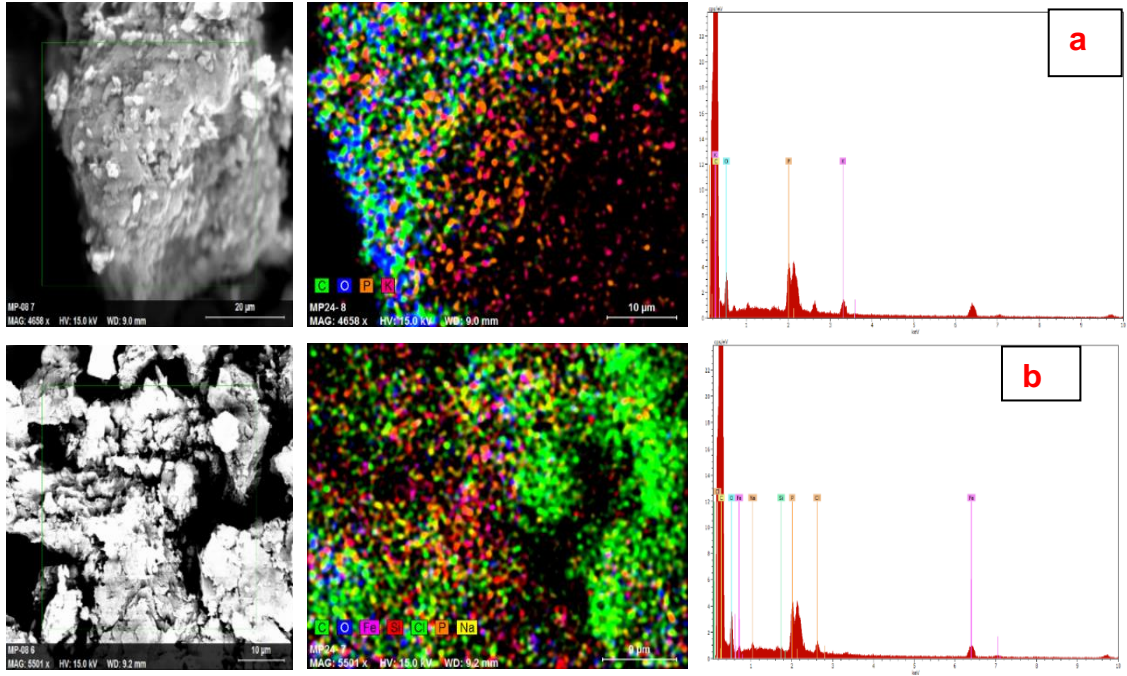
Kütlece hücre/aktif karbon oranının $1/2$ 'den $1/0.15$ 'e arttırılmasıyla elde edilen hibrit adsorbentlerin SEM görüntüleri ise, maya hücrelerinin aktif karbonun gözeneklerine girip yerleşerek hibrit yapının gözenekliliğini azalttığını göstermektedir.





Şekil 5.35. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2; 1/1 ve 1/0.15 (en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent) olan hibrit adsorbentlerin SEM görüntüleri (a: Kuru maya hücreleri; b: Ticari aktif karbon; c: şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon; d: Kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2 olan hibrit adsorbent; e: Kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/1 olan hibrit adsorbent; f: Kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/0.15 (en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent) olan hibrit adsorbent)

Kuru maya hücrelerinin ve en uygun koşullarda kütlece 1/0.15 hücre/aktif karbon oranında üretilen hibrit adsorbentin EDS dedektörüyle gerçekleştirilen yüzeysel elementel analizleri Şekil 5.36.'da sunulmuştur. Şekilden her iki bileşen için element dağılımı incelendiğinde, maya hücrelerinin elementel analizinde C, O, K, P elementlerinin maya yüzeyinde yüksek oranda yer aldığı, hibrit adsorbentin elementel analizinde ise bu elementlerin yanı sıra Fe ve Si elementlerinin de hibrit adsorbent yapısında bulunduğu görülmektedir. Bu durum, maya hücrelerinin aktif karbon ve demir(III) iyonlarıyla bir araya geldiğini ve hibrit adsorbent üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 5.36. Kuru maya hücrelerinin ve en uygun koşullarda kütlece 1/0.15 hücre/aktif karbon oranında üretilen hibrit adsorbentin EDS dedektörüyle gerçekleştirilen elementel analizleri (a: Kuru maya hücrelerinin elementel analizi; b: Hibrit adsorbentin elementel analizi)

5.6.3. BET Yüzey Alanı Analizleri

Kuru maya hücreleri ile ticari aktif karbon, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2; 2/1 ve 1/0.15 (en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent) olan hibrit adsorbentler taneciklerin yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri BET cihazıyla yapılmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 5.32.'de sunulmuştur.

Çizelgeden en düşük BET yüzey alanına maya hücrelerinin ($2.87 \text{ m}^2/\text{g}$), en yüksek yüzey alanına ise ticari aktif karbonun ($855.67 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğu görülmektedir. Hibrit adsorbent yapılarda ise hücre miktarı arttıkça yüzey alanının azaldığı, en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin BET yüzey alanının $9.94 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu yine aynı çizelgeden gözlenmektedir. Hibrit adsorbentin içerdiği aktif karbona rağmen düşük BET yüzey alanına sahip olması, hücrelerin aktif karbon gözeneklere yerleşerek hücre boyutundan küçük gözenekleri kapattığını ve bu gözeneklerin yüzey alanlarının ölçülemediğini göstermektedir.

Kuru maya hücreleri ve ticari aktif karbonla yapılan lityum(I) adsorpsiyon çalışmaları, bu iki adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon verimlerinin birbirine çok yakın olduğunu göstermiştir. Bu durum, lityum(I) adsorpsiyonunun adsorbentin yüzey alanına bağlı olmadığını göstermektedir. Lityum(I) adsorpsiyonunun elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği ve doğrudan adsorbent yüzeyinin negatif yük yoğunluğuyla ilişkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.32. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun, kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2 olan hibrit adsorbentin, kütlece hücre/aktif karbon oranı 2/1 olan hibrit adsorbentin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı 2/0.3 (1/0.15) olan en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri

Kurutulmuş maya hücreleri

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	2.87
	Dış Yüzey	3.58
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	1.01
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	0.0005
	Maksimum gözenek hacmi	0.0004
	Mikro gözenek hacmi	-
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	19.8

Ticari aktif karbon

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	855.67
	Dış Yüzey	294.03
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi (17 Å – 3000 Å)	155.23
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	0.0816
	Maksimum gözenek hacmi	0.3462
	Mikro gözenek hacmi	0.2258
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	20.95

Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	229.14
	Dış Yüzey	37.77
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi (17 Å – 3000 Å)	17.92
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	0.0087
	Maksimum gözenek hacmi	-
	Mikro gözenek hacmi	0.0755
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	20.95

Kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/2 olan hibrit adsorbent

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	355.02
	Dış Yüzey	191.33
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	103.29
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi (17 Å – 3000 Å)	0.0538
	Maksimum gözenek hacmi	0.1478
	Mikro gözenek hacmi	0.0670
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	20.84

Kütlece hücre/aktif karbon oranı 2/1 olan hibrit adsorbent

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	38.65
	Dış Yüzey	44.35
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	24.41
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi (17 Å – 3000 Å)	0.0128
	Maksimum gözenek hacmi	0.0151
	Mikro gözenek hacmi	-
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	21.01

En uygun koşullarda üretilen kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/0.15 olan hibrit adsorbent

Ölçüm	Metod	Değer
Alan (m ² /g)	BET	9.94
	Dış Yüzey	13.65
	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı (17 Å – 3000 Å)	4.95
Hacim (cm ³ /g)	Gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi (17 Å – 3000 Å)	0.0024
	Maksimum gözenek hacmi	-
	Mikro gözenek hacmi	-
Gözenek boyutu (Å)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	19.37

5.6.4. Zeta Potansiyel Analizleri

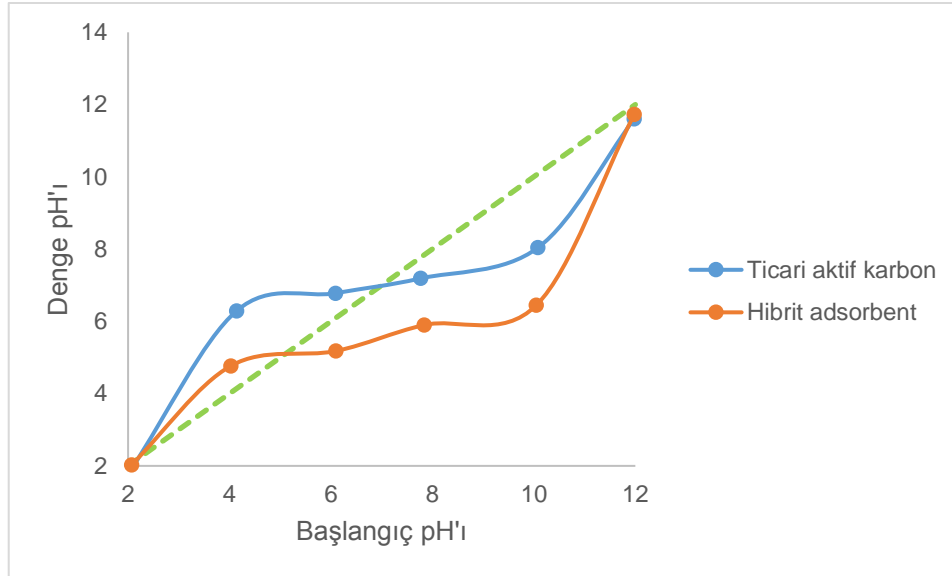
Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin yüzey yükünü belirlemek için pH 10.0'da zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve ortalama değerler Çizelge 5.33.'te sunulmuştur. Çizelgeden üretilen hibrit adsorbentin zeta potansiyelinin diğer iki adsorbente göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.33. Sulu ortamdaki kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin pH 10.0'da ölçülen ortalama zeta potansiyel değerleri

Örnek	Ortalama Zeta Potansiyel Değerleri (mV)
Kuru maya hücreleri	-23.10
Ticari aktif karbon	-41.30
Hücre/Aktif Karbon: 1/0.15	-58.90

5.6.5. Sıfır Yük Noktası Analizleri

Sulu ortamdaki ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin sıfır yük noktalarını belirlemek için farklı ilk pH değerlerine karşı elde edilen denge pH değerleri Şekil 5.37.'de gösterilmiştir. Şekilden ticari aktif karbonun ve hibrit adsorbentin sıfır yük noktaları sırasıyla 7 ve 5 olarak belirlenmiştir. Hibrit adsorbentin sıfır yük noktasının aktif karbonunkinden düşük çıkması, hibrit yapının yüzey yükünün negatif olduğu pH aralığının ve negatif yük yoğunluğunun arttığını göstermektedir.



Şekil 5.37. Sulu ortamdaki ticari aktif karbon taneciklerin ve kütlece hücre/aktif karbon oranı olan 1/0.15 en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbent taneciklerin denge pH değerinin ilk pH değeriyle değişim eğrileri

5.6.6. FTIR Analizleri

Kurutulmuş maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun ve en uygun koşullarda üretilmiş hibrit adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar FTIR analizleriyle belirlenmiş, elde edilen pikler Şekil 5.38.'de sunulmuştur.

Kurutulmuş Maya Hücreleri:

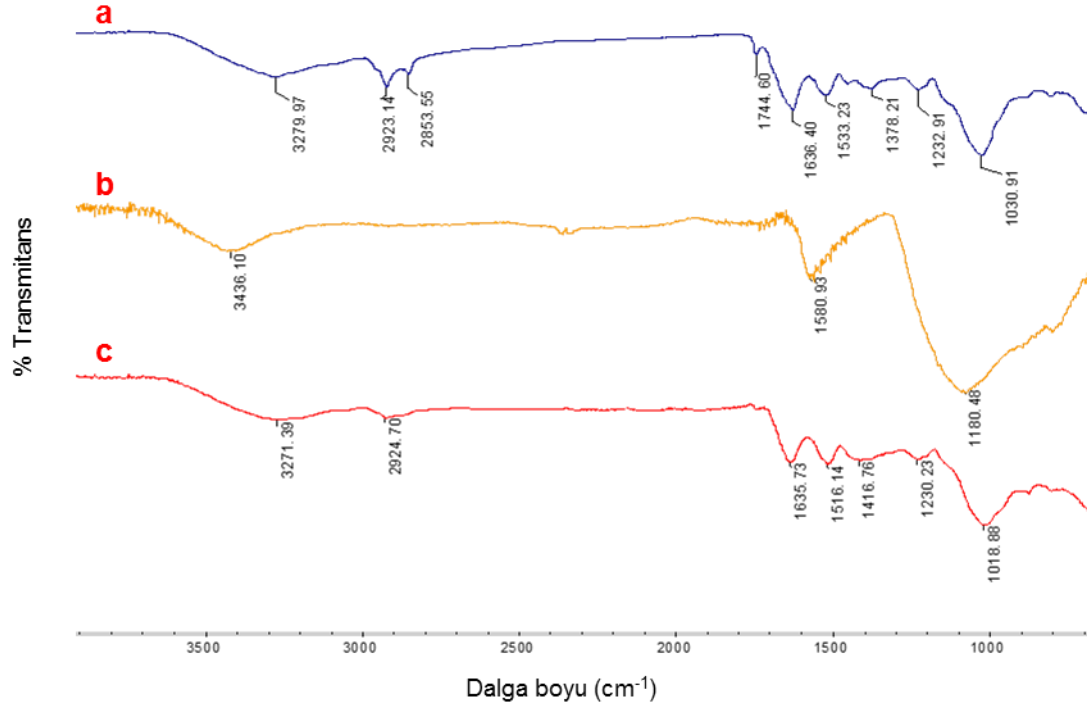
Maya hücrelerinin yüzeyinde 3200 and 3500 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pikler O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta olup, yüzeydeki hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. 2850–3000 cm^{-1} aralığındaki pikin, hücre duvar yapısında yer alan alifatik ve amino asitlerde bulunan $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ gruplarındaki $-\text{CH}$ bağlarıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Hücre duvarındaki karboksilik grup piki, 1640-1550 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. 1030.91 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise hücre yüzeyinde alkollerin (O-H) ve alifatik esterlerin ($-\text{SO}_3$) varlığına veya karboksilik asitlerdeki C-O gerilmelerine işaret etmektedir [69, 104].

Ticari Aktif Karbon

Ticari aktif karbon yapısında 3436.10 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin, aktif karbonun yüzeyinde bulunan karboksil, fenol ve alkol yapılar ile yüzeyde adsorplanmış sudan dolayı görülebilecek O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1580.93 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin aromatik ve alifatik C=C gerilme titreşimlerinin varlığından olduğu düşünülmektedir. 1180.48 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin ise ise aromatik esterler içerisindeki C–O–C gerilme titreşimlerinden veya alifatik aminler içerisindeki C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanması mümkün görünmektedir. [105]

En uygun koşullarda üretilen kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/0.15 olan hibrit adsorbent

Maya hücrelerinin ve ticari aktif karbonun FTIR analizleri ile karşılaştırıldığında en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbentin FTIR sonuçları bazı piklerin kaybolduğunu, bazı piklerin ise şiddetlerinin azaldığını ve dalga boylarında kaymalar olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.38. Kuru maya hücrelerinin, ticari aktif karbonun ve en uygun koşullarda üretilen kütlece hücre/aktif karbon oranı 1/0.15 olan hibrit adsorbentin FTIR analizleri (a: Kuru maya hücreleri; b: Ticari aktif karbon; c: Hibrit adsorbent)

6. SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI

Bu tez çalışmasında, lityum(I) iyonlarının yaş ve kuru *Pichia stipitis* maya hücrelerine, farklı ön işlemlere (80°C'da sıcak su ile muamele, otoklavlama, ve betain monohidrat yüzey aktif maddesi ile muamele) tabi tutulmuş yaş ve kuru maya hücrelerine ve yaş, kuru ve ön işlemlenmiş maya hücrelerinin ticari ve şeker pancarı küspesinden üretilmiş aktif karbonlar ile demir(III) iyonlarının varlığında muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbentlere adsorpsiyonu incelenmiştir. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ı, başlangıç lityum(I) derişimi, biyosorbent/adsorbent derişimi ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri kesikli karıştırmalı sistemde incelenmiş ve her bir biyosorbent/adsorbent türü için elde edilen lityum(I) adsorpsiyon kapasite ve verimlilikleri kıyaslanmıştır. Ayrıca her bir biyosorbent/adsorbent türü için adsorpsiyonun denge modellenmesi yapılarak model sabitleri bulunmuştur. Bunlara ilaveten, kuru maya hücrelerine ve en uygun koşullarda üretilen hibrit adsorbente adsorplanmış lityum(I) iyonlarının farklı yöntemlerle desorpsiyonu ve bu adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Son olarak, kuru maya hücrelerinin, aktif karbonların ve farklı koşullarda üretilen hücre-aktif karbon hibrit adsorbentlerinin yapısal analiz ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak, adsorbentlerin yüzey ve yapı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmaların ilk kısmında yaş ve kuru maya hücrelerine lityum(I) adsorpsiyonu incelenmiş ve biyosorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmasından dolayı hem yaş hem de kuru maya hücrelerine çeşitli ön işlemler uygulanarak (hücrelerin 80°C'deki sıcak suyla muamele edilmesi, otoklavlanması ve betain monohidrat ile muamele edilmesi) biyosorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılmasına çalışılmıştır. Ancak sonuçlar hücrelere uygulanan ön işlemlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerinde kayda değer bir değişime neden olmadığını göstermiştir. Bu durum sonucunda, çalışmalar yaş ve kuru maya hücrelerinin ticari aktif karbonla demir(III) varlığında hibrit adsorbent oluşturması üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu amaçla, hibrit adsorbent yapı eldesine ve adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine öncelikle muamele öncesi başlangıç pH'ının 7.5-10.5 aralığındaki etkisi araştırılmış ve pH 9.5'te adsorbentin en yüksek kapasiteyle lityum(I) adsorpladığı gözlenmiştir. Bu pH değerinde ikinci basamakta sabit aktif karbon ve demir(III) derişimlerinde kütlece kuru hücre/aktif karbon oranınının 1-7

aralığında değiştirilmesinin etkisi araştırılmış ve 2 g hücre/1 g aktif karbon oranında elde edilen hibrit adsorbentin en uygun lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Üçüncü basamakta sabit 2 g/L hücre derişiminde aktif karbon derişimi 0.5 ve 0.3 g/L değerlerinde ve demir(III) iyon derişimi ise 0.036-0.240 g/L aralığında değiştirilerek, 8.33-2.08 aralığında değişen aktif karbon/demir(III) oranının adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine etkileri araştırılmış ve 0.3 g aktif karbon/0.072 g demir(III) (aktif karbon/demir(III) oranı 4.16) oranında elde edilen hibrit adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L aktif karbon+0.072 g/L demir(III)'ten hibrit adsorbent üretiminde en uygun karıştırma hızı 85 rpm olarak belirlenmiştir. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun ve ön işlemlili maya hücrelerinin hibrit adsorbent üretiminde kullanımının lityum(I) adsorpsiyon kapasitesini arttırmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, en uygun hibrit adsorbent üretim koşulları, muamele öncesi başlangıç pH'ı 9.5'e ayarlanmış sulu ortamda, 2 g/L kuru hücre+0.3 g/L ticari aktif karbon+0.072 g/L demir(III) 85 rpm'de karıştırılması olarak belirlenmiştir ve lityum(I) adsorpsiyon çalışmalarında bu koşullarda üretilen adsorbent kullanılmıştır.

Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelendiğinde (Çizelge 6.1.), her üç adsorbent için de düşük pH'larda kapasitenin düşük olduğu, pH arttıkça kapasitenin arttığı ve en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine pH 10.0'da ulaşıldığı görülmektedir. Yaş ve kuru hücreler için düşük pH'larda negatif yüklü hücre yüzeyindeki aktif gruplar adsorpsiyon ortamındaki hidronyum iyonları ile çapraz bağ yaparak lityum(I) iyonları ile etkileşememekte; pH'ın artmasıyla birlikte hücre yüzeyindeki negatif yüklü ligand miktarındaki artışa bağlı olarak biyosorbentlerin katyon bağlama kapasitelerinin artmasıyla adsorplanan lityum(I) miktarı artmaktadır. Hibrit adsorbentte de benzer şekilde pH 6'da bile lityum(I) adsorpsiyonunun olmadığı, pH'ın artışıyla adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi arttığı gözlenmiştir. Bu durumun, düşük pH değerlerinde ortamdaki yüksek derişimdeki hidronyum iyonlarının adsorbentin aktif gruplarına bağlanmasının yanı sıra hibrit adsorbentin yapısının bozulmasıyla da alakalı olduğu düşünölmektedir. Literatürdeki pek çok çalışma da düşük pH değerlerinde artan hidronyum iyon derişiminin lityum(I) adsorpsiyonunu olumsuz etkilediğini ve yüksek pH değerlerinde yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığını

göstermektedir. Park vd. (2012) ve Zandevakili vd. (2014) atıksulardan ve tuzlu sulardan lityum kazanımının, Rani vd. (2010) ise mikrobiyal biyokütlelere metal adsorpsiyonunun alkali pH değerlerinde daha yüksek verimle gerçekleştiğini belirtmektedir [106-108]. Çizelge 6.1.'den hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu ve kapasitenin diğer biyosorbentlerle kıyaslandığında 2 katı kadar arttığı da gözlenmektedir.

Çizelge 6.1. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, C₀: 2.5 mg/L, X: 2-2.3 g/ L, KH: 100 rpm)

Kullanılan Biyosorbent/Adsorbent	Başlangıç pH'ı	q_m mg Li/g adsorbent	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Yaş Maya Hücreleri	3.0	0.01	2.1	1.1
	6.0	0.07	10.3	5.5
	8.0	0.08	12.0	6.6
	9.0	0.11	16.2	8.8
	10.0	0.12	17.9	9.5
Kuru Maya Hücreleri	3.0	0.02	2.5	1.3
	6.0	0.08	11.1	5.9
	8.0	0.10	13.8	7.9
	9.0	0.13	18.3	9.7
	10.0	0.14	20.6	11.0
Hibrit Adsorbent	6.0	0.01	1.3	0.8
	8.0	0.16	22.8	14.8
	9.0	0.23	32.8	20.0
	10.0	0.24	34.8	21.6
	11.0	0.19	27.6	17.5

Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonuna başlangıç lityum(I) derişiminin adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırıldığında metal iyonu derişimindeki 50 mg/L'ye kadar artışın, sürücü güç ΔC 'yi

arttırdığından dengede adsorplanan lityum(I) miktarını arttırdığı, adsorpsiyon verimini ise düşürdüğü saptanmıştır. Her bir adsorbent için farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri Çizelge 6.2.'de toplu olarak sunulmuştur. Çizelgeden en yüksek adsorpsiyon kapasite (1.70 mg/g) ve % giderim (% 23.1) değerlerinin hibrit adsorbentle elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 6.2. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2-2.3 g/L, KH: 100 rpm)

Kullanılan Biyosorbent/Adsorbent	Başlangıç Lityum(I) Derişimi	q_m mg Li/g adsorbent	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Yaş Maya Hücreleri	1	0.05	7.2	10.3
	2.5	0.12	17.9	9.5
	5	0.22	31.6	8.7
	10	0.42	60.9	8.0
	25	0.74	106.8	5.9
	50	1.06	152.9	4.2
Kuru Maya Hücreleri	1	0.06	8.7	12.5
	2.5	0.15	21.1	11.2
	5	0.25	36.1	9.9
	10	0.49	71.3	9.4
	25	0.90	129.2	7.1
	50	1.24	178.1	4.9
Hibrit Adsorbent	1	0.10	14.5	23.1
	2.5	0.24	34.6	21.9
	5	0.38	55.4	17.7
	10	0.71	102.7	16.0
	25	1.26	181.4	11.5
	50	1.70	245.3	7.7

Her bir adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi adsorbent derişiminin yaş ve kuru maya hücreleri için 1'den 10 g/L'ye, hibrit adsorbent için de 1.15'ten 5.75 g/L'ye artırılmasıyla araştırılmış ve elde edilen sonuçlar toplu olarak Çizelge 6.3.'te sunulmuştur. Tüm adsorbentler için adsorbent derişimi arttıkça lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerleri azalmış, % lityum(I) kazanım değerleri ise artmıştır. En yüksek kapasite ve kazanım değerleri hibrit adsorbentle bulunmuştur. Literatürdeki pek çok

çalışmada da, düşük hücre derişimlerinde lityum(I) iyonlarının adsorplanacağı aktif bölgelerin daha serbestken, yüksek hücre derişimlerinde hücrelerin topaklaşmasının lityum(I) iyonlarının ulaşabileceği aktif grupları perdelediğini ve hücre-metal etkileşimini zayıflattığını göstermektedir [101, 103, 109].

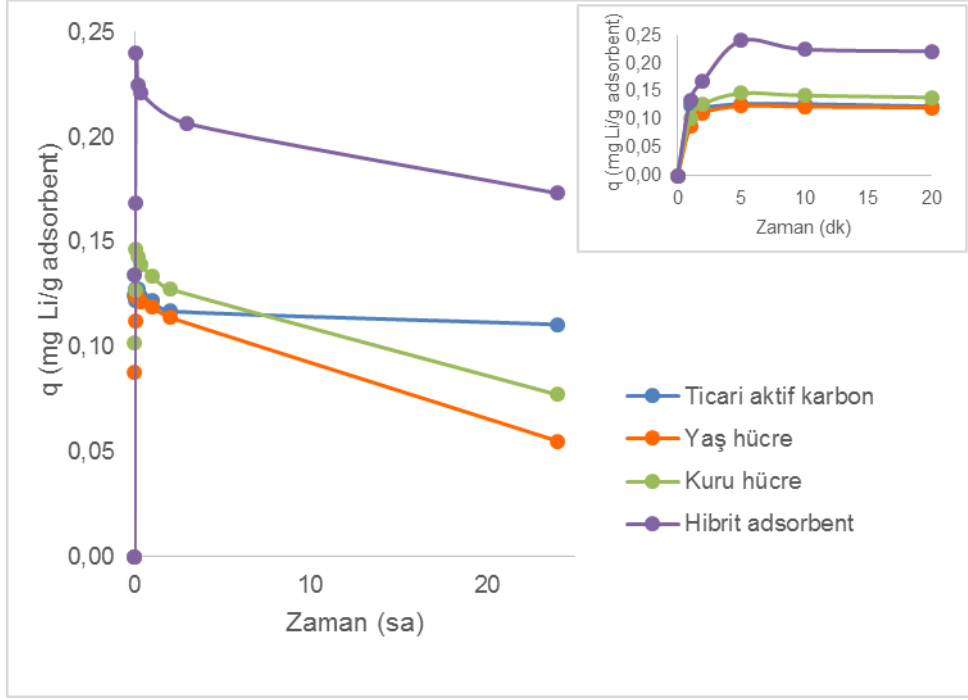
Çizelge 6.3. Yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda farklı biyosorbent/adsorbent derişimlerinde elde edilen en yüksek birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarları ve % kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, C₀: 2.5 mg/L KH: 100 rpm)

Kullanılan Biyosorbent/ Adsorbent	Biyosorbent/ Adsorbent Derişimi	q_m (mg Li/g adsorbent)	q_m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Yaş Maya Hücreleri	1	0.17	24.7	6.5
	2	0.12	17.2	9.6
	3	0.11	15.2	12.7
	5	0.10	14.8	20.5
	7	0.10	14.1	26.4
	10	0.08	11.7	31.3
Kuru Maya Hücreleri	1	0.19	27.2	7.3
	2	0.15	21.1	11.2
	3	0.13	18.1	15.3
	5	0.12	16.9	22.5
	7	0.11	16.3	30.5
	10	0.09	12.6	33.9
Hibrit Adsorbent	1.15	0.25	36.5	11.5
	2.30	0.24	34.7	22.0
	3.45	0.17	24.6	23.5
	4.60	0.14	20.6	25.8
	5.75	0.13	18.9	29.5

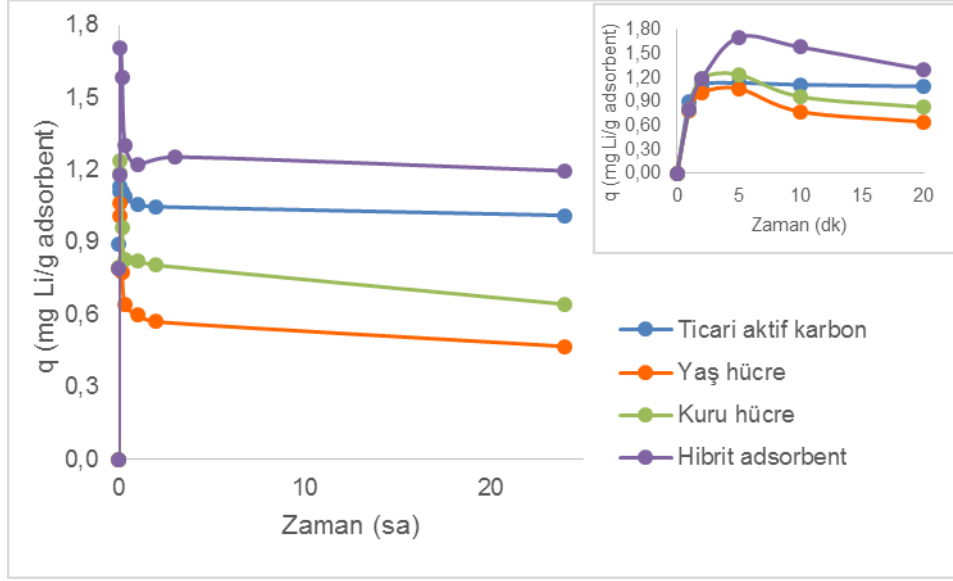
Karıştırma hızının yaş ve kuru maya hücreleri ile hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonuna etkisi 60-160 rpm aralığında araştırılmış ve karıştırma hızının

adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 2.5 ve 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 6.1. ve Şekil 6.2.'de verilmiştir. Her iki şekilden de tüm adsorbentlere lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği ve 5-10 dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin elde edildiği, ancak adsorpsiyon basamağının ardından adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorplanmaya başladığı görülmektedir. Tsuruta (2005) tarafından literatürde farklı türdeki mikrobiyal biyokütlelerle lityum(I) adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği mevcut tek çalışmada, tüm biyosorbentlerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ilk 5 dakikada ulaştığı bilgisi, tez çalışmasında elde edilen sonuçları doğrular niteliktedir [97]. Şekiller 6.1. ve 6.2.'den lityum(I) adsorpsiyonunda en yüksek hız ve kapasite değerlerinin hibrit adsorbentle elde edildiği, en düşük hız ve kapasite değerlerine ise yaş maya hücrelerinin sahip olduğu da görülmektedir. Tüm adsorbentlere elektrostatik etkileşimle gerçekleşen lityum(I) adsorpsiyonunda, hibrit yapının çok daha yüksek bir elektronegativiteye sahip olması ve daha farklı aktif bağlanma bölgeleri içermesi, bu adsorbentin daha yüksek hız ve kapasitede lityum(I) iyonlarını adsorplamasını sağlamıştır. Çizelge 6.4.'de tüm adsorbentler için 2.5 ve 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum(I) kazanım değerleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç lityum(I) derişiminin artmasıyla tüm adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri de önemli ölçüde artmıştır. Yine aynı şekillerden 24 saat sonunda yaş maya hücrelerinden, kuru maya hücrelerinden, aktif karbondan ve hibrit adsorbentten, adsorplanmış lityum(I) iyonlarının sırasıyla ortalama % 55, % 47, % 13 ve % 27'sinin; desorplandığı görülmektedir. Bu sonuçlar, lityum(I) iyonlarının aktif karbona çok daha kuvvetli bağlarla bağlandığını, hibrit adsorbente de yapıda yer alan aktif karbondan dolayı desorpsiyonun düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.1. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 2.5 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değışim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2-2.3 g/L, KH: 100 rpm)



Şekil 6.2. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde elde edilen birim kuru adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) miktarının zamanla değişim eğrileri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2-2.3 g/L, KH: 100 rpm)

Çizelge 6.4. Yaş ve kuru maya hücreleri, ticari aktif karbon ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda 2.5 ve 50 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi ve % lityum(I) kazanım değerleri (T: 25°C, pH: 10.0, X: 2-2.3 g/L, KH: 100 rpm)

Kullanılan Biyosorbent/Adsorbent	Başlangıç Lityum(I) Derişimi	q _m mg Li/g adsorbent	q _m (µmol Li/g adsorbent)	% Kazanım
Yaş Maya Hücreleri	2.5	0.12	17.9	9.5
Kuru Maya Hücreleri	2.5	0.15	21.1	11.2
Ticari Aktif Karbon	2.5	0.13	18.4	10.1
Hibrit Adsorbent	2.5	0.24	34.6	21.9
Yaş Maya Hücreleri	50	1.06	152.9	4.2
Kuru Maya Hücreleri	50	1.24	178.1	4.9
Ticari Aktif Karbon	50	1.13	162.9	4.5
Hibrit Adsorbent	50	1.70	245.3	7.7

Yaş ve kuru maya hücrelerine ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda dengede birim kuru adsorbent kütlesine adsorplanan lityum(I) miktarıyla (q_{den}) çözültide adsorplanmadan kalan lityum(I) (C_{den}) miktarı arasındaki dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli homojen adsorbent yüzeyine tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlayan bir model iken, Freundlich modelinin heterojen adsorbent yüzeyine çok tabakalı adsorpsiyonu ifade ettiği bilinmektedir. Deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak elde edilen model sabitleri Çizelge 6.5.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Langmuir modelinin her üç adsorbente de lityum(I) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı ve en yüksek Q° ve b değerlerine hibrit adsorbentle ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 6.5. Yaş ve kuru maya hücrelerine ve hibrit adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model sabitleri (T: 25°C, pH: 10.0, KH: 100 rpm)

Adsorbent	Langmuir				Freundlich			
	Q° (mg/g)	Q° (μ mol/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	K_F (μ mol/g (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
Yaş Maya Hücreleri	1.72	247.8	0.033	0.997	0.063	9.1	1.33	0.983
Kuru Maya Hücreleri	1.98	285.4	0.035	0.994	0.076	10.9	1.31	0.990
Hibrit Adsorbent	2.38	342.3	0.052	0.992	0.139	20.0	1.44	0.986

Kuru maya hücreleriyle ve hibrit adsorbentle gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri sonrasında adsorplanan lityum(I) iyonlarının desorpsiyonu ve adsorbentin ardarda tekrar kullanılabilirliği de araştırılmış ve her iki adsorbentin de lityum(I) adsorpsiyonunda yüksek verimlilikte ve birkaç kez kullanılabileceği gösterilmiştir.

Deneysel çalışmaların son kısmında lityum(I) adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan kuru maya hücrelerinin, ticari ve şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon taneciklerin ve maya hücreleri ve aktif karbonu birlikte içeren hibrit

adsorbent taneciklerin yapısal ve yüzey özellikleri optik mikroskop, SEM/EDS, BET yüzey alanı ve gözeneklilik, zeta potansiyel, sıfır yük noktası ve FTIR analizleriyle araştırılmıştır. Yapılan analizler kuru maya hücrelerinin en düşük yüzey alanı (2.87 m²/g) ve negativiteye (pH 10.0'da ortalama zeta potansiyel değeri -23.10 mV) sahip olduğunu göstermiştir. Bu yüzden maya hücrelerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu düşünülmektedir. Ticari aktif karbonun yüksek yüzey alanına (855.67 m²/g) ve maya hücrelerine kıyasla yüzeyinin daha negatif olmasına (pH 10.0'da ortalama zeta potansiyel değeri -41.30 mV) karşın bu adsorbentin de yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine ulaşamadığı görülmüştür. En uygun koşullarda kuru maya hücreleri ve aktif karbondan demir(III) varlığında üretilen hibrit adsorbentin yüzey alanı 9.94 m²/g olarak belirlenmesine karşın, yüzey negativitesi -58.90 gibi çok yüksek bir değere ulaştığından, kuru maya hücreleri ve aktif karbona göre her birinden 1.5-2 kat daha yüksek kapasitede lityum(I) iyonlarını adsorpladığı düşünülmektedir. Yapılan analizler ayrıca hibrit adsorbent üretimi sırasında maya hücrelerinin aktif karbonun gözeneklerine girip yerleştiğini, hibrit adsorbent yapısındaki hücre/aktif karbon oranı arttıkça elde edilen adsorbentin yüzey alanının ve gözenekliliğinin azaldığını göstermiştir. Üretilen hibrit adsorbent taneciklerin boyut aralığının maya hücreleri ve aktif karbon taneciklerinkinden daha büyük bulunmasının, hibrit adsorbentin kullanımında önemli bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 6.6.'da literatürde lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasiteleri tez kapsamında kullanılan biyosorbentlerin/hibrit adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerleriyle karşılaştırılmıştır. Çizelgeden MnO₂ ve iyon değiştirici reçine adsorbentlerinin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu, mikrobiyal biyokütlelerin ise oldukça düşük lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmektedir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ise üretilen hibrit adsorbentin mikrobiyal biyokütlelerden daha yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. MnO₂ ve iyon değiştirici reçine adsorbentlerin rejenerasyonunda bazı problemler olduğu literatürden bilinmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen hibrit adsorbent ise yapısal kararlılığını koruyarak lityum(I) iyonlarının yüksek verimle desorpsiyonunda tekrar tekrar kullanılabilmiştir.

Çizelge 6.6. Literatürde lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinin tez çalışmasında kullanılan adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasite değerleriyle karşılaştırılması

Referans	Adsorbent	Adsorpsiyon Koşulları	q _{den} (mg/g)
Zandevakili vd. [107]	MnO ₂ nanopartiküller	pH: 11 C _o : 118 mg/L X: 1 g/L KH: 300 rpm t: 120 sa	62.7
Lemaire [110]	Amberlite IR 120 Na	pH: 5 C _o : 1400 mg/L X: 20 g/L KH: 200 rpm t: 24 sa	14.00
Lemaire [110]	Moleküler elek 13X	pH: 11 C _o : 1400 mg/L X: 20 g/L KH: 200 rpm t: 24 sa	11.90
Lemaire [110]	Aluminosilicate MCM 41	pH: 5 C _o : 1400 mg/L X: 20 g/L KH: 200 rpm t: 24 sa	2.80
Song vd. [2]	Ca-aljinat tanecikler	pH: 7 C _o : 250 mg/L ve 25 mg/L X: 33 g/L t: 24 sa	0.75 (C _o : 250 mg/L) 0.08 (C _o : 25 mg/L)
Lemaire [110]	Aktif karbon	C _o : 1400 mg/L X: 20 g/L KH: 200 rpm	-

	Sigma Aldrich 37771 ve Sigma Aldrich 97876)	t: 24 sa	
Seron vd. [111]	Amonyakla muamele edilen aktif karbon (PICA)	pH: 7 C ₀ : 10 mg/L X: 10 g/L t: 20 sa	Kimyasal adsorpsiyon: 0.45 Elektrokimyasal adsorpsiyon: 0.95
Tsuruta [97]	<i>Arthrobacter nicotianae</i> (IAM 12342)	pH: 6 C ₀ : 10 mg/L X: 20 g/L t: 5 dk	0.87
Tsuruta [97]	<i>Saccharomyces uvarumia</i> (AHU 3978)	pH: 6 C ₀ : 10 mg/L X: 20 g/L t: 5 dk	0.11
Tez çalışması	Yaş <i>P. stipitis</i> (NRRL-Y-7124) maya hücreleri	pH: 10 C ₀ : 50 mg/L X: 2-2.3 g/L t: 5-10 dk	1.06
	Kuru <i>P. stipitis</i> (NRRL-Y-7124) maya hücreleri		1.24
	Hibrit adsorbent		1.70

Sulu ortamlardan lityum(I) iyonlarının geri kazanımının önemi göz önünde bulundurulduğunda, yapılan bu çalışma ile literatürde ilk defa olarak yaş ve kuru *P. stipitis* maya hücreleri lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda ve geri kazanımında kullanılmıştır. Ayrıca yine literatürde bir ilk olarak, bu maya türü aktif karbon ile birlikte kullanılarak bir en iyileme çalışmasıyla en uygun koşullarda bir hibrit adsorbent üretimi gerçekleştirilmiştir ve böylece biyolojik temelli bir hibrit adsorbentin lityum(I) iyonlarının geri kazanımında kullanımı araştırılmıştır.

50 mg/L başlangıç lityum(I) derişiminde 2 g/L kuru maya hücresi, 2 g/L aktif karbon ve 2.3 g/L hibrit adsorbent ile gerçekleştirilen lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen

kapasite değerleri sırasıyla 1.06, 1.24 ve 1.70 mg/g bulunmuştur. Bu sonuçlar daha az maya ve aktif karbon kullanılarak elde edilen hibrit adsorbentin çok daha yüksek kapasitede lityum(I) adsorpladığını göstermiştir. Tanecik boyutu daha büyük ve daha mukavemetli hibrit adsorbentlerin üretilmesi ve lityum(I) adsorpsiyonunda daha yüksek verimle kullanılması bu yöntemin ekonomik ve çevre dostu olması gibi avantajlara sahip olduğunu göstermektedir. Deneysel sonuçlar tüm adsorbentlerle lityum(I) adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiğini ve pH'a bağlı olarak da hızlı ve yüksek verimli bir desorpsiyonun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun çok kısa sürede tamamlanması ve adsorbentin rejenerasyonunun kolaylığı ve adsorbentin tekrar tekrar kullanılabilirliği endüstriyel işletim koşullarında önemli bir avantaj sağlayacaktır.

Daha ileriki çalışmalarda, en uygun lityum(I) kaynağı olarak görülen tuz göllerinden hibrit adsorbentlerle lityum(I) iyonlarının geri kazanımının araştırılması hedeflenmektedir. Ayrıca granüler aktif karbon kullanılarak daha büyük tanecik boyutunda hibrit adsorbentlerin üretimi ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda lityum(I) adsorpsiyonunda kullanımının araştırılması da planlanmaktadır. İlâveten, aktif çamur, kil gibi atıklar değerlendirilerek benzer yöntemlerle maliyeti düşük ve lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi yüksek çeşitli hibrit adsorbentler üretilerek lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] D.W. Jeppson, J.L. Ballif, W.W. Yuan, Chou, B.E., Lithium Literature Review: Lithium's Properties And Interactions, Hanford Engineering Development Laboratory, USA, **1978**.
- [2] Dongsu Song, S.-J.P., Hyun Woo Kang, Seung Bin Park, Jong-In Han, Recovery of Lithium(I), Strontium(II), and Lanthanum(III) Using Ca-Alginate Beads, *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, 2455–2464, **2013**.
- [3] Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghyoot, W., Tytgat, J., Vandeputte, K., Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 229-234, **2010**.
- [4] Kamienski, C., McDonald, D.P., Stark, M.W., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, **2004**.
- [5] Polat, B. D., Keleş, Ö., Lityum İyon Pil Teknolojisi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Teknik Yazı
- [6] Electric Vehicles: Turning Buzz into Reality, *European Automobile Manufacturers Association*, Brussels, Belgium, **2010**.
- [7] Peiro, L.T., Mendez, G.V., Ayres, R.U., Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 65, 986-996, **2013**.
- [8] Prodromou, K.P., Lithium adsorption on amorphous aluminum hydroxides and gibbsite, *Eurasian Journal of Soil Science (Ejss)*, 5, 13, **2016**.
- [9] Yaksic Beckdorf, A., Tilton, J.E., Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium, *Resources Policy*, 34, 18194, **2009**.
- [10] Gruber, P.W., Madina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., Global lithium availability, *Journal of Industrial Ecology*, 15, 760-775, **2011**.
- [11] Tahil, W., The Trouble with Lithium: Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand, *Meridian Int. Res, Martainville*, **2007**.
- [12] Anonim, http://www.meridian-intres.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf, (Nisan, **2017**).
- [13] Bukowsky, H., Uhlemann, E., Steinborn, D., The recovery of pure lithium chloride from “brines” containing higher contents of calcium chloride and magnesium chloride, *Hydrometallurgy*, 27, 317-325, **1991**.
- [14] An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, M.J., Lim, T., Tran, T., Recovery of lithium from Uyuni salar brine, *Hydrometallurgy*, 117-118, 64-70, **2012**.
- [15] Faith, W.L., Keyes, D.B., Clark, R.L., Industrial chemicals, Wiley, New York, **1950**.

- [16] Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) Derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 40, 2054-2058, **2001**.
- [17] Umeno, A., Miyai, Y., Takagi, N., Chitrakar, R., Sakane, K., Ooi, K., Preparation and Adsorptive Properties of Membrane-Type Adsorbents for Lithium Recovery from Seawater, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 41, 4281–4287, **2002**.
- [18] Shi, X., Zhou, D., Zhang, Z., Yu, L., Xu, H., Chen, B., Yang, X., Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application, *Hydrometallurgy*, 110, 99-106, **2011**.
- [19] Ryu, T., Shin, J., Ryu, J., Park, I., Hong, H., Kim, B.G., Chung, K.S., Preparation and Characterization of a Cylinder-Type Adsorbent for the Recovery of Lithium from Seawater, *Materials Transactions*, 54, 1029-1033, **2013**.
- [20] Kim, S., Lee, J., Kang, J.S., Jo, K., Kim, S., Sung, Y.E., Yoon, J., Lithium recovery from brine using a $\lambda\text{-MnO}_2$ /activated carbon hybrid supercapacitor system, *Chemosphere*, 125, 50-6, **2015**.
- [21] Pasta, M., Battistel, A., La Mantia, F., Batteries for lithium recovery from brines, *Energy and Environmental Science*, 5, 9487-9491 **2012**.
- [22] Yoshizuka, K., Kitajou, A., Holba, M., Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO_2 type adsorbent III - benchmark evaluation, *Ars Separatoria Acta*, 4, 78-85, **2006**.
- [23] Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Science of The Total Environment*, 116, 31-52, **1992**.
- [24] Adegoke, K.A., Bello, O.S., Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, *Water Resources and Industry*, 12, 8-24, **2015**.
- [25] Jaria, G., Silva, C.P., Ferreira, C.I.A., Otero, M., Calisto, V., Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy, *Journal of Environmental Management*, 188, 203-211, **2017**.
- [26] Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Hameed, B.H., Ok, Y.S., Omirou, M., A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater, *Journal of Molecular Liquids*, 240, 179-188, **2017**.
- [27] Cho, D.H., Kim, E.Y., Hung, Y.T., Heavy Metal Removal by Microbial Biosorbents. In *Environmental Bioengineering, Handbook of Environmental Engineering*, Humana Press, New Jersey, **2010**.
- [28] Anonim, http://www.eetcorp.com/heepm/RO_AppsE.pdf (Nisan, **2017**).
- [29] Oliveira, F.D., Soares, A.C., Freitas, O., Figueiredo, S.A., Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: Batch and column studies in mono, tri-

- component systems and with real effluent, *Global Nest Journal* 12, 206-214, **2010**.
- [30] Yun, C.H., Prasad, R., Guha, A.K., Sirkar, K.K., Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 1186-1195, **1993**.
- [31] Mo, K.B., Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals, *Journal of Membrane Science*, 21, 5-19, **1984**.
- [32] Prasad, M.N.V., Sajwan, K.S., Naidu, R., Trace Elements in the Environment: Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation, Taylor and Francis Group, New York, **2005**.
- [33] Aksu, Z., Biosorption of Heavy Metals by Microalgae in Batch and Continuous Systems in Wastewater Treatment with Algae, Landes Bioscience Publishers Germany, **1998**.
- [34] Aksu, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026, **2005**.
- [35] Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., State of the Art for the Biosorption Process—a Review, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416, **2013**.
- [36] Castro, L., Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J.A., Ballester, A., Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F. vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach, *Science of The Total Environment*, 598, 856-866, **2017**.
- [37] Zhao, Y., Liu, R., Zhao, J., Xu, L., Sibille, C., A fancy eco-compatible wastewater treatment system: Green Bio-sorption Reactor, *Bioresource Technology*, 234, 224-232, **2017**.
- [38] Kargı, F., Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü., Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, Türkiye, **1993**.
- [39] Macaskie, L.E., Bioaccumulation of heavy metals, and application to the remediation of acid mine drainage water containing uranium, *Research in Microbiology*, 148, 528-530, **1997**.
- [40] Goodyear, K.L., McNeill, S., Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: a review, *Science of The Total Environment*, 229, 1-19, **1999**.
- [41] Haritonidis, S., Malea, P., Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece, *Environmental Pollution*, 104, 365-372, **1999**.
- [42] Aksu, Z., Dönmez, G., The use of molasses in copper(II) containing wastewaters: effects on growth and copper(II) bioaccumulation properties of *Kluyveromyces marxianus*, *Process Biochemistry*, 36, 451-458, **2000**.

- [43] Mejáre, M., Bülow, L., Metal-binding proteins and peptides in bioremediation and phytoremediation of heavy metals, *Trends in Biotechnology*, 19, 67-73, **2001**.
- [44] Dönmez, G., Aksu, Z., Bioaccumulation of copper(ii) and nickel(ii) by the non-adapted and adapted growing *CANDIDA SP.*, *Water Research*, 35, 1425-1434, **2001**.
- [45] Walker, G.M., *Yeast Physiology and Biotechnology*, Wiley, England, **1998**.
- [46] Bajpai, A.K., Rajpoot, M., Adsorption Techniques-A Review, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 58, 844-860, **1999**.
- [47] Metcalf, L., Eddy, H.P., *Wastewater Engineering*, Mc Graw Hill, New York, **1991**.
- [48] Largitte, L., Pasquier, R., A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504, **2016**.
- [49] Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21, 695-702, **2001**.
- [50] Iskandar, N.L., Zainudin, N.A.I.M., Tan, S.G., Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 824-830, **2011**.
- [51] Kariuki, Z., Kiptoo, J., Onyancha, D., Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass 'Lepiota hystrix', *South African Journal of Chemical Engineering*, 23, 62-70, **2017**.
- [52] Nilanjana Das, R.V., Karthika, P., Biosorption of heavy metal (an overview), *Biosorption of heavy metal (an overview)*, 7, 159-169, **2008**.
- [53] Ratnasri, P.V., Hemalatha, K.P.J., Studies on Biosorption of Different Metals by Isolates of *Aspergillus* Species, *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 10, 5, 1-5.
- [54] Atkinson, B.W., Bux, F., Kasan, H.C., Bioremediation of metal-contaminated industrial effluents using waste sludges, *Water Science and Technology*, 34, 9-15, **1996**.
- [55] Mittal, A.K., Gupta, S.K., Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: Batch studies, *Water Science and Technology*, 34, 81-87, **1996**.
- [56] Dhankhar, R., Hooda, A., Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, *Environmental Technology*, 32, 467-491, **2011**.
- [57] Bogacka, E.K., Studies on Surface Properties of Yeast Cells during heavy metal biosorption, 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 19-23 September, Gdańsk, Poland, **2010**

- [58] Bzducha-Wróbe A., Błażejczak, S., Tkacz, K., Cell wall structure of selected yeast species as a factor of magnesium binding ability, *European Food Research and Technology*, 235, 355-366, **2012**.
- [59] Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266-291, **2008**.
- [60] Wilhelmi, B.S., Duncan, J.R., Metal recovery from *Saccharomyces cerevisiae* biosorption columns, *Biotechnol Lett*, 17, 1007-1012, **1995**.
- [61] Fomina, M., Gadd, G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3-14, **2014**.
- [62] Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M., The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102, **2010**.
- [63] Li, P.S., Tao, H.C., Cell surface engineering of microorganisms towards adsorption of heavy metals, *Critical Reviews in Microbiology*, 41, 140-149, **2015**.
- [64] Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., State of the art for the biosorption process--a review, *Appl Biochem Biotechnol*, 170, 1389-416, **2013**.
- [65] Gadd, G.M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 13-28, **2009**.
- [66] Safarik, I., Horska, K., Safarikova, M., *Magnetically Responsive Biocomposites for Inorganic and Organic Xenobiotics Removal*, Microbial Biosorption of Metals, *Magnetically Responsive Biocomposites for Inorganic and Organic Xenobiotics Removal*, (eds: Kotrba, P., Mackova, M., and Macek, T.) Springer Netherlands, Dordrecht, 301-320, **2011**.
- [67] Baykal, E.D., *Hidrotermal ve Mikroalga Enerjiyle Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi* Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2003**.
- [68] Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948, **2008**.
- [69] Gohari, M., Hosseini, S.N., Sharifnia, S., Khatami, M., Enhancement of metal ion adsorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae*'s cells by using disruption method, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 637-645, **2013**.
- [70] Aksu, Z., Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzende Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1988**.
- [71] Pekin, B., *Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji), İkinci Kitap*, Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayını, İzmir, Türkiye, **1983**.

- [72] Öztürk, İ., Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, Türkiye, **1999**.
- [73] Aguilar-Uscanga, B., François, J.M., A study of the yeast cell wall composition and structure in response to growth conditions and mode of cultivation, *Lett Appl Microbiol*, 37, 268–274, **2003**.
- [74] Nguyen, T.H., Fleet, G.H., Rogers, P.L., Composition of the cell walls of several yeast species, *Appl Microbiol Biotechnol*, 50, 206-212., **1998**.
- [75] Lipke, P.N., Ovalle, R., Cell Wall Architecture in Yeast: New Structure and New Challenges, *Journal of Bacteriology*, 180, 15, 3735-3740, **1998**.
- [76] Lawrence K. Wang, J.H.T., Stephen Tiong Lee Tay, Yung-Tse Hung, Environmental Bioengineering, Humana Press, New York, USA, **2010**.
- [77] Muter, O., Lubinya, I., Millers, D., Grigorjeva, L., Ventinya, E., Rapoport, A., Cr(VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals, *Process Biochemistry*, 38, 1, 123-131, **2002**.
- [78] Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 652-660, **2009**.
- [79] Toivola, A., Yarrow, D., van den Bosch, E., van Dijken, J.P., Scheffers, WA., Alcoholic fermentation of D-Xylose by yeasts, *Appl Environ Bicrobiol*, 47, 1221-1223, **1984**.
- [80] Parekh, S., Wayman, M., Fermentation of cellobiose and wood sugars to ethanol by *Candida shehatae* and *Pichia stipitis*, *Biotechnol Lett*, 8, 597-600, **1986**.
- [81] Jeffries, T., Grigoriev, IV., Grimwood, J., Laplaza, J.M., Aertz, A., Salamov, A., Schmutz, J., Lindquist, E., Dehal, P., Shapiro, H., Jin, Y-S., Passoth, V., Richardson, PM., Genome sequence of the lignocellulose-bioconverting and xylose-fermenting yeast *Pichia stipitis*, *Nat Biotechnol*, 25, 319-326, **2007**.
- [82] Slininger, P.J., Gorsich, S.W., Liu, Z., Culture nutrition and physiology impact the inhibitor tolerance of the yeast *Pichia stipitis* NRRL Y-7124, *Appl. Microbial Cell Physiol.*, 72, 1285-1296, **2009**.
- [83] Agbogbo, F.K. Coward-Kelly, G., Cellulosic ethanol production using the naturally occurring xylose-fermenting yeast, *Pichia stipitis*, *Biotechnol Lett*, 30, **2008**.
- [84] du Preez J.C., Bosch, M., Prior, B.A., Xylose fermentation by *Candida shehatae* and *Pichia stipitis*: effects of pH, temperature and substrate concentration, *Enzyme Microb Technol*, 8, 360-364, **1986**.
- [85] Yilmazer, P., Saracoglu, N., Bioaccumulation and biosorption of copper(II) and chromium(III) from aqueous solutions by *Pichia stipitis* yeast, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 604-610, **2009**.

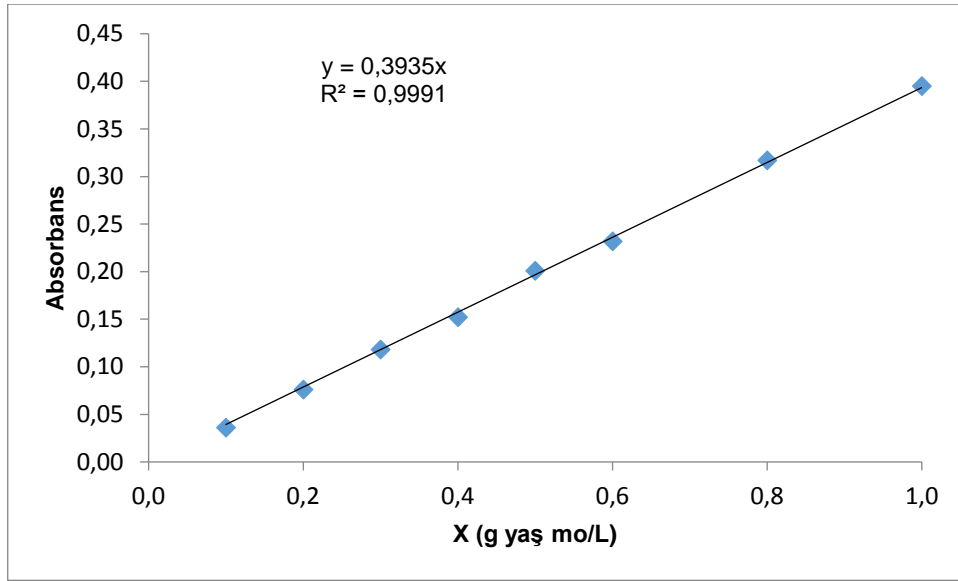
- [86] Salama, A., New sustainable hybrid material as adsorbent for dye removal from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 348-353, **2017**.
- [87] Zhang, X., Wang, J., Chen, S., Bao, Z., Xing, H., Zhang, Z., Su, B., Yang, Q., Yang, Y., Ren, Q., A spherical N-methyl-d-glucamine-based hybrid adsorbent for highly efficient adsorption of boric acid from water, *Separation and Purification Technology*, 172, 43-50, **2017**.
- [88] Zubair, M., Daud, M., McKay, G., Shehzad, F., Al-Harhi, M.A., Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation, *Applied Clay Science*, 143, 279-292, **2017**.
- [89] Wang, W., Tian, G., Zhang, Z., Wang, A., From naturally low-grade palygorskite to hybrid silicate adsorbent for efficient capture of Cu(II) ions, *Applied Clay Science*, 132–133, 438-448, **2016**.
- [90] Xu, M., Liu, J., Hu, K., Xu, C., Fang, Y., Nickel(II) removal from water using silica-based hybrid adsorbents: Fabrication and adsorption kinetics, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 1353-1359, **2016**.
- [91] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C., Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76, 1209-1215, **2001**.
- [92] Bayramoğlu, G., Yakup Arıca, M., Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 100, 186-193, **2009**.
- [93] Iqbal, M., Saeed, A., Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, *Process Biochemistry*, 42, 148-157, **2007**.
- [94] Kim, C.S., *Development of Hybrid Porous Heavy Metal Adsorbents by Modification of Palm Shell Activated Carbon*, Tunku Abdul Rahman University, **2013**.
- [95] Mayyada M.H., El-Sayed, H.A.H., Sorour, M.H., Polymeric Ion Exchangers for the Recovery of Ions from Brine and Seawater, *Chemical Engineering & Process Techniques*, 2, 1020, **2014**.
- [96] L. Crocker, Lien, R.H., *Lithium and Its Recovery From Low-Grade Nevada Clays*, Bureau of Mines, USA.
- [97] Tsuruta, T., Removal and recovery of lithium using various microorganisms, *J Biosci Bioeng*, 100, 562-6, **2005**.
- [98] Chen, H., Zhao, J., Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite, *Adsorption*, 15, 381-389, **2009**.
- [99] Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y., Zenasni, M.A. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin:

- Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4, 482-491, **2013**.
- [100] Sezer, K., *Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Atıksulardaki 2,4-D ve Metribuzin Pestisitlerinin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [101] Rani, J., Hemambika, M.B., Hemapriya, J., Rajeshkannan, V., Comparative assessment of heavy metal removal by immobilized and dead bacterial cells, *Global Journal of Environmental Research*, 4, 1, 23-30, **2010**.
- [102] Mishra, B., Boyanov, M., Bunker, B.A., Kelly, S.D., Kemner, K.M., Fein, J.B., High- and low-affinity binding sites for Cd on the bacterial cell walls of *Bacillus subtilis* and *Shewanella oneidensis*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4219-4233, **2010**.
- [103] Narsi R. B., Garima, A.P., Biosorption of copper from aqueous solution using algal biomass, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 813-816, **2004**.
- [104] Ratnasri, P.V., Hemalatha, K.P.J., Studies on Biosorption of Different Metals by Isolates of *Aspergillus* Species, *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 10, 1-5, **2015**.
- [105] Abulencia, J.P., O'Brien, S., Gallardo, S., Narvin Tanala, F., A Sustainable Water Purification Solution for Rural Communities, *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, **2012**.
- [106] Jeongeon P., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K. Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water by Sequential Adsorption Process with MnO₂ and TiO₂, *Ion Exchange Letters*, 5, 1-5, **2012**.
- [107] Zandevakili, S., Ranjbar, M., Ehteshamzadeh, M., Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO₂ ion sieve, *Hydrometallurgy*, 149, 148-152, **2014**.
- [108] Rani, J., M., Hemambika, B., Hemapriya, J., Rajeshkannan, V., Comparative assessment of heavy metal removal by immobilized and dead bacterial cells: A biosorption approach, *Global Journal of Environmental Research*, 4, 23-30, **2010**.
- [109] Pons, M.P., Fusté, M.C., Uranium uptake by immobilized cells of *Pseudomonas* strain EPS 5028, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39, 661-665, **1993**.
- [110] Lemaire, J., Svecova, L., Lagallarde, F., Laucournet, R., Thivel, P.-X., Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption, *Hydrometallurgy*, 143, 1-11, **2014**.
- [111] Seron, A., Benaddi, H., Beguin, F., Frackowiak, E., Bretelle, J.L., Thiry, M.C., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons, *Carbon*, 34, 481-487, **1996**.

EKLER

EK 1. Mikroorganizma Derişimi Tayini

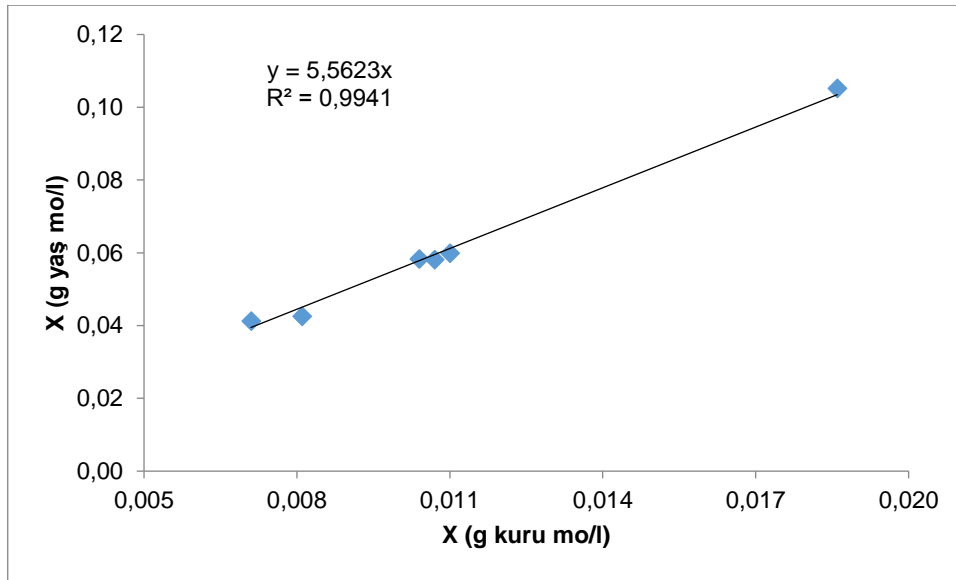
Mikroorganizma derişiminin absorbansla değişimini gösteren çalışma doğrusunu elde edebilmek için 1 g/l'ye kadar farklı derişimlerde yaş mikroorganizma hücrelerini içeren çözelti hazırlanmış ve UV spektrofotometrede *P. stipitis* için en uygun dalga boyu olan 600 nm'de çözeltilerin absorbans değerleri ölçölmüştür. Mikroorganizmanın alışma doğrusu şekil E.1'te verilmiştir.



şekil E.1. *P. stipitis* maya hücreleri için yaş mikroorganizma çalışma doğrusu

EK 2. Mikroorganizma Yaş-Kuru Ağırlık Tayini

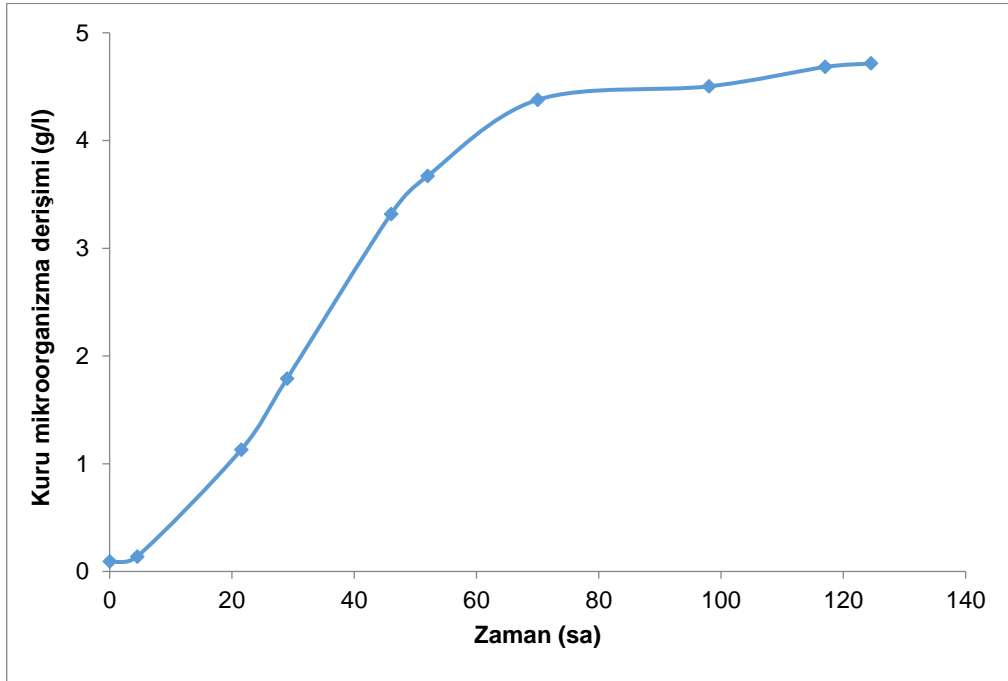
Çalışmada mikroorganizma derişimleri kuru mikroorganizma ağırlığı esas alınarak tanımlandığı için, mikroorganizmanın yaş ve kuru ağırlığı arasındaki ilişkinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, 25°C sıcaklıkta ve 100 rpm çalkalama hızında 3 gün bekletilmiş hücreler büyüme ortamlarından santrifüjlenerek ayrılmış ve distile suyla yıkanmıştır. Daha önceden tartılıp numaralandırılmış olan alüminyum folyoların üzerine farklı miktarlarda mikroorganizma konulup tartılarak yaş mikroorganizma brüt ağırlıkları elde edilmiştir. 80°C'de etüve konulan folyoların ağırlıkları belirli aralıklarla ölçülmüş ve ağırlıklarının sabitlendiği değerler kuru mikroorganizma brüt ağırlıkları olarak kaydedilmiştir. Elde edilen brüt ağırlıklardan, alüminyum folyoların ağırlıklarının çıkarılmasıyla elde edilen net yaş ve kuru mikroorganizma ağırlıklarının doğrusal değişimi Şekil E.2.'de verilmiştir.



Şekil E.2. *P. stipitis* maya hücreleri için yaş ağırlık-kuru ağırlık çalışma doğrusu

EK 3. *P. stipitis*'in Büyüme Eğrisi

30°C'da, 100 rpm karıştırma hızında pH'ı 5.5'e ayarlanmış 10 g/l ksiloz, 3 g/l maya özütü, 3 g/l malt özütü ve 5 g/l pepton içeren besin ortamına, %10 (v/v) aşılama yapılmış ve bu ortamda *P. stipitis*'in büyüme eğrisini elde etmek için fermantasyon ortamından zamanla alınan örneklerdeki yaş maya derişimi g/l cinsinden spektrofotometrik olarak 600 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. Daha sonra yaş-kuru ağırlık mikroorganizma çalışma doğrusundan yararlanarak kuru mikroorganizma derişimine geçilmiştir. *P. stipitis* derişiminin zamanla değişimini gösteren büyüme eğrisi Şekil E.3'te sunulmuştur.



Şekil E.3. *P. stipitis* mayasının büyüme eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Hande GÜNAN YÜCEL

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Evli

E-posta : hgunan@hacettepe.edu.tr

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Beytepe Kampüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA

Eğitim

Lisans : 2004-2008 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Yüksek Lisans : 2008-2011 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Doktora: : 2011-2017 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, iyi derecede

İş Deneyimi

2008-2017, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

Deneyim Alanları

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon uygulamaları

Adsorbent ve biyosorbent üretimi ve karakterizasyonu

Fermantasyon uygulamaları

Biyoenerji

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

“Maya Hücrelerinin Lityum(I) İyonu ile Etkileşiminin İncelenmesi ve Hücre Yüzey Modifikasyonunun Lityum(I) Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi”, *Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, FHD-2016-11733*, Proje bütçesi: 21974 TL.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

GÜNNAN YÜCEL, H., Z. Aksu “*Pichia stipitis* Hücreleri ile Lityum İyonu Geri Kazanımının İncelenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, 23- 26 Ağustos 2016.

GÜNNAN YÜCEL, H., Z. Aksu, “Effect of Surface Modification of *Pichia stipitis* Cells on Lithium Ion Recovery”. 17th European Congress on Biotechnology (ECB2016), Krakow, Poland, 3-6 July 2016, *New Biotechnology*, 2016, 33, S113.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:13/06/2017

Tez Başlığı / Konusu: Lityum(I) Adsorpsiyonu için *Pichia stipitis* Mayası ile Yeni Bir Hibrit Adsorbent Geliştirilmesi

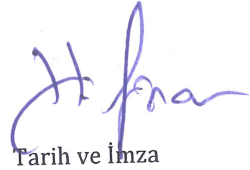
Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 136 sayfalık kısmına ilişkin, 12/06/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.



Tarih ve İmza

13.06.2017

Adı Soyadı: Hande Günan Yücel
Öğrenci No: N10243391
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Doktora
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.



Prof. Dr. Zümriye Aksu
(Unvan, Ad Soyad, İmza)