



Sulu Çözeltilerden Cr(VI)'nın Biyosorpsiyonunda *Pleurotus ostreatus*'un Biyokütle Olarak Kullanımının Araştırılması

Aslı Göçenoğlu Sarıkaya^{1*}

¹ Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-7161-7003)

(İlk Geliş Tarihi 6 Aralık 2019 ve Kabul Tarihi 31 Aralık 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.656319)

ATIF/REFERENCE: Sarıkaya, A. G. (2019). Sulu Çözeltilerden Cr(VI)'nın Biyosorpsiyonunda *Pleurotus ostreatus*'un Biyokütle Olarak Kullanımının Araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 1173-1183.

Öz

Bu çalışmada yenilebilir bir mantar türü olan *Pleurotus ostreatus*'un, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonu için biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Öncelikle *P. ostreatus*'un kütük üzerinde kültivasyonu gerçekleştirilmiş, uygun olgunluğa eriştikten sonra hasat edilmiştir. Daha sonra uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi için biyosorpsiyona pH, sıcaklık, süre ve iyon derişiminin etkisi incelenmiştir. Biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi bazı fizikokimyasal parametreler incelenerek, biyosorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyduğu rapor edilmiştir. Son olarak biyosorpsiyon mekanizması için termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Pleurotus ostreatus*, Biyosorpsiyon, Cr(VI).

Investigation the Usage of *Pleurotus ostreatus* Biomass in Cr(VI) Biosorption from Aqueous Solutions

Abstract

In this work, an edible mushroom *Pleurotus ostreatus* was used as a biosorbent for biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions. First of all, cultivation of *P. ostreatus* was achieved and harvested after reaching optimum maturity. Then to determine the optimum conditions pH, temperature, contact time and initial ion concentration were investigated. To clarify the biosorption process some physicochemical parameters were examined and reported as biosorption process was fitted Freundlich isotherm model. In addition, the thermodynamic parameters were determined to explain biosorption mechanism.

Keywords: *Pleurotus ostreatus*, Biosorption, Cr(VI).

1. Giriş

Jeokimyasal bir element olan kromun birçok oksidasyon derecesi vardır. Doğada en yaygın ve en kararlı formu trivalent [Cr(III)] ve heksavalent [Cr(VI)] formlarıdır. Nötr pH ya da alkali koşullarda CrO_4^{2-} şeklinde bulunan Cr(VI)'nın, canlı organizmalar için Cr(III)'e göre 100 kat daha toksik ve 1000 kat daha mutajenik olduğu bilinmektedir (Chojnacka, 2010; Fernandez ve ark., 2010).

* Sorumlu Yazar: Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye, ORCID: 0000-0002-7161-7003, agocenoğlu@uludag.edu.tr

Elektro-kaplama, deri, maden, otomotiv gibi birçok fabrikanın atık sularına karışan Cr(VI)'nın Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) ve Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) yüzey ve içme sularında izin verdiği üst limit değeri 0.05 mg L^{-1} 'dir (Tekerlekopoulou ve ark., 2013; Fernandez, 2018). Bu nedenle Cr(VI)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme (Xie ve ark., 2017), membran prosesi (Kumbasar, 2008), elektrodiyaliz (Sivakumar ve ark., 2014), fotokatalitik yıkım (Lu ve ark., 2017), iyon değişimi (Li ve ark., 2017) ve adsorpsiyon (Lin ve ark., 2018; Sethy ve Sahoo, 2019) gibi birçok farklı yöntemin kullanılabilirliği rapor edilmiştir. Uygulanabilirliğinin kolay ve ucuz olması, yüksek verimlilikte sonuç alınması ve endüstriyel uygulamalarda ikincil kirleticilerin ortaya çıkmaması gibi avantajlar sağlaması nedeniyle adsorpsiyon yöntemi diğer giderim yöntemlerine göre daha fazla tercih edilmektedir (Zhou ve ark., 2016).

Atık sulardan ağır metallerin biyosorpsiyonu fizikokimyasal yöntemlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon yönteminde talaş (Semerjian, 2018), ceviz/fındık kabuğu (Miyah ve ark., 2018), meyve çekirdeği (Altun, 2019), deniz yosunu (Yacou ve ark., 2018), mikroalg (Indhumathi ve ark., 2014), farklı bitkiler (Romero-Gonzalez ve ark., 2005; Gogoi ve ark., 2018; Gan ve ark., 2018), maya (De Rossi ve ark., 2018), bakteri (Bharagava ve Mishra, 2018) ve mantar (Xu ve ark., 2018; Lotlikar ve ark., 2018) gibi birçok farklı biyomateryal kullanılmaktadır. Canlı (aktif biyosorpsiyon) ve cansız (pasif biyosorpsiyon) mikroorganizmaların kullanıldığı iki farklı biyosorpsiyon çeşidi mevcuttur. Canlı hücrelerin besi yeri ihtiyacı, kolaylıkla kontamine olmaları, rejenerasyonunun olmaması, fazla miktarda ağır metale maruz kalarak ölmeleri gibi bazı dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle biyosorpsiyon işleminde ölü hücrelerden elde edilen biyokütlelerin kullanımı daha yaygındır (Fernandez ve ark., 2018).

Halk arasında istiridye ya da kayın mantarı olarak da bilinen *Pleurotus ostreatus*, *Agaricus bisporus*'tan sonra Dünya'da en çok yetiştirilen ikinci yenilebilir mantar türüdür. Üretimünün ekonomik olmasının yanı sıra, medikal özelliklere de sahip olan *P. ostreatus*, diğer mantar türleri ile kıyaslandığında oldukça kısa sürede büyür. Kültivasyonu için gerekli substratların diğer mantarlarda olduğu gibi steril edilmesi zorunlu değildir, yalnızca pastörize edilerek de kültürasyon koşulları sağlanabilir. Bu da işlemin daha ucuz olmasını sağlar (Sanchez, 2009). Hücre duvarlarının kimyasal bileşimine bakıldığında, kitin asetamid, polisakkaritlerde bulunan hidroksil grupları, amino asitler, nükleik asitte bulunan fosfat grupları, aminler, amidler ve proteinlerde yer alan karboksil gruplarının bulunması nedeniyle metallerin bağlanması oldukça kolaydır (Arbanah ve ark., 2013). Bu nedenle biyosorbent olarak kullanım alanı bulmaktadır (Da Rocha Ferreira, 2019).

Bu çalışmanın amacı, *P. ostreatus* biyokütlesinin biyosorbent olarak kullanım alanının araştırılmasıdır. Bu amaçla biyosorbentin karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. pH, metal derişimi, sıcaklık, süre, biyosorbent miktarı, biyosorbentin rejenerasyonu ve tekrar kullanımı optimize edilmiştir. Ayrıca biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi için bazı fizikokimyasal parametreler de incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Biyokütlenin hazırlanması ve karakterizasyonu

Biyosorbent olarak kullanılan *P. ostreatus*'un kültürasyonu kütük üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kütüklere misel ekimi gerçekleştirildikten sonra, misel gelişimi tamamlanana kadar karanlık ortamda $20-24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 ay inkübe edilmiştir. Belli bir olgunluğa erişen *P. ostreatus* mantarı, biyosorpsiyon işlemi için hasat edilmiştir. *P. ostreatus* 3 kere destile su ile yıkandıktan sonra 323 K 'de kurutulmuştur. Homojenizatörle $70-120 \text{ }\mu\text{m}$ aralığında parçalara ayrıldıktan biyokütle, cam kavanozda muhafaza edilmiştir.

Biyokütlenin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum BX FTIR System), yüzey morfolojisinin aydınlatılabilmesi için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır (ZEISS EVO 40).

2.2. Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu

Cr(VI)'nin stok çözeltisi (1000 mg L^{-1}) susuz potasyum dikromatın destile suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Biyosorpsiyon çalışmaları için stok çözelti $10-500 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde destile su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Kesikli biyosorpsiyon çalışmaları için 50 mL 'lik erlenlere 25 mL bilinen derişimdeki Cr(VI) çözeltilerine 0.05 g *P. ostreatus* biyokütlesi konulmuştur. Biyosorpsiyona pH etkisinin araştırılması için, $2.0-6.0$ pH aralığında çalışılmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Biyosorpsiyona sıcaklığın etkisini belirlemek için sırasıyla 277 K , 298 K ve 318 K 'de biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Biyokütle çözelti ortamından santrifüj (5000 rpm , 10 dakika) yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra, biyosorpsiyon sonunda ortamdaki Cr(VI) iyon derişiminin belirlenebilmesi için asidik ortamda 1,5-difenilkarbazid yöntemi kullanılarak UV spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrometre) ile 540 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır.

Çözeltide bulunan Cr(VI)'nin biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) Eşitlik 1'de verilmiştir:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Denklemden C_0 değeri başlangıç Cr(VI) iyonu derişimini (mg L^{-1}), C_e değeri denge halindeki Cr(VI) iyonu derişimini, V çözeltilerin toplam hacmini (mL), m ise kullanılan biyokütle miktarını (g) vermektedir.

2.3. İzoterm modelinin belirlenmesi

Biyokütle yüzeyinde gerçekleşen biyosorpsiyon olayı, Langmuir, Freundlich, Sips (Langmuir-Freundlich) izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 2'de gösterilmiştir (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (2)$$

q_e denge anında biyokütle üzerinde adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarını (mg g^{-1}), C_e dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) iyon derişimini (mg L^{-1}), Q_L maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), K_L adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir. Deneysel sonuçlar C_e 'ye karşı çizilen C_e/q_e grafiği ile Eşitlik 2'deki denklemden yararlanılarak Q_L ve K_L değerleri hesaplanmıştır (El-Halwany, 2010).

Freundlich izoterm modeli Eşitlik 3'te verilmiştir (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

K_F adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), n Freundlich izoterm sabitini göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin birlikte kullanılmasıyla geliştirilen Sips izoterm modeli (Foo ve Hameed, 2010) Eşitlik 4'te verilmiştir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_S} \left(\frac{1}{C_e}\right)^{1/n} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (4)$$

K_S Sips izoterm modeli sabitini (L mg^{-1}), n Sips modeli sabitini (mg), Q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) vermektedir.

2.4. Cr(VI) iyonunun desorpsiyonu

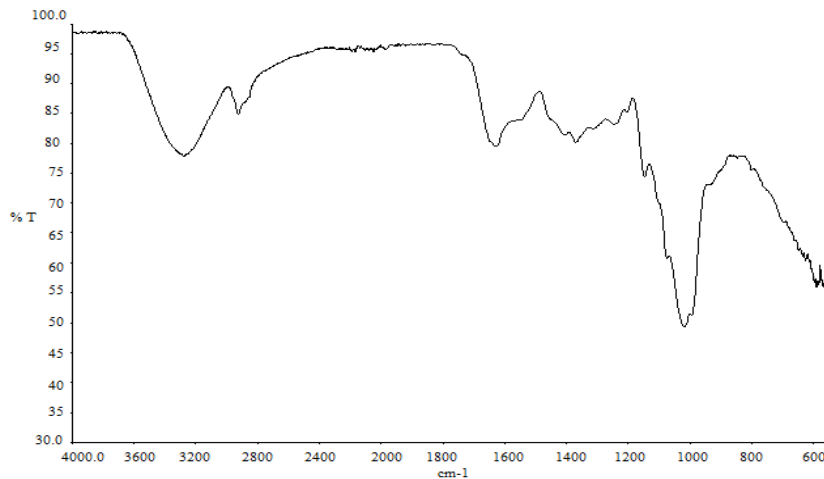
Desorpsiyon çalışmaları için desorpsiyon ajanı olarak 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Cr(VI) iyonu adsorbe olmuş biyoküteller çalkalamalı inkübatöre konularak 24 saat boyunca 298 K'de 150 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

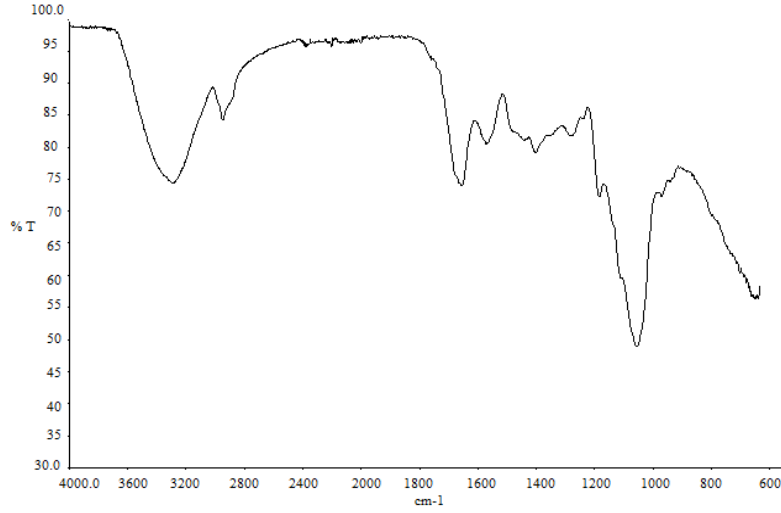
3.1. Biyokütlenin hazırlanması ve karakterizasyonu

P. ostreatus misellerinin (HK-35) kültivasyonu kütükte gerçekleştirilmiştir. Kütüklere 40 cm uzunluğunda, 22 mm genişliğinde belli aralıklardaki deliklere misellerin ekimi yapılmıştır. Kütükler karanlık ortamda, ışık geçirmeyen kalın siyah torbaların içerisinde yaklaşık 20-24 °C sıcaklıkta 2 ay inkübasyona bırakılmış ve misel gelişim süresi takip edilmiştir. Misel gelişim dönemi tamamlandıktan sonra, mantarların büyümesi yaklaşık 5-7 gün sürmüştür. Uygun hasat büyüklüğüne ulaşan mantarlar toplandıktan sonra uygun işlemlerden geçirilerek biyokütle olarak kullanılmak üzere saklanmıştır.

Biyokütlenin biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında FTIR spektrumu alınarak, Cr(VI) biyosorpsiyonu için etkili olan fonksiyonel gruplar aydınlatılmıştır. Şekil 1'de biyokütleye ait FTIR spektrumları verilmiştir. Elde edilen verilere göre 1625 cm^{-1} 'de görülen pik biyosorpsiyon sonucu 1630 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu da serbest karboksil gruplarının karboksilata dönüştüğünü göstermektedir (Chen ve ark., 2008). $3277\text{-}3280 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan bantlar bağlanmış -OH ve -NH gruplarını (Bayramoğlu ve Arıca, 2008), 2922 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise C-H gerilmesini temsil etmektedir. 1546 cm^{-1} 'de görülen pik N-H deformasyonunu, 1370 cm^{-1} , 1147 cm^{-1} ve 1018 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla -COO gerilmesi, karboksilik asit, -C-O- ve -C-N- gruplarını göstermektedir. (Akar ve ark., 2009; Fereidouni ve ark., 2009; Bhanoori ve Venkateswerlu, 2010; Sugashini ve Begum, 2013). Elde edilen sonuçlara göre, karboksil, hidroksil ve amin gibi fonksiyonel grupların varlığı, membran bileşenlerinin ve mikrobiyal hücre duvarının metal biyosorpsiyonunda önemli bir rol aldığıın kanıtıdır (Malkoç ve ark., 2006; Ertugay ve Bayhan, 2008; Joo ve ark., 2010).



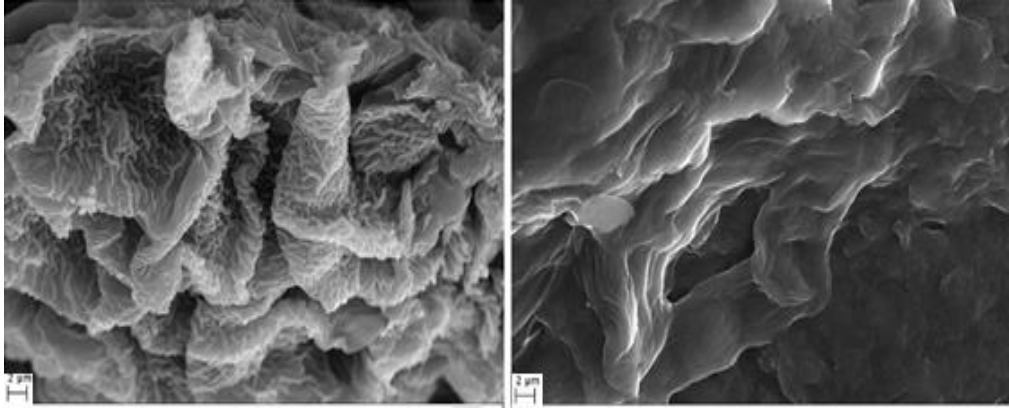
(a)



(b)

Şekil 1. *P. ostreatus* biyokütlesinin Cr(VI) biyosorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR spektrumları

Yüzey morfolojisinin aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyondan önce ve sonra biyokütlenin SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yüzey alanı oldukça geniştir, bu da bağlanmanın daha kolay olabileceğinin bir kanıtıdır. Şekil 2’de görüldüğü gibi biyosorpsiyon öncesi daha pürüzlü olan yüzey, biyosorpsiyondan sonra yüzeye metal iyonlarının bağlanmasıyla daha homojen ve pürüzsüz bir hale gelmiştir (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019; Noormohamadi ve ark., 2019). Bu da Cr(VI)’nın aktif bölgelere bağlanarak yapıyı değiştirdiğini göstermektedir.



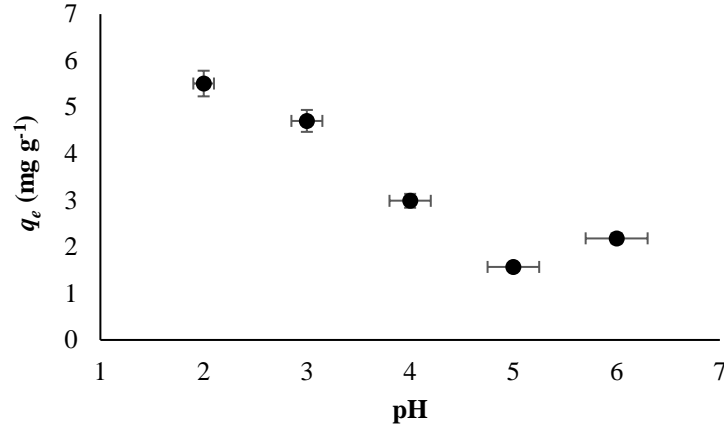
(a)

(b)

Şekil 2. *P. ostreatus* biyokütlesinin Cr(VI) biyosorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüleri

3.2. pH’in Cr(VI) biyosorpsiyonuna etkisi

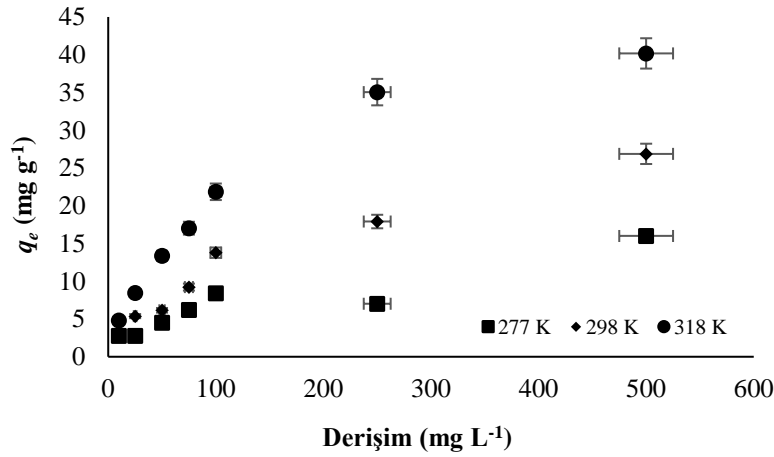
Ağır metallerin sulu ortamdan biyosorpsiyonunda pH oldukça önemli bir parametredir. Ortamın pH değeri mikrobiyal hücre duvarlarında bulunan iyonlaşabilir fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesini etkileyerek, biyokütlenin yüzey yükünün değişmesine yol açmaktadır (Mondal ve ark., 2017). Bu çalışmada optimum pH değerinin bulunabilmesi için pH: 2.0-6.0 aralığında biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre, q_e ’nin en yüksek olduğu pH değeri 2.0’dır (q_e : 5.51 mg g⁻¹). pH değerinin artmasıyla q_e değerinde azalma gözlenmektedir (Şekil 3). pH 2.0’de çözelti ortamında yaygın olarak bulunan HCrO₄⁻’ın yanı sıra Cr₂O₇²⁻ ve CrO₄²⁻ de bulunmaktadır. Düşük pH’larda ortamda bulunan H⁺ iyonları nedeniyle, fungal hücre duvarı pozitif yüklü olur. Bu da HCrO₄⁻ iyonları ve hücre duvarı arasında kuvvetli bir etkileşimin olmasına yol açar (Shafey, 2005). pH değerinin artması ile, biyokütlenin yüzeyi nötr hale gelir ve biyosorpsiyon azalır. Biyokütle yüzeyinin negatif yüklü olmasıyla biyosorpsiyonda keskin bir düşüş gözlenir (Wang ve ark., 1989; Sanghi ve ark., 2009). Elde edilen verilere göre biyosorpsiyon için en uygun pH değeri 2.0 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. Cr(VI) biyosorpsiyonuna pH'nin etkisi (Cr(VI) derişimi: 10 mg L⁻¹, süre: 180 d, sıcaklık: 298 K, biyokütle miktarı: 0.05 g)

3.3. Sıcaklık ve derişimin Cr(VI) biyosorpsiyonuna etkisi

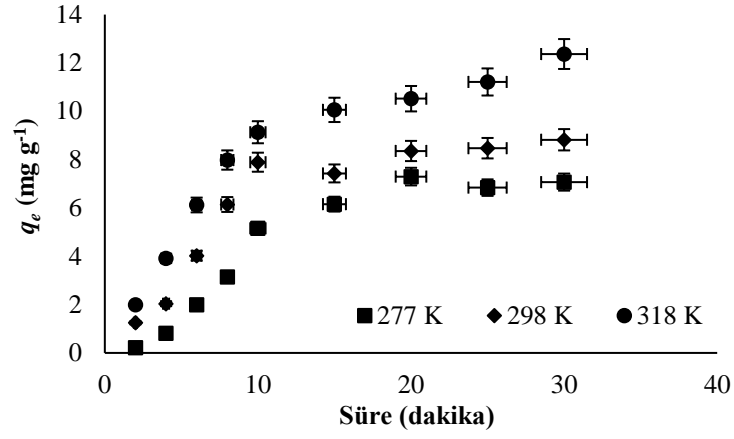
Biyosorpsiyon kimyasında en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır (Mondal ve ark., 2017). Biyosorpsiyona Cr(VI) iyon derişimi ve sıcaklık etkisi belirlenmiştir. Biyosorpsiyon pH: 2.0'da üç farklı sıcaklıkta 180 dakikada gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık ve derişimin artması ile q_e de artmaktadır. 10 mg L⁻¹ derişimde gerçekleştirilen biyosorpsiyon sonunda q_e değeri 277 K'de 2.78 mg mL⁻¹, 298 K'de 3.24 mg mL⁻¹, 318 K'de 4.79 mg mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Derişimin artmasıyla q_e değeri de artış göstermektedir. 500 mg L⁻¹ derişim için q_e değeri 277 K'de 15.99 mg mL⁻¹, 298 K'de 26.87 mg mL⁻¹ ve 318 K'de 40.17 mg mL⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 4).



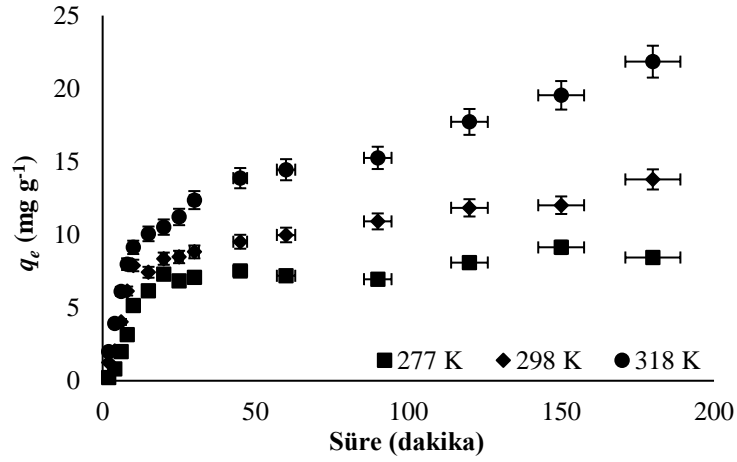
Şekil 4. Cr(VI) biyosorpsiyonuna sıcaklığın ve derişimin etkisi (pH: 2.0, süre: 180 d, biyokütle miktarı: 0.05 g)

3.4. Cr(VI) biyosorpsiyonunun zamana bağlı derişimi

Biyosorpsiyonun zamana bağlı derişiminin belirlenebilmesi her üç sıcaklıktaki biyosorpsiyon sonunda q_e 277 K'de 10. dakikada 5.16 mg g⁻¹, 180. dakikada 8.44 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. 318 K'de ise 10. dakikada 9.13 mg g⁻¹, 180. dakikada 21.85 mg g⁻¹'dir (Şekil 5b). Buna göre, biyosorpsiyon özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde ilk 15 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleşirken, ilerleyen zamanlarda daha yavaş gerçekleşmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5. Cr(VI) biyosorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki zamana bağlı değişimi (a) 30 dakika, (b) 180 dakika (pH: 2.0, Cr(VI) derişimi: 100 mg L⁻¹, biyokütle miktarı: 0.05 g)

3.5. Adsorpsiyon izotermi

Biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi için Langmuir, Freundlich, Sips sorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır (Tablo 1). Langmuir izoterm modeline göre sorpsiyon tek tabakalı bir yüzeyde sınırlı fonksiyonel bağlanma bölgelerinde gerçekleşir. Freundlich izoterm modelinde biyosorpsiyon kapasitesi (K_F) ve heterojenite faktörü ($1/n$) değerleri hesaplanmıştır. $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunun bir göstergesidir (Özudođru ve Merdivan, 2017). Korelasyon (R^2) değerlerine bakıldığında Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait değerler Sips izoterm modeline göre daha yüksek çıkmıştır. Langmuir izoterm modelinde hesaplanan Q_L değerleri ile deneysel q_e değerleri kıyaslandığında düşük sıcaklıklarda bu modele uygun olmadığı fakat yüksek sıcaklıklarda uyum gösterdiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeyler için karakteristiktir. Freundlich izoterm modelinde n değerinin genellikle 1'den küçük olması, biyosorpsiyonun bu modele uygun olduğunu gösterir. Elde edilen veriler diğer literatür sonuçlarıyla kıyaslandığında mevcut çalışmada kullanılan fungal biyosorbentin yüksek sıcaklıklardaki Cr(VI) iyonu için biyosorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir (Tablo 2).

Tablo 1. *P. ostreatus* biyokütlesinin Cr(VI) biyosorpsiyonu için izoterm modelleri

	Sıcaklık (K)		
	277	298	318
Langmuir İzoterm Modeli			
$K_L \times 10^2$ (L mg ⁻¹)	0.74	0.61	0.81
Q_L (mg g ⁻¹)	37.73	33.90	50.25
R ²	0.92	0.93	0.99
Freundlich İzoterm Modeli			
K_F (L mg ⁻¹)	0.66	0.13	0.15
n	0.75	0.65	0.54
R ²	0.86	0.96	0.98
Sips İzoterm Modeli			
$K_S \times 10^2$ (L mg ⁻¹)	10.59	0.80	7.19
Q_{max} (mg g ⁻¹)	11.04	11.81	20.83
R ²	0.83	0.83	0.97

Tablo 2. Farklı biyosorbentler tarafından gerçekleştirilen Cr(VI) biyosorpsiyonu

Biyosorbent	Biyosorpsiyon kapasitesi	pH	Süre	Sıcaklık (K)	İzoterm modeli	Referans
<i>Arthrobacter viscous</i>	20.37 mg g ⁻¹	1.0	48 saat	299	Langmuir	Hlihor ve ark., 2017
Kimyasal olarak modifiye edilmiş <i>Ziziphus mauritiana</i> (hünnap) çekirdeği	87.32 mg g ⁻¹	3.5	300 saat	293	Redlich-Peterson	Albadarin ve ark., 2017
<i>Scenedesmus</i> sp.	% 92.89	1.0	120 dakika	303	Langmuir ve Freundlich	Pradhan ve ark., 2019
<i>Caryota urens</i>	100 mg g ⁻¹	2.0	120 dakika	333	Langmuir ve Redlich Peterson	Rangabhashiyam ve Selvaraju, 2015
<i>Ulva compressa</i> L.	21.66 mg g ⁻¹	~ 2	120 dakika	323	Langmuir	Aid ve ark., 2018
Kimyasal olarak modifiye edilmiş <i>Lagerstroemia speciosa</i> kabuğu	24.39 mg g ⁻¹	1.16	90 dakika	313	Temkin	Srivastava ve ark., 2015
<i>Enteromorpha</i> sp.	5.35 mg g ⁻¹	2.0	160 dakika	303	Langmuir ve Freundlich	Rangabhashiyam ve ark., 2016
Nar çekirdeği	3.31 mg g ⁻¹	2.0	120 dakika	298	-	Ghaneian ve ark., 2017
<i>Pleurotus ostreatus</i>	179.13 mg g ⁻¹	2.0	180 dakika	318	Freundlich	Mevcut çalışma

3.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler (Tablo 3) her üç sıcaklık değeri için van't Hoff eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 6).

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

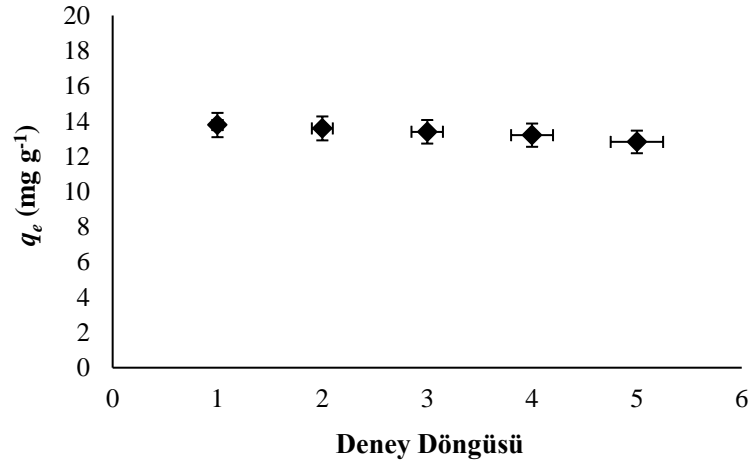
K_L Langmuir sabiti, T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)'dir. ΔH° ve ΔS° , $\ln K_L$ 'ye karşı çizilen $1/T$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından bulunabilir. ΔH° değerinin negatif olması, biyosorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra, ΔG° değerinin her üç sıcaklık değeri için negatif çıkması biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir ispatıdır.

Tablo 3. *P. ostreatus* biyokütlesinin Cr(VI) biyosorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
277			-2.93
298	-5.94	-10.85	-2.70
318			-2.48

3.7. Desorpsiyon ve tekrar kullanım

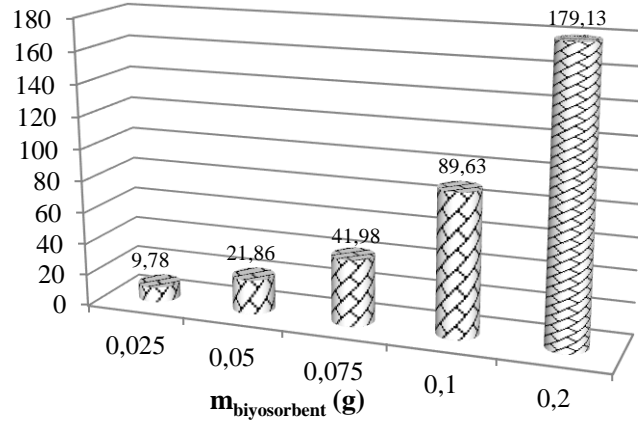
Biyosorpsiyona dayalı teknolojilerin geliştirilmesinde bir diğer önemli parametre biyokütlenin tekrar kullanımına olanak veren desorpsiyon işlemidir. Kullanılan desorpsiyon ajanının biyokütleyi yıkıma uğratmaması ya da zarar vermemesi gerekir (Fomina ve Gadd, 2014). Desorpsiyon verimi HNO₃ için % 96.28 olarak hesaplanırken HCl için bu değer % 42.93'dür. *P. ostreatus* biyokütlesinin biyosorbent olarak tekrar kullanımının araştırılabilmesi için 5 tekrarlı biyosorpsiyon-desorpsiyon işlemi uygulanmış ve biyosorpsiyon kapasitesinin yalnızca % 7 oranında düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 6). Buna göre biyokütlenin sulu çözeltilerden Cr(VI) biyosorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini ispatlamaktadır.



Şekil 6. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü (pH: 2.0, Cr(VI) derişimi: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 298 K, süre: 24 saat, biyokütle miktarı: 0.05 g)

3.8. Biyokütle miktarının belirlenmesi

Uygun biyosorbent miktarının belirlenebilmesi için farklı miktarlarda (0.025 g-0.2 g) biyokütle kullanılarak biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Biyokütle miktarının artmasıyla q_e 'de de artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltide biyosorbent yüzeyiyle etkileşime girmesi gösterilebilir. Elde edilen sonuçlara göre 0.025 g, 0.05 g, 0.075 g, 0.1 g ve 0.2 g için q_e sırasıyla 9.78 mg g⁻¹, 21.86 mg g⁻¹, 41.98 mg g⁻¹, 89.63 mg g⁻¹ ve 179.13 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 7).



Şekil 7. Cr(VI) biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi (pH: 2.0, Cr(VI) derişimi: 100 mg L⁻¹, süre: 180 d, sıcaklık: 318 K)

4. Sonuç

Bu çalışmada, *P. ostreatus* biyokütlesi kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu çalışılmış ve biyosorbent olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Sulu çözeltilerden Cr(VI) biyosorpsiyonu için optimum pH 2.0 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 277 K'den 318 K'e çıkmasıyla q_e değeri 8.44 mg mL⁻¹'den 21.85 mg mL⁻¹'ye çıkmıştır. Bu değer biyosorbent miktarının artmasıyla da doğru orantılıdır. Biyosorpsiyon yüksek sıcaklık değerleri için Freundlich izoterm modeline uymaktadır. Ayrıca biyosorpsiyon mekanizması için standart serbest enerji, standart entalpi ($\Delta H^0 = -5.94$ kJ mol⁻¹) ve standart entropi ($\Delta S^0 = -10.85$ J mol⁻¹ K⁻¹) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak *P. ostreatus*'tan elde edilen biyokütlenin sulu çözeltilerden Cr(VI) biyosorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olduğu saptanmıştır.

Kaynakça

- Aid A, Amokrane S, Nibou D, Mekatel E, Trari M, Hulea V. 2018. Modeling biosorption of Cr(VI) onto *Ulva compressa* L. from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, 77(1): 60-69.
- Akar T, Kaynak Z, Ulusoy S, Yuvaci D, Ozsari G, Akar ST, 2009. Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3): 1134-1141.
- Albadarın AB, Solomon S, Kurniawan TA, Mangwandi C, Walker G. 2017. Single, simultaneous and consecutive biosorption of Cr(VI) and Orange II onto chemically modified masau stones. *Journal of Environmental Management*, 204(1): 365-374.
- Altun T, 2019. Chitosan-coated sour cherry kernel Shell beads: an adsorbent for removal of Cr(VI) from acidic solutions. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10 (14): 1-10.
- Arbanah M, Miradatul NMR, Halim KKH, 2013. Utilization of *Pleurotus ostreatus* in the removal of Cr(VI) from chemical laboratory waste. *Int Refreed Journal of Engineering Science*, 2: 29-39.
- Bayramoğlu G ve Arıca MY, 2008. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chemical Engineering Journal*, 143: 133-140.
- Bhanoori M ve Venkateswerlu G, 2000. In vivo chitin-cadmium complexation in cell wall of *Neurospora crassa*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1523 (1): 21-28.
- Bharagava RN ve Mishra S, 2018. Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 102-109.
- Chen G, Zeng G, Tang L, Du C, Jiang X, Huang G, Liu H, Shen G, 2008. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*. *Bioresource Technology*, 99 (15): 7034-7040.
- Chojnacka K, 2010. Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications. *Environment International*, 36: 299-307.
- Da Rocha Ferreira GL, Vendruscolo F, Filho NRA, 2019. Biosorption of hexavalent chromium by *Pleurotus ostreatus*. *Heliyon*, 5 (3): e01450.
- De Rossi A, Rigon MR, Zapparoli M, Braido RD, Colla LM, Dotto GL, Piccin JS, 2018. Chromium(VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* subjected to chemical and thermal treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (19): 19179-19186.
- Ertugay N ve Bayhan YK, 2008. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 432-439.
- Fereidouni M, Daneshi A, Younesi H, 2009. Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3): 1437-1448.
- Fernandez PM, Farina JI, Figueroa LIC, 2010. The significance of inoculum standardization and cell density on the Cr(VI) bioremediation by environmental yeast isolates. *Water, Air, Soil Pollution*, 212: 275-279.

- Fernandez PM, Vinarta SC, Bernal AR, Cruz EL, Figueroa LIC, 2018. Bioremediation strategies for chromium removal: current research, scale-up approach and future perspectives. *Chemosphere*, 208: 139-148.
- Foo KY ve Hameed BH, 2010. Insights into the modelling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1): 2-10.
- Freundlich H, 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385.
- Gan L, Zhou F, Owens G, Chen Z, 2018. *Burkholderia cepacia* immobilized on eucalyptus leaves used to simultaneously remove malachite green (MG) and Cr(VI). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 172 (1): 526-531.
- Ghaneian MT, Bhatnagar A, Ehrampoush MH, Amrollahi M, Jamshidi B, Dehvari M, Taghavi M. 2017. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto pomegranate seeds: kinetic modeling studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(2): 331-340.
- Gogoi S, Chakraborty S, Saikia MD, 2018. Surface modified pineapple crown leaf for adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2): 2492-2501.
- Göçenoğlu Sarıkaya A, 2019. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) in aqueous solutions by *Agaricus campestris*. *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2019.1620867
- Hameed BH, Ahmad AL, Latiff KNA, 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75: 143-149.
- Hlihor RM, Figueiredo H, Tavares T, Gavrilescu M. 2017. Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr(VI): Batch and column studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 108: 44-56.
- Indhumathi P, Syed Shabudeen PS, Shoba US, Saraswathy CP, 2014. The removal of chromium from aqueous solution by using green micro algae. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6 (6): 799-808.
- Joo JH, Hassan SHA, Oh SE, 2010. Comparative study of biosorption of Zn²⁺ by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64 (8): 734-741.
- Kumbasar RA, 2008. Selective separation of chromium(VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. *Separation and Purification Technology*, 64 (1): 56-62.
- Langmuir I, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40: 1361-1403.
- Li LL, Feng XQ, Han RP, Zang SQ, Yang G, 2017. Cr(VI) removal via anion Exchange on a silver-triazolate MOF. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 622-628.
- Lin C, Luo W, Luo T, Zhou Q, Li H, Jing L, 2018. A study on adsorption of Cr(VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 196: 626-634.
- Lotlikar NP, Damare SR, Meena RM, Linsy P, Mascarenhas B, 2018. Potential of marine-derived fungi to remove hexavalent chromium pollutant from culture broth. *Indian Journal of Microbiology*, 58 (2): 1982-1992.
- Lu D, Yang M, Fang P, Li C, Jiang L, 2017. Enhanced photocatalytic degradation of aqueous phenol and Cr(VI) over visible-light-driven Tb_xO_y loaded TiO₂-oriented nanosheets. *Applied Surface Science*, 399: 167-184.
- Malkoç E, Nuhuğlu Y, Abalı Y, 2006, Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 119: 61-68.
- Miyah Y, Lahrichi A, Idrissi M, Khalil A, Zerrouq F, 2018. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies. *Surfaces and Interfaces*, 11: 74-81.
- Mondal NK, Samanta A, Dutta S, Chattoraj S, 2017. Optimization of Cr(VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15: 151-160.
- Noormohamadi HR, Fat'hi MR, Ghaedi M, Ghezelbash GR, 2019. Potentiality of White-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: Modeling optimization and kinetics study. *Chemosphere*, 216: 124-130.
- Özüdoğru Y ve Merdivan M, 2017. Metilen mavisinin modifiye edilmiş *Cystoseira barbata* (stackhouse) c. agaridh kullanılarak biyosorpsiyonu. *Trakya University Journal of Natural Science*, 18 (2): 81-87.
- Pradhan D, Sukla LB, Mishra BB, Devi N. 2019. Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus sp.*, *Journal of Cleaner Production*, 209: 617-629.
- Rangabhashiyam S ve Selvaraju N. 2015. Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 47: 59-70.
- Rangabhashiyam S, Suganya E, Lity AV, Selvaraju N. 2016. Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha sp.*. *research on Chemical Intermediates*, 42(2): 1275-1294.
- Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa JR, Rodriguez E, Ramirez SL, Gardea-Torresdey JL, 2005. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (4): 343-347.
- Sanchez C, 2009. Cultivation of *Pleurotus ostreatus* and other edible mushrooms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(5): 1321-1337.
- Sanghi R, Sankararamkrishnan N, Dave, BC, 2009. Fungal bioremediation of chromates: conformational changes of biomass during sequestration, binding, and reduction of hexavalent chromium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 1074-1080.
- Semerjian L, 2018. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Technology&Innovation*, 12: 91-103.
- Sethy TR ve Sahoo PK, 2019. Highly toxic Cr(VI) adsorption by (chitosan-g-PMMA)/silica bionanocomposite prepared via emulsifier-free emulsion polymerisation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122: 1184-1190.

- Shafey EI, 2005. Behaviour of reduction-sorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a modified sorbent from rice husk. *Water, Air, & Soil Pollution*, 163: 81-102.
- Sivakumar D, Shankar D, Kandaswamy AN, Ammaiappan M, 2014. Role of electro-dialysis and electro-dialysis cum adsorption for chromium(VI) reduction. *Pollution Research*, 33 (3): 547-552.
- Srivastava S, Agrawal SB, Mondal MK. 2015. Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecological Engineering*, 85: 56-66.
- Sugashini S ve Begum KMMS, 2013. Column adsorption studies for the removal of Cr(VI) ions by ethylamine modified chitosan carbonized rice husk composite beads with modelling and optimization. *Journal of Chemistry*, 2013: 1-11.
- Tekerlekopoulou AG, Tsiflikiotou M, Akritidou L, Viennas A, Tsiamis G, Pavlou S, Bourtzis K, Vayenas DV, 2013. Modelling of biological Cr(VI) removal in draw-fill reactors using microorganisms in suspended and attached growth systems. *Water Research*, 47: 623-639.
- Wang PC, Mori T, Komori K, Sasatsu M, Toda H, Ohtake H, 1989. Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 55: 1665-1669.
- Xie B, Shan C, Xu Z, Li X, Zhang X, Chen J, Pan B, 2017. One-step removal of Cr(VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr(III) and in situ Cr(III) precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 308: 791-797.
- Xu X, Zhang Z, Huang Q, Chen W, 2018. Biosorption performance of multimetal resistant fungus *Penicillium chrysogenum* XJ-1 for removal of Cu²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solutions. *Geomicrobiology Journal*, 35 (1):
- Yacou C, Altendor S, Carene B, Gaspard S, 2018. Chemical structure investigation of tropical *Turbinaria turbinata* seaweeds and its derived carbon sorbents applied for the removal of hexavalent chromium in water. *Algal Research*, 34: 25-36.
- Zhou J, Wang Y, Wang J, Qiao W, Long D, Ling L, 2016. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462: 200-207.