

Doğal ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı K speri ve Pülpü Kullanılarak Sulu
 zeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması

Yusuf Faik Demiral

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2012

Removal of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Natural and Modified Sugar Beet
Bagasse and Pulp

Yusuf Faik Demiral

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

December 2012

Doğal ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Ksesi ve Pülpü Kullanılarak Sulu
zeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması

Yusuf Faik Demiral

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Neşe ztrk

Aralık 2012

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yusuf Faik Demiral'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Doğal ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küşpesi ve Pülpü Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Neşe Öztürk

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Nezihe AZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan temin edilen şeker endüstrisi artıkları olan pülp ve küspe kullanılarak Cr(VI) içeren model çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması araştırılmıştır. Şeker pancarı pülp ve küspesi üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna; adsorban boyutu, adsorban dozu, başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiş ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiştir ve adsorpsiyon verilerinin pülp için Freundlich, küspe için Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Kinetik çalışmada ise pülp ve küспенin ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür. Bazı adsorpsiyon termodinamiği parametrelerinin de belirlendiği bu çalışmada iki adsorban için de bulunan ΔH^0 'ın pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Her iki adsorban için ΔG^0 değeri pozitif çıkmıştır. Bu durum tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması ise rastlantısallığın arttığına işaret etmektedir. Çalışmada şeker pancarı pülp ve küspesi kuvvetli asit (HCl), zayıf asit (CH₃COOH) ve ısıl işlemle modifiye edilerek, modifikasyonun Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Isıl işlem ve hidroklorik asitle yapılan modifikasyonun küspe, hidroklorik asitle yapılan modifikasyonun pülp için adsorpsiyon verimini artırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Küspe, Pülp, Krom (VI)

SUMMARY

In this study; removal efficiency of Cr(VI) ions from aqueous solutions by sugar beet bagasse and pulp which are supplied from Eskisehir Sugar Factory has been investigated. The effect of parameters such as particle size, adsorbent dosage, initial concentration, pH, temperature and contact time on Cr(VI) removal were observed and adsorption isotherm studies were made. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data confirmed to Freundlich isotherm model for pulp and Langmuir isotherm model for bagasse. In the kinetic studies, it was determined that the second-order model conformed for pulp and bagasse. Thermodynamics parameters were also determined. The positive values of ΔH^0 indicate that adsorption is endothermic for each adsorbent. The positive ΔG^0 values indicated that adsorption was nonspontaneous thermodynamically for both of the adsorbents. The positive ΔS^0 values indicated that the randomness increase. Then sugar beet bagasse and pulp are modified with hydrochloric acid, acetic acid and heat, and the effects of modification on Cr(VI) adsorption has been studied. It has been determined modification with hydrochloric acid and heat has been increased adsorption yield of bagasse and modification with hydrochloric acid has been increased adsorption yield of pulp.

Key Words: Adsorption, Pulp, Bagasse, Chromium (VI)

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Neşe Öztürk'e;

Bugüne kadar öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak yanımda olan aileme,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.AĞIR METALLER	4
2.1 Ağır Metallerin Kaynakları	5
2.2 Ağır Metallerin Su ve Atık sulardan Giderim Yöntemleri	6
2.3 Krom	7
3. ADSORPSİYON	12
3.1 Adsorpsiyon Türleri	12
3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon	13
3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	13
3.1.3 Değişim Adsorpsiyon	13
3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	14
3.2.1 Adsorbanın Yüzey Alanı	14
3.2.2 Adsorbanın Tanecik Boyutu	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3 Çözünürlük	15
3.2.4 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	15
3.2.5 Adsorpsiyon Sıcaklığı	16
3.2.6 Karıştırma Hızı	16
3.2.7 Temas Süresi	16
3.3 Adsorpsiyon İzotermi	17
3.3.1. Langmuir izoterm modeli	17
3.3.2. Freundlich izoterm modeli	20
3.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modeli	21
3.3.4. Redlich-Peterson izoterm modeli	22
3.3.5. Temkin izoterm modeli	22
3.4. Adsorpsiyon Mekanizması	23
3.4.1. Sınır tabaka difüzyon modeli	23
3.4.2. Tanecik içi difüzyon modeli	25
3.4.3. Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe kinetik modeller	26
3.4.3.1. Yalancı-birinci mertebe kinetik modeli	26
3.4.3.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli	27
3.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	29
3.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	31
3.7. Krom Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri	35
4.1.1. Şeker pancarı	35
4.1.2. Şeker pancarı Pülpi	35
4.1.3. Şeker pancarı Küspesi	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.Kesikli Adsorpsiyon Çalışması	37
4.3.Krom Miktarı Tayini	38
4.4. Adsorban Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi	40
4.5.Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi	40
4.6.Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi	40
4.7. pH'nın Etkisinin Belirlenmesi	41
4.8. Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi	41
4.9. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	42
4.10.Adsorbanların Modifikasyonu	42
4.10.1.Kuvvetli Asit İle Modifikasyon	42
4.10.2. Zayıf Asit İle Modifikasyon	43
4.10.3.Isıl İşlem İle Modifikasyon	43
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI	44
5.1. Adsorban Boyutu ile ilgili Bulgular	44
5.2. Adsorban Dozu Etkisi ile İlgili Bulgular	46
5.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular	50
5.4. pH'nın Etkisi ile ilgili bulgular	52
5.5. Sıcaklığın Etkisi ile ilgili bulgular	55
5.6. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları	60
5.7.Temas Süresinin Etkisi ile İlgili Bulgular	64
5.8. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması	69
5.9.Modifiye Şekerpancarı Küşpesi ve Pülpü	72
5.9.1.Modifiye Adsorbanlar için Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular	74
5.9.2 ModifiyeAdsorbanlar için İzoterm modelleri	77

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
7. KAYNAKLAR	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.1	Şeker pancarının bileşimi	36
4.2	Cr(VI) derişimine karşı adsorbans doğrusu	39
5.1	Şeker pancarı küspesi için madde boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi	45
5.2	Şeker pancarı pülpü için madde boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi	45
5.3	Şeker pancarı küspesi dozunun Cr(VI) giderimine etkisi	47
5.4	Şeker pancarı pülpü dozunun Cr(VI) giderimi etkisi	48
5.5	Ticari aktif karbon için adsorban dozunun Cr(VI) giderimi üzerindeki etkisi	50
5.6	Şeker pancarı küspesi için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi	51
5.7	Şeker pancarı pülpü için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi	52
5.8	Şeker pancarı küspesi için pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi	53
5.9	Şeker pancarı pülpü için pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi	54
5.10	Küspe için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi	56
5.11	Küspe için 1/T'ye karşı ln K grafiğı	57
5.12	Pülp için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi	57
5.13	Pülp için 1/T'ye karşı ln K grafiğı	58
5.14	Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli	60
5.15	Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli	61
5.16	Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli	61
5.17	Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli	62
5.18	Şeker pancarı küspesi için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi	67
5.19	Şeker pancarı küspesi için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresiyle değışimi	67
5.20	Şeker pancarı pülpü için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi	68
5.21	Şeker pancarı pülpü için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresi değışimi	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.22 Kspe zerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması	70
5.23 Kspe zerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygulanması	70
5.24 Pülp zerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması	71
5.25 Pülp zerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması	71
5.26 Hidroklorik asit modifiyeli pülp (HMP) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi	75
5.27 Hidroklorik asit modifiyeli küspe (HMK) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi	75
5.28 Isıl işlem ile modifiye edilmiş Kspe (IMK) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi	76
5.29 HMP ve doğal pülp için Cr(VI) giderim yüzdelerinin karşılaştırılması	76
5.30 HMK, IMK ve küspe için Cr(VI) giderim yüzdelerinin karşılaştırılması	77
5.31 HMK için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli	78
5.32 HMK için Freundlich izoterm modeli	78
5.33 IMK için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli	79
5.34 IMK için Freundlich izoterm modeli	80
5.35 HMP için Langmuir adsorpsiyon izotermi modeli	81
5.36 HMP için Freundlich izoterm modeli	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Adsorban boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi	44
5.2 Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi	47
5.3 Ticari aktif karbon için adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi	49
5.4 Küspe ve pülp için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(VI) Derişiminin etkisi	51
5.5 Şeker pancarı pülp ve küspesi için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi	53
5.6 Küspe ve pülp için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi	56
5.7 Küspe ve pülp için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler	58
5.8 Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması	62
5.9 Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması	63
5.10 Şeker pancarı küspesi için Cr(VI) giderimini zamanla değişimi	65
5.11 Şeker pancarı pülpü için Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi	66
5.12 Pülp ve Küspe için kinetik katsayılar	72
5.13 Asetik asit, hidroklorik asit ve ısıyla modifiye edilmiş adsorbanlar için Cr(VI) giderimi	73
5.14 Modifiye adsorbanlar için Cr(VI) gideriminin başlangıç Cr(VI) derişimi ile değişimi	74
5.15 HMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	79
5.16 IMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	80
5.17 HMP üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Metal iyonunun kesit alanı (m ²)
a _{RP}	Freundlich izoterm sabiti
A _T	Temkin izoterm sabiti
b _T	Temkin izoterm sabiti
b	Adsorpsiyonentalpisi ile ilgili sabit (Langmuir sabiti)
C ₀	Başlangıç derişimi (mg/L)
C _{Bs}	Bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)
C _d	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)
C _t	Herhangi bir zamandaki madde derişimi (mg/L)
C _x	Tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi
E _a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
ΔG ⁰	Standart Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH ⁰	Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)
K _f	Freundlich izoterm sabitleri
K _B	BET izoterm sabiti
K _{RP}	Redlich-Peterson İzoterm sabiti
K _d	Denge sabiti
k _p	Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.dak ^{0,5})

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
k_o	Sıcaklığa bağlı hız faktörü (g/mg.dak)
k_1	Birinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti
M	Molekül ağırlığı (g/mol)
m	Adsorbanın çözeltideki derişimi (g/L),
N	Avogadro sayısı
n	Freundlich izoterm sabiti
q_d	Dengede birim adsorban kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)
q_{max}	Adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q	t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 j/molK)
ΔS^0	Standart Entropi değişimi (kj/mol K)
S	Yüzey alanı (m ²)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
β_L	Dış kütle aktarım katsayısı (cm/dak)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AMK	Asedik asit modifiyeli küspe
AMP	Asedik asit modifiyeli pülöp
HMK	Hidroklorik asit modifiyeli küspe
HMP	Hidroklorik asit modifiyeli pülöp
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IARS	Uluslararası Kanser Araştırma Bürosu
ICP-AES	İndüktif çiftli plazma atomik emisyon spektroskopisi
IMK	Isı modifiyeli küspe
IMP	Isı modifiyeli pülöp
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Su kirliliği modern toplumun yüzleşmek zorunda olduğu (Baird, 1995), ekolojik dengesizliğe ve sağlık problemlerine sebep olan önemli bir çevresel problemdir (Kelter et al., 1997). Endüstriyel atık suda sıklıkla bulunan bakır, kadmiyum, kurşun, nikel ve krom gibi ağır metal iyonları, su hayatı, karasal yaşam ve insan hayatı için akut (şiddetli) toksisite oluşturur. Bu nedenle kirleticilerin çevreye deşarjı önemli bir mevzudur. Endüstri proseslerinde oluşan atık sulardan toksik ağır metallerin uzaklaştırılması için genellikle kullanılan metotlar bu iyonların çözünmeyen bileşiklerin üzerinde adsorpsiyonuna ve oluşan çökeltilerin uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Daha ucuz kirlilik kontrol metotları ve materyalleri bulabilmek için son zamanlarda birçok deneme yapılmıştır (Ali and Bisthawi, 1997; Acemioğlu and Alma, 2001).

Yeni materyal dünya eğilimleri endüstriyel ve tarımsal artıkların üretim başlangıç materyalleri olarak kullanılmasının önemini işaret etmektedir. Bu artıkların tekrar kullanımı ve geri dönüştürülmeleri bunların birikimleriyle ilgili çevresel problemleri minimize eder ve asıl başlangıç materyallerinin kullanımını azaltır. Bu eğilim birçok durumda daha iyi performans gösteren doğal lignoselülozik lifler gibi geleneksel biyomateryallerin sentetik polimerlerin yerine kullanımının gözden geçirilmesine katkı sağlamıştır.

Çevre kirlenmesi günümüzün ivedi çözüm bekleyen en önemli sorunlardan biri haline gelmeye başlamıştır. Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu, atık arıtımında etkindirler ama işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar madalyonun diğer yüzüdür. Bu nedenle bilim insanları, çevre ile dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların veya ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilecektir. Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir derişim üzerinde

sağlık için zararlıdır. Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80'ini metaller oluşturur. Birçok metal, insan ve hayvanlar için önemlidir. Bunlar eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut dengesini bozarak toksik etki oluşturabilirler. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) alınmaktadır. Böylece “vücut metal yükü” oluşmaktadır. Bazıları ise (alüminyum, kurşun ve kadmiyum gibi) yaş ile birikerek vücuttaki derişimleri artmaktadır. Ağır metal içeren endüstriyel atık suların, alıcı ortamlara deşarjlarından önce arıtılması ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması açısından önemlidir (Moral, 2006).

Çevredeki en önemli ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses sonucu oluşan atık sularıdır. Birincil toksik kirletici sınıfında yer alan, yüksek atomik yoğunluğa ve toksisiteye sahip olan ve yeraltı suyu kirliliğinin sorumlusu olarak düşünölen ağır metallerin sularda bulunan organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere biri de kromdur. Krom; kaplama, deri tabaklama, ahşap koruyucu imali, paslanmaz çelik üretimi gibi endüstrilerden açığa çıkan atık sularda +6 ve +3 değerlikli olarak bulunabilmektedir. Bu endüstrilerde oluşan Cr(VI)'nın çevreye verilmesi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle özellikle Cr(VI) içeren atık suların arıtımı ile ilgili yöntemler geliştirilmiştir. En fazla uygulanan yöntem, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve ortam pH'ının yükseltilerek Cr(OH)₃ şeklinde çöktürölmesidir. Ancak bu yöntemde oluşan çamur önemli bir ikincil atık oluşturmaktadır. Bunların dışında iyon değişimi, elektrokoagülasyon, membran teknikleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon uygulama kolaylığı ve ekonomikliğı açısından dikkat çekmektedir (Baran vd., 2006; Aksu vd., 2002).

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle endüstriyel atık sularda önemli bir kirletici ve ağır metal olan krom(VI) iyonunun, adsorban olarak şeker pancarı küspesi ve şeker pancarı pülpü kullanılarak giderimi ve adsorpsiyon verimi üzerinde adsorban boyutu, adsorban dozu, başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi, optimum çalışma koşullarının belirlenmesi ve adsorpsiyonun denge izoterm eşitliklerine uygunluğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca şeker pancarı küspe ve pülpünün Cr(VI) giderim etkinliği aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak kullanılan adsorbanların her ikisi de kuvvetli asit, zayıf asit ve ısı ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon sonucu elde edilen modifiye adsorbanların Cr(VI) giderim etkinlikleri araştırılmış ve orijinal halleri ile karşılaştırma yapılmıştır.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER

Ağır metal; atomik yoğunluğu 6 g/cm^3 'den büyük olan metaller için kullanılan genel bir kavramdır (Örn: Cd, Cu, Cr, Mn, Hg, Ni, Pb, Sn, Fe, Zn). Düşük derişimlerde yaşamsal faaliyetler için gerekli olmalarına rağmen, yüksek derişimlerde tamamı toksik etki göstermektedir (Alloway, 1995).

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi derişime bağlı olarak da değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girerler. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Birikme sonucu metallerin derişimi sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle bir oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir (Özmert, 2005).

Eser elementler topraktaki ve litosferdeki dağılımını “yüzde bir” mertebesinden “milyonda bir” mertebesine kadar değişiklikler gösteren elementlerdir. Canlıların, eser elementlere az miktarlarda ihtiyaç duymaları bir rastlantı değildir. Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vermektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır.

Bu elementlerin çoğu, zehirli madde sınıfına girer ve bir ortamda ancak çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar.

Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Eser elementler veya metaller çevre kirlenmesi bakımından bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Bunun yanında eser elementler canlı yapısında eser oranda bulunmalarına rağmen çok önemli görevlerde yer alırlar. Bunlardan bazıları proteinlerin bazıları da enzimlerin içinde yer alırlar. Bir eser elementin, topraktaki veya sudaki formu, onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Buna en iyi örnek kromdur. Bu elementin en zehirli bileşikleri +6 değerlikle yaptığı bileşiklerdir. Bakır, çinko gibi ağır metallerin, iyon hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki derişimleri belirler (Dinçtürk, 2007).

2.1.Ağır Metallerin Kaynakları

Ağır metallerin dört temel kaynağı bulunmaktadır. Bunlar;

- Toprak ana materyali,
- Tarımsal aktiviteler (pestisit ve gübreler)
- Fosil yakıt kullanımı ve
- Endüstriyel aktivitelerdir (Alloway, 1995).

Kayaçlar ve toprak çevrede bulunan ağır metallerin en temel doğal kaynağını oluşturmaktadır. Toprak ana materyali özellikle demir, nikel, krom, mangan ve çinko gibi ağır metalleri yapısında bulunduran minerallerden oluşmaktadır. Bu ağır metaller çeşitli meteorolojik faktörlerin de etkisiyle alıcı su ortamlarına ulaşabilmektedirler (Alloway, 1995; Bradl, 2005).

Tarımsal aktivitelerde kullanılan mineral gübreler, organik gübreler ve pestisitler yapılarında ağır metalleri içermektedirler. Organik gübreler özellikle bakır ve çinko içermekte; pestisitlerin büyük çoğunluğunun etkin maddesinde ise bakır, mangan, kurşun, civa ve çinko metalleri bulunmaktadır. Mineral gübreler ise kadmiyum, krom, kurşun ve çinko gibi metalleri içerebilmektedirler (Alloway, 1995,Bradl, 2005).

Fosil yakıtlar özellikle kurşun, kadmiyum, krom, çinko, bakır ve mangan gibi ağır metalleri içermektedirler. Dolayısıyla bu yakıtların yakılması ile yapılarındaki ağır metallerin atmosfere ve su ortamlarına ulaşması mümkün olmaktadır. Ayrıca yakma sonucu geriye kalan atığın içerdiği ağır metaller de çeşitli yollarla alıcı su ortamlarına ulaşabilmektedirler (Alloway, 1995).

Günümüzde ağır metallerin en önemli kaynağını endüstriyel aktiviteler oluşturmaktadır. Bu aktiviteler sonucunda açığa çıkan atık sular yapılan işin niteliğine bağlı olarak yoğun miktarlarda ağır metal içerebilmektedirler. Özellikle maden ocakları ve işletmelerinden yoğun miktarlarda ağır metal içeren atık sular oluşmaktadır (Bradl, 2005).

2.2.Ağır Metallerin Su ve Atık Sulardan Giderim Yöntemleri

Kirlenmiş ve atık sularda bulunan ağır metallerin alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir (Brown et al., 2000). Bu arıtım; ciddi derecede kirlilik taşıyan endüstriyel atıklar için ana proses ile sağlanmaktadır. Düşük derişimleri uzaklaştırmak amacı için ise genellikle ana prosesten sonra iyileştirme prosesi kullanılmaktadır. Bu nedenle proses veya proses kombinasyonu ortamda yer alan veya olması istenen metal derişimine bağlı olarak seçilmektedir. Kirlenmiş ve atık sulardan ağır metal giderimi amacı ile kullanılan arıtım teknikleri;

- Çöktürme (hidroksitler veya sülfürler)
- İndirgeme / yükseltgeme
- Katı / sıvı ayırımı (çöktürme veya flotasyon)
- Membran teknolojisi
- İyon değişimi
- Adsorpsiyonu içermektedir (Wase and Forster, 1997; Abder-Nasser et al., 2001).

Bu yöntemlerden çöktürme, indirgeme/yükseltgeme ve katı/sıvı ayırma klasik olarak kullanılan yöntemler olup bunların en önemli dezavantajları fazla miktarda toksik çamur oluşturmalarıdır. Ayrıca bu yöntemlerde kimyasal madde ilavesi, pH

ayarlaması ve işletme koşullarının sürekli denetim altında tutulma zorunluluğu sistem maliyetlerini artırmaktadır. Bu tekniklerin kullanımı sonucunda su kirliliği sorunu katı atık sorununa dönüşmektedir. Ayrıca oluşan çamurun susuzlaştırılması, taşıma maliyeti, bertaraf gereksinimleri de göz önünde bulundurulması gereken ekstra maliyetlerdir (Wase and Forster, 1997).

Membran teknolojisi ile kirlenici metallerin giderim verimi % 99 seviyelerine ulaşabilmektedir. Bununla birlikte standartların zamanla daha sınırlayıcı bir hal alması, filtrasyon sonucu oluşan katı kalıntıların bertaraf sorunu, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması daha farklı alternatif teknolojiler aranmasına neden olmaktadır (Wase, 1997).

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Adsorban olarak genellikle granül aktif karbon kullanılmasına rağmen çeşitli atık materyallerden üretilen aktif karbonlar ve bunların adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki çalışmalara devam edilmektedir. Bununla birlikte karbon adsorpsiyonu da oldukça pahalı bir arıtım prosesidir. Bu amaçla son zamanlarda bir kez kullanıma sahip olan fakat düşük maliyetli adsorbanlar araştırılmaya başlanmıştır. Bu materyaller hem doğal olarak kullanılmakta, hem de çeşitli aktiveleştirme proseslerinden geçirilerek ağır metal giderimindeki adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasına çalışılmaktadır (Wase and Forster, 1997; Rajeshwarisivaraj et al., 2001; Ricordel et al., 2001).

2.3.Krom

Krom nispeten yaygın bir elementtir ve yer kabuğunda en yaygın ortaya çıkan elementler listesinde 21. sırayı işgal eder (Chwastowska et al., 2005). Krom, +3 ile +6 arasındaki yükseltgenme hallerinde bulunabilir. Topraklar ve kayalar az miktarda krom içerebilir ve bu krom neredeyse her zaman üç değerli haldedir (Fawell et al., 2004). Kromun; erime noktası 1857 °C, kaynama noktası 2672 °C ve yoğunluğu 7,14 g/cm³'tür.

Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı, indirgenme yükseltgenme potansiyeline, pH değerine, yükseltgeyici veya indirgeyici bileşikler bulunup bulunmamasına, indirgenme yükseltgenme tepkimelerinin kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmez Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam krom derişimine bağlıdır. Toprakta Cr(III) baskındır. Cr(VI) organik maddeler sayesinde kolayca Cr(III)'e indirgenebilir ve toprakta bulunması genellikle insan faaliyetlerinin sonucunda olur. Genel olarak Cr(VI) tuzları Cr(III) tuzlarına göre daha fazla çözünürler ve bu da Cr(VI)'nın görece hareketli olmasını sağlar (Fawell et al., 2004).

Havada krom aerosoller biçiminde vardır. Islak ve kuru tortulaşma yoluyla atmosferden ayrılabilir. Hem üç değerli hem de altı değerli krom havaya salınır. Analitik güçlükler nedeniyle ortam havasındaki krom türünün saptanması nadiren mümkün olur. Ancak bir çalışmaya göre Cr(VI) olarak oranının % 0,01-30 arasında olduğu tahmin edilmiştir (Fawell et al., 2004).

Endüstriyel atıklar maksimum kirlenme düzeyinin üzerinde krom içerirler (Karthyekan et al., 2005). Krom; deri atölyeleri, çelik isleri, boyama ve krom kaplama, ahşap kaplama, yapay gübre, alüminyum, cam, kurulama, tekstil ve pigment endüstrileri atıkları gibi bazı endüstriyel kirliliğin bir sonucu olarak çok büyük bir kirleticidir. Bu nedenle doğal su ve atık su örneklerinin krom tayini çok önemli hale gelmiştir (Narin vd., 2006; Verma et al., 2005).

Kaliforniya EPA'daki (Enviromental Protection Agency) Çevre Sağlığı Tehlike Değerlendirme Dairesi, altı değerli kromun toplam kromun %7'sini oluşturduğu varsayımını kullanarak, içme sularında kromun 2,5 µg/L olması gerektiği yönünde bir halk sağlığı hedefi belirlemiştir (Chwastowska et al., 2005). EPA maksimum kirletici düzey sınırı olarak atık sulardaki Cr(VI) miktarını 0,1 mg/L olarak sınırlamaktadır (Deng and Bai, 2004; Karthyekan et al., 2005; Narin vd., 2006). Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi nedeniyle çevresel yönetmelikler genellikle sudaki Cr(VI) derişimini ve toplam krom değerlerini sınırlamaktadır. Avrupa Birliği Çevre Yönetmelikleri kromun öncelikli ve tehlikeli bir kirletici olduğunu vurgulamaktadır. İtalyan yönetmelikleri atık sularda bulunan Cr(VI) için maksimum değeri 200 µg/L ve toplam krom için 2 mg/L

olarak saptamaktadır. Ayrıca yer altı suyundaki maksimum değerini 5 µg/L olarak sınırlamıştır (Di Natale et al., 2006). İngiltere’de izin verilen krom miktarı yüzey sularında 15 µg/L ile sınırlanmıştır ve AB ülkelerinde izin verilen azami derişim içme suyunda 50 µg/L değerindedir. Yönetmelikler, solunum yolları için olası bir kanserojen madde olarak altı değerli kromun havadaki oranının sürekli izlenmesi gerektiğini belirtir. Kapalı ortamlarda havadaki toplam krom derişimi 0,5 mg/L ile, Cr(IV) ise 0,05 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Chwastowska et al., 2005). Brezilya yasalarında ise atık sudaki Cr(VI) düzeyi 0,1 mg/L olarak kontrol edilmektedir (Ruotolo and Gubulin, 2004). WHO (Dünya Sağlık Örgütü), içme suyundaki Cr(VI) miktarını 50 µg/L olarak sınırlamaktadır (Narin vd., 2006). Ancak genel olarak Cr(VI)’nın atık sular için maksimum derişim limiti 0,1 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (Verma et al., 2005; Dubey et al., 2006). İçme suları için ise limit 0,05 mg/L’dir (Raji and Anirudhan, 1997; Baran vd., 2006; Dubey et al., 2006; Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Motomizu et al. (2003), yağmur suyunda ortalama toplam krom miktarının 0,2-1 µg/L olduğunu belirtmiştir. Yüzey sularının doğal krom içeriği yaklaşık 0,5-2 µg/L, erimiş krom içeriği ise 0,02-0,3 µg/L civarındadır. Genel olarak yer altı sularındaki krom derişimi düşüktür (<1 µg/L) (Fawell et al., 2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre; kromun toplam deniz suyunda sınır değeri 0,1 mg/L’nin altında olmalıdır ve atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen toplam krom miktarı 5 mg/L’dir. Krom bileşikleri doğada ve sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) iyonları halinde bulunur (Agarwal et al., 2005; Di Natale et al., 2006; Dubey et al., 2006). Krom kompozitleri en tehlikeli su kirleticileridir. Bu kompozitler doğal prosesler tarafından (volkanik aktivite, kayaların aşınması gibi) sürekli olarak sulu ortamda serbest halde bulunurlar (Di Natale et al., 2006).

Doğada Cr(VI) genellikle HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- anyonları halinde bulunur (Hsu et al., 2006). Öncelikli olarak (CrO_4^{2-}) kromat ve ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dikromat şeklinde bulunan Cr(VI) diğer değerlikli hallerinden daha yüksek toksisite düzeyinde bulunur (Agarwal et al., 2005). Sulu çözeltilerde Cr(VI), kromik asit ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve onun tuzları ($\text{pK}_1= 0,8$, $\text{pK}_2= 6,5$) dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur. Nötral çözeltilerde düşük derişimlerde ise HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} formunda yer almaktadır (Korngold et al., 2003). Sularda Cr(VI) için pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda

daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça HCrO_4^- iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH 6 olan ortamlarda ise Cr(VI) tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Stasinakis et al., 2003).

Toksikolojik çalışmalar bazı elementlerin toksisite derecesinin elementin kimyasal sekline bağlı olduğunu göstermektedir. Cr(III) eser derişimlerde bitki ve hayvanlarda olduğu kadar insan bünyesi için gerekli bir öğedir. Oysaki Cr(VI) potansiyel bir kanserojenik etkidir (Andriá-Cerezo et al., 1999; Agarwal et al., 2005; Karthiyekan et al., 2005; Di Natale et al., 2006; Dubey et al., 2006; Hsu et al., 2006). Cr(III), karbonhidrat ve yağların metabolizması için vazgeçilmez bir besindir. Cr(III), normal glikoz toleransının devamlılığı için gereklidir (Liang et al., 2003; Narin vd., 2006; Dubey et al., 2006). Cr(VI), mutojenik ve kanserojenik etki içerikli şiddetli ve kronik bir toksisiteye sahiptir (Liang et al., 2003; Narin vd., 2006; Verma et al., 2005; Baran vd., 2006). Cr(III), Cr(VI)'ya oranla zararsız ve hareketsizdir. Tolerans düzeyi aşıldığı zaman Cr(VI) insanda fiziksel, sinirsel ve biyolojik sistemlere zararlı etkiler verebilmektedir (Valix et al., 2005). Cr(VI) formu Cr(III)'den 500 kez daha toksiktir (Low et al., 1998; Kumar vd., 2007). Cr(VI) yağlar içinde daha kolay transfer olur (Low et al., 1998). Tahriş olmuş deriye geçmesiyle akciğer kanserine, böbrek, karaciğer ve mide hasarlarına neden olmaktadır (Kumar vd., 2007). Kromat ve dikromat iyonları sindirim organlarına etki eder ve yaygın deri iltihabına, ellerde ve kollarda etkili ülserlere neden olur (Rojas et al., 2004). Cr(VI) iyonuna uluslararası kanser araştırma bürosu (IARC) tarafından önem verilmektedir. Cr(VI) DNA transferine modifiye olabilen çok güçlü bir kanserojendir (Ruotolo and Gubulin, 2004).

Mevcut teknolojiler genellikle endüstriyel atık sulardan krom uzaklaştırmak için çöktürme, membran filtrasyonu, aminli çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu ve çeşitli biyolojik prosesleri içeren yöntemleri benimsemektedir (Bayat vd., 2002; Baran vd., 2006; Di Natale et al., 2006). Kimyasal indirgenme, iyon değişimi, buharlaştırma ve deriştirme, elektroliz, elektron kaplama kullanılan diğer süreçlerdir (Valix et al., 2005). Endüstriyel atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırmak için uygulanan geleneksel metotlar sınırlı uygulamalara sahiptir. Çünkü sıklıkla yüksek madde kaybına ve yüksek süreç maliyetine neden olurlar. Adsorpsiyon ise Cr(VI)

uzaklaştırmak için etkili ve çok yönlü bir metottur. (Agarwal et al., 2005; Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Metot diğerlerinden daha düşük maliyete sahiptir (Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Çok sayıdaki uygun doğal materyaller, endüstriyel veya yapay süreçlerden elde edilen atık ürünler ucuz adsorbanlar olarak bir potansiyele sahiptir (Agarwal et al., 2005).

Krom tayini için atomik adsorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif çiftli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), spektrofotometre gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. AAS, su örneklerindeki ağır metal iyonları tayini için basit ve oldukça kullanışlı bir tekniktir. Fakat ağır metaller için $\mu\text{g/L}$ düzeyinde düşük hassasiyet gerektirmesi tekniğin ana problemidir. Doğadaki ve atık sularındaki örneklerin krom miktarı genellikle $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir (Narin vd., 2000). Atomik absorpsiyon spektroskopisi saptama sınırları 0,05-0,2 $\mu\text{g/L}$ aralığındadır (Fawell et al., 2004). Bu limit bir ön deriştirme süreci kullanılarak aşılabılır. Katı faz ekstraksiyonu tekniği AAS analizi için ağır metal iyonlarının ön deriştirilmesi ve matriks karışımların eliminasyonunda artan bir uygulama haline gelmiştir (Zhu et al., 2002; Liang et al., 2003; Narin vd., 2006). Andriá- Cerezo et al. (1999), katı faz ekstraksiyon kullanımının eş zamanlı ön deriştirmeye ve Cr(III) ile Cr(VI)'nın ayrılmasına izin verdiğini belirtmişlerdir.

Sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için birçok doğal ve sentetik adsorban kullanılmıştır. Bunlardan bazıları; tamarind talaşı (Verma et al., 2005), kahverengi deniz otu (Tamago et al., 2006), yer fıstığı kabuğundan elde edilmiş gümüş ile işlem görmüş karbon (Dubey and Gopal, 2006), hevea brasiliensis talaşı ile modifiye edilmiş aktif karbon (Karthiyekan et al., 2005), tamarindus - hint tohumu (Agarwal et al., 2005), silika jelle kaplı AFC (anilin- formaldehit kompleksi) polimeri (Kumar vd., 2007), aktif kömür (Di Natale et al., 2006), aktif çamur (Stasinakis et al., 2003), fabrika atık çayı (Malkoç ve Nuhoglu, 2006), çapraz bağlı kitosan (Rojas et al., 2004), uçucu kül (Bayat, 2002), kömür (Lakatos et al., 2001), poliakrilonitril lifleri (Deng and Bai, 2004), anyon değiştiricilerdir (Korngold et al., 2003).

BÖLÜM 3

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerinden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Akışkan fazda çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması olayı “adsorpsiyon” olarak tanımlanmaktadır.

Herhangi bir katı örgüsü içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri etraflarını sarmış olan diğer kuvvetler tarafından dengelenmişlerdir. Ancak katı yüzeyindeki iyonlar, atomlar ve moleküller dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedirler. Çözeltide çözülmüş olan maddeler, katı yüzeyindeki bu dengelenmemiş kuvvetler tarafından katı yüzeyine doğru çekilerek kuvvetlerin dengelenmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltide çözülmüş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Noll et al., 1992). Çözülmüş maddenin katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelmektedir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünen madde ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır (Akkaya, 2005; Özer vd., 2004).

3.1.Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan madde yüzeyi ile adsorplayan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim adsorpsiyonu (İyon değişimi gibi)

Değişim adsorpsiyonuna elektriksel çekim kuvvetleri yol açar ve iyon değişimi olayı buna örnek verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar

meydana gelir. Bir madde adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlanmışsa böyle bir adsorbanın rejenere edilmesi oldukça güçtür (Özkan, 2003).

3.1.1.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulur. Su ve atık sulardaki birçok kirlenici ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Özkan, 2003).

3.1.2.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu tek tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

3.1.3.Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşıldığı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorplanan için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu

için belirleyici faktördür. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Bundan dolayı bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir. (Özkan, 2003).

3.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbanın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri ve sıcaklıktır.

3.2.1.Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenekli) hali için daha büyüktür. (Şengül ve Küçükgül, 1997)

Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim yüzey alanı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktar da artacaktır (Şencan, 2001)

3.2.2.Adsorbanın tanecik boyutu

Bir karbon taneciğinin büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon verimi belli bir doz aralığındaki adsorban miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu miktardan sonra çözelti fazında kalan safsızlık derişiminde büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimindeki

büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

3.2.3.Çözünürlük

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplanan çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır (Şencan, 2001).

Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorplanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmaktadır veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum değere ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorban polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül, 2001).

3.2.4.Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, çözeltinin pH'sı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Genellikle pH

azaldıkça sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Treybal, 1980).

3.2.5.Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işlemi, katı yüzeyinde yeni bağ oluşumu söz konusu olduğundan genellikle egzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ve kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısı düzeyinde olduğu bilinmektedir (Treybal, 1980).

3.2.6.Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu veya por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan, 2001).

3.2.7.Temas süresi

Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorblar. Adsorban ile çözeltilinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbana ve adsorplanana ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle adsorplanan karaktere sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir.

3.3.Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorplanan madde miktarı (mg/g) ile çözültide kalan madde derişimi (mg/L) arasında bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Bu denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözünen derişimi ile adsorban tarafından adsorplanan miktar arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadırlar.

Katı tarafından adsorplanan madde miktarı, adsorban ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbanın yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilenin derişimine bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanmaktadır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Daniels and Alberty, 1972).

Adsorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller), Redlich-Peterson ve Temkin izotermi olarak sıralanabilmektedir (Keller and Staudt, 2005; Sciban et al., 2005).

3.3.1.Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiş bir model olup, yüzey bilimi ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir.

Adsorpsiyonda en temel kabul, katı yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin (X), çözültide çözünen madde (A) tarafından doldurulmasını içermektedir. Stokiyometrik olarak bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Stumm, 1992).



Burada;

A: çözültideki çözünen maddeyi,

X: adsorbanın adsorpsiyon bölgelerini,

AX: adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen maddeyi ifade etmektedir.

Tepkimeye ait denge sabiti Eşitlik (3.2)'de verilmiştir;

$$K_{ads} = \frac{[AX]}{[A][X]} \quad (3.2)$$

Buradan [AX] çekildiğinde;

$$[AX] = K_{ads} \cdot [A] \cdot [X] \quad (3.3)$$

Adsorban yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi X_T olarak alındığında (Stumm, 1992);

$$X_T = [X] + [AX] \quad (3.4)$$

olacağından buradan [X] çekildiğinde,

$$[X] = X_T - [AX] \quad (3.5)$$

bulunmaktadır. Eşitlik (3.5), eşitlik (3.3)'de yerine koyulduğunda;

$$[AX] = K_{ads} \cdot [A] \cdot (X_T - [AX]) \quad (3.6)$$

$$[AX] = \frac{X_T K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad (3.7)$$

denklemini oluşturmaktadır. q_d : [AX]/adsorban kütlesi ve q_{max} : X_T /adsorban kütlesi olarak alındığında Langmuir modeline ait eşitliğe ulaşılmaktadır (Stumm, 1992);

$$q_d = \frac{q_{\max} b C_d}{1 + b C_d} \quad (3.8)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte;

q_d : Denge de birim adsorban kütlesinde adsorplanan maddenin miktarı
(mg/g adsorban),

C_d : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimini (mg/L),

C_0 : Başlangıç derişimini (mg/L),

m : Adsorbanın çözeltideki derişimini (g/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabiti (Langmuir sabitini),

q_{\max} : Adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır (Aoyama et al., 2000);

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_d}{q_{\max}} \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max} C_d} \quad (3.10)$$

q_{\max} ve b değerleri, C_d 'ye karşı C_d/q_d grafiğinin veya $1/C_d$ 'ye karşı $1/q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından elde edilmektedir.

Langmuir modeli, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir (Noll et al., 1992);

a) Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.

b) Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

c) Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.

d) Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır ve maksimum adsorpsiyon; adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

e) Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

3.3.2.Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm eşitliği adsorplanan derişimindeki artışla, adsorban yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Noll et al., 1992);

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n} \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorplanan maddeye bağlı olarak değişim göstermektedir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan $1/n$ terimi sistemin enerji heterojenliğine ve adsorblanan molekülün boyutuna bağlıdır ve heterojenlik faktörü olarak adlandırılmaktadır. K_f ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir.

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması $\ln K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir(Noll et al., 1992) ;

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d \quad (3.12)$$

K_f ve n değerleri, $\ln C_d$ 'ye karşı çizilen $\ln q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından saptanabilmektedir.

3.3.3.BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modeli

Brunauer, Emmett, Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi amacı ile genişletilmiş halidir. Bu modelin matematiksel eşitliği (Kumbur vd., 2005);

$$q_d = \frac{K_B C_d q_{\max}}{(C_{B_s} - C_d) \left[1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_d}{C_{B_s}} \right) \right]} \quad (3.13)$$

şeklinde-dir. Bu eşitlik doğrusal olarak ifade edildiğinde;

$$\frac{C_d}{(C_{B_s} - C_d) q} = \frac{1}{K_B q_{\max}} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B q_{\max}} \right) \cdot \left(\frac{C_d}{C_{B_s}} \right) \quad (3.14)$$

şekline dönüşmektedir. Burada;

K_B : BET izoterm sabitini,

C_{B_s} : Bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimini (mg/L) göstermektedir.

BET kuramı, ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarların aynı olduğunu kabul etmektedir. Ayrıca bu kuram, ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada da adsorplama olabileceğini ifade etmektedir. Her bir tabaka için moleküllerin kendi arasında hiçbir etkileşme olmadığı da bu kuramın varsayımlarındandır.

3.3.4.Redlich-Peterson izoterm modeli

Redlich-Peterson izoterm modeli, 1959 yılında Redlich ve Peterson tarafından geliştirilmiş olup üç parametrelili bir denklem ile ifade edilmektedir. Bu eşitlik geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmede kullanılmaktadır (Aksu ve İşoğlu, 2005).

$$q_d = \frac{K_{RP} \cdot C_d}{(1 + a_{RP} C_d^\beta)} \quad (3.15)$$

Burada; K_{RP} (L/g) ve a_{RP} (L/mg) Redlich-Peterson İzoterm sabitleri ve β , 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlik yüksek adsorplanan derişimlerinde Freundlich izotermine, $\beta=1$ olması durumunda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır(Aksu ve İşoğlu, 2005). Eşitlik doğrusal hale getirildiğinde (Ho, 2003);

$$\ln[K_{RP} \cdot C_d / q_d - 1] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_d \quad (3.16)$$

denklemini elde edilmektedir. $\ln[K_{RP} \cdot C_d / q_d - 1]$, $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi β ve kayması a_{RP} olan bir doğru elde edilmektedir (Ho, 2003).

3.3.5.Temkin izoterm modeli

Bu model adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik olmadığını, lineer olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir (Unuabonah et al., 2007). Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$q_d = \frac{RT}{bT} \ln (A_T C_d) \quad (3.17)$$

Burada; b_T ve A_T Temkin izoterm sabitlerini, R: evrensel gaz sabitini (8,314 j/molK), C_d : dengede çözültide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L), T: sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

3.4.Adsorpsiyon Mekanizması

Bir çözültide bulunan çözünenin adsorpsiyonla gideriminde dört muhtemel basamak bulunmaktadır (Kumbur vd., 2006; Keskinan vd.,2003):

1. İlk basamak sıvı fazda bulunan çözünenin, taneciğı çevreleyen sıvı film tabakasının sınırına doğru taşınımını içermektedir (bulk solution transport). Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.

2. İkinci basamak çözünenin sıvı filminden katı yüzeyine difüzyonunu içermektedir (film mass transfer / boundary layer diffusion).

3. Üçüncü basamakta çözünenin, tanecik içerisine difüzyonu gerçekleşmektedir (intraparticle diffusion).

4.Son basamakta ise çözünenin, gözenek içindeki aktif merkezlere adsorpsiyonu meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve sınır tabaka difüzyonu, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilmektedir.

3.4.1.Sınır tabaka difüzyon modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında yüzeydeki madde derişiminin (C_x) ve tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanmaktadır. Madde derişiminin zamana bağılı değışimi sıvı-katı aktarım katsayısı olan β_L 'ye aşağıdaki eşitlikle bağılıdır (Kara vd., 2003; Choy et al., 2004).

$$dC/dt = -\beta_L S (C-C_x) \quad (3.18)$$

Burada; C_x tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. C herhangi bir t anında çözültideki madde derişimini ifade etmektedir ve $t=0$ anında $C=C_0$ 'dır. Bu kabuller ile Eşitlik 3.18 sadeleştirildiğinde (Kara vd., 2003; Choy et al., 2004);

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -\beta_L S \quad (3.19)$$

Burada; β_L (cm/dak) dış kütle aktarım katsayısını, C_t (mg/L) herhangi bir zamandaki madde derişimini, C_0 (mg/L) başlangıçtaki madde derişimini ve S kütle transferi için spesifik yüzey alanını göstermektedir. Adsorpsiyonun başlangıcında yani $t=0$ anında $C_t = C_0$ 'dır ve dış kütle aktarım katsayısı, zamana karşı çizilen C_t/C_0 eğrisinin başlangıç eğiminden hesaplanmaktadır. Dış kütle aktarım katsayısının (β_L) yüksek olması, dış kütle aktarım direncinin düşük olduğunu göstermektedir (Kara vd., 2003; Choy et al., 2004).

Dış kütle aktarım katsayısını saptamak amacı ile spesifik yüzey alanı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır (Ho et al., 2002 Özer vd., 2004);

$$S = \frac{q_{\max} NA}{M} \quad (3.20)$$

Burada;

S = Spesifik yüzey alanı (m^2/g adsorban)

q_{\max} = Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

N = Avogadro sayısı : $6,02 \times 10^{23}$ (1/mol)

A = İyonun kesit alanı (m^2)

M = Molekül ağırlığı (g/mol) olarak verilmektedir.

Krom için atom yarıçapı $1,25 \times 10^{-10}$ m olup, metal iyonu kesit alanı $4,91 \times 10^{-20}$ m² ve molekül ağırlığı 51,996 g/mol'dür (Petrucci and Harwood, 1995).

3.4.2. Tanecik içi difüzyon modeli

Birçok durumda tanecik içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Bu durum Weber ve Morris tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak saptanabilmektedir [Keskinan vd., 2003; Kadirvelu et al., 2005; Mall et al., 2005].

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} \quad (3.21)$$

Burada;

q_t = t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_p = Tanecik içi difüzyon katsayısıdır (mg/g.dak^{0.5})

Tanecik içi difüzyon katsayılarının saptanması amacı ile farklı başlangıç madde derişimleri ve farklı adsorban derişimleri için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri çizilmektedir.

Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka (boundary layer) difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır (Bhattacharyya and Sharma, 2005).

3.4.3. Yalancı-birinci merteye ve yalancı-ikinci merteye kinetik modeller

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacı ile en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı-birinci merteye ve yalancı-ikinci merteye kinetik modellerdir.

3.4.3.1. Yalancı-birinci merteye kinetik model

Lagergren (1898), oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerindeki sıvı-katı faz adsorpsiyon işleminin kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci merteye hız denklemini ortaya koymuştur. Bu modelin adsorpsiyon kapasitesine dayalı olan adsorpsiyon hızına ait en eski model olduğu söylenebilir (Qui et al. 2009). Çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bu model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Bhattacharyya and Sharma, 2005; Mohan et.al., 2006);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_d - q_t) \quad (3.22)$$

Formülün $t=0$ anında $q_t=0$ ve $t=t$ anında $q_t=q_t$ sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{q_d - q_t} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \quad (3.23)$$

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.24)$$

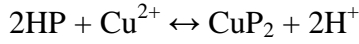
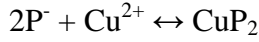
şekline dönüşmektedir. Burada; k_1 birinci merteye adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t 'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.

Adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik ifadeleri çözümleri derişimine dayananlardan ayırmak için, Lagergren'in birinci merteye hız denklemini yalancı birinci merteye olarak adlandırılmaktadır (Ho and Mckay, 1998a). Birçok durumda yalancı birinci merteye kinetik model, temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp, genelde

adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Model son zamanlarda, değişik alanlardaki atık sudaki kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Hameed and El-Khaiary, 2008a; Tan et al., 2008)

3.4.3.2.Yalancı ikinci mertebe kinetik model

1995 yılında, Ho turba kömürünün katyon-değişim kapasitesinden sorumlu olan aldehitler, ketonlar asitler gibi kömür üzerinde mevcut polar fonksiyonel gruplar ve çift değerli metal iyonlarının kimyasal bağlanmasını içeren, çift değerli metal iyonlarının turba kömürü üzerindeki adsorpsiyonunun kinetik prosesini tanımlamıştır (Ho and McKay, 1998b). Cu^{2+} iyonlarının turba kömürü üzerindeki adsorpsiyonu aşağıdaki denklemlerle gösterilebilmektedir (Coleman et al., 1956).



Burada P⁻ ve HP turba kömürü üzerindeki aktif bölgelerdir.

Yukarıdaki iki denklem için ortak varsayımlar; adsorpsiyonun 2. mertebe olabilmesi ve turba kömürü ve çift değerli metal iyonları arasındaki elektron paylaşımı ve değişiminden kaynaklanan kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyon) hız sınırlayıcı basamak olabileceğidir. Ek olarak adsorpsiyon Langmuir eşitliğine uymaktadır (Ho and McKay, 2000)

Bu modele ait eşitlikler aşağıda verilmiştir (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Jiangua, 2005). Modele göre itici güç $(q_d - q_t)$ mevcut aktif merkezlerle orantılıdır (Qiu, et.al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (3.25)$$

Eşitlik 2.25'in $t=0$ anında $q_t=0$ ve $t=t$ anında $q_t=q_t$ sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{(q_d - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_2 dt \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{(q_d - q_t)} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \quad (3.27)$$

şekline dönüşmektedir. Bu da lineer forma dönüştürüldüğünde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (3.28)$$

elde edilir. Burada $k_2 q_d^2$ başlangıçtaki adsorpsiyon hızını gösterir(Qiu, et.al., 2009).

Adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik ifadeleri çözelti derişimine dayananlardan ayırmak için, Ho'nun ikinci mertebe hız denklemi yalancı ikinci mertebe olarak adlandırılmaktadır (Ho, 2006). Bu denklem sulu çözeltilerden metal iyonlarının, boyların ve yağların adsorpsiyonunda başarıyla uygulanmaktadır (Yan and Viraraghavan, 2003; Qiu, et.al., 2009).

Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti (k_2) t 'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından hesaplanmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar sonucunda bulunan k (hız sabiti) değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminde E_a (Aktivasyon enerjisi) saptanabilmektedir (Tewari et al., 2005).

Arrhenius denklemi;

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.29)$$

Burada; k_0 = sıcaklığa bağlı faktörü (g/mg.dak), E_a = aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R = Evrensel gaz sabitini (1,987 cal/mol-K) ve T = Sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Denklem lineerleştirildiğinde,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.30)$$

ifadesi elde edilmektedir.

Farklı sıcaklıklar için saptanan k değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizildiğinde E_a değeri eğimden saptanabilmektedir. E_a , adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji ihtiyacını göstermektedir. Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon türü hakkında fikir verebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tür adsorpsiyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon da yeralan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'ün (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik olup bağlar fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimelerin ısısı ile aynı öneme sahiptir ve 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır (Özer vd., 2004).

3.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0), adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler olan; ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır (Tewari et al., 2005; Yavuz vd., 2003; Ozcan vd., 2006).

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.31)$$

denkleminde ΔH^0 değerinin negatif (egzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kadbaşı, 1996).

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8.314 j /mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_d = \frac{q_d}{C_d} \quad (3.32)$$

denklemlerle denge sabiti (K_d) hesaplanır.

Yukarıdaki denklemde hesaplanan K_d aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky et al., 2002)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (3.33)$$

Eşitlik 3.33 ve Eşitlik 3.31 ile birleştirilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\ln K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (3.34)$$

Eşitlik 3.34 kullanılarak $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesim noktası da ΔS^0 'ı verecektir (Nollet et al., 2003)

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG^0 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'ın pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. ΔH^0 'ın büyüklüğü biyosorpsiyonun tipini yani fiziksel ya da kimyasal olacağını belirlemektedir. Eğer biyosorpsiyon ısısı $2,1$ ve $20,9$ kJ mol^{-1} aralığında ise fiziksel; $20,9$ ve $418,4$ kJ mol^{-1} aralığında ise kimyasal bir proses meydana gelecektir (Deng et al., 2007).

3.6.Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu; içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların giderimi
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidlerin giderimi
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Azotlu ve klorlu organik maddelerin uzaklaştırılması,

- Klor ihtiyacının azaltılması.

3.7.Krom Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar:

Alvarez et al. (2006), Cr(VI) iyonlarının endüstriyel atık sulardan ve sentetik çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarında, lignoselülozik materyallerin 450-650°C'de asit ($AlCl_3$, HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4) ve bazla (NaOH) aktive edilmesiyle elde edilen adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban dozu ve temas sürelerinin adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Cr(VI) için en iyi adsorbanın H_3PO_4 ile aktive edilen materyal olduğunu ve adsorpsiyon izotermine Langmuir eşitliğine uygunluğunu tespit etmişlerdir (Dinçtürk, 2007).

Argun vd. (2006), Cr(VI), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında HCl ile modifiye edilmiş meşe talaşını kullanmışlar ve bu adsorpsiyona; pH, adsorban dozu, çalkalama hızı, temas süresi ve derişimin etkisini araştırmışlar ve ikinci mertebeden kinetiğini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermine uygunluğunu, normal şartlar altında tepkimenin endotermik olduğunu, maksimum verimin Cu(II) için pH 4'te %93, Ni(II) için pH 8'de %82 ve Cr(VI) için pH 3'te %84 olduğunu rapor etmişlerdir.

Bayat (2002), iki farklı kömür külü kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını karşılaştırmıştır. Adsorpsiyon üzerinde temas süresinin, pH'nın ve başlangıç madde derişiminin etkileri incelenmiştir.

Dakiky et al. (2002), yün, zeytin, talaş tozu, çam yaprakları, kaktüs yaprakları ve mangal linyit kömürü kullanarak endüstriyel atık sulardan Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Seçimli metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, metal derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Hamadi et al. (2001), lastik ve talaş tozunu piroliz etmişler, elde ettikleri adsorban maddelerle atık sulardan Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Bu çalışmada adsorpsiyon üzerinde derişimin, sıcaklığın, parçacık büyüklüğünün ve pH'ın etkileri incelenmiş, maksimum adsorpsiyon pH 2'de gözlenmiştir.

Lakatos et al. (2002), düşük ranklı kömür ve bitümlü kömür kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Melo and D'Souza, (2004), Ocimum Basilicum tohumları kullanarak Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Tohumları asitlerle, alkalilerle muamele ettikleri veya suda kaynattıkları zaman metalin bağlanma kapasitesinde değişiklik gözlenmiştir. pH artışıyla birlikte biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı, maksimum adsorpsiyonun 1-1,5 pH aralığında olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon üzerinde Cd(II), Cu(II), Ca(II) ve Na(II) iyonlarının etkileri gözlenmemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanmıştır.

Özdemir vd. (2003), Ochrobactrum Anthropi'yi kullanarak, sulu çözeltilerden zehirli metaller olan krom, kadmiyum ve bakır giderimini çalışmışlardır. Cr(VI), Cd(II) ve Cu(II)'in optimum adsorpsiyon pH değerlerini sırasıyla 2,0, 8,0 ve 3,0 olarak bulmuşlardır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinin Cr(VI), Cd(II)'in kısa süreli biyosorpsiyonunu tanımlamak için uygun olduğu açıklanmıştır.

Özdemir vd. (2004), Cr(VI), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu için bakteri biyokütlesini (*Pantoea sp.*) kullandıkları çalışmalarında Cr(VI) iyon derişimini 28,9 mg/L'den 245,2 mg/L'ye arttırdıklarında birim biyosorbent başına adsorplanan metal miktarının da 7,81 mg/g'dan 53,8 mg/g'a arttığını saptamışlardır.

Raji and Anirudhan (1998), poliakrilamid aşılı talaşın Cr(VI) adsorpsiyonunda, kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak adsorban miktarı, başlangıç adsorban derişimi ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca farklı iyonlarla da çalışılmış, Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde etkilerinin olmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Selvaraj et al. (2004), damıtık çamur kullanarak sulu çözeltilerden ve endüstri atıklarından Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluk göstermiştir

Mohanty et al. (2003), Terminalia arjuna fındığından elde ettikleri aktif karbonu sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kullanmışlardır. Yapılan çalışmada fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun Cr(VI) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığı ortaya konmuştur. Elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyum sağlamıştır.

Acar ve Malkoç (2004), kayın ağacından elde ettikleri talaş tozunu kullanarak, kesikli yöntemle sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Optimum temas süresi 80 dakika iken maksimum giderim pH 1'de gözlenmiştir. Cr(VI)'nın başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.

Dinçtürk (2007), sulu çözeltilerden talaş yardımıyla ağır metal adsorpsiyonunu artırmak için talaş tozlarını tartarik asit ile modifiye etmişlerdir. Modifiye talaş (TMT) ve modifiye edilmemiş talaşın (NET) verimleri karşılaştırılmıştır. Kesikli yöntemle yapılan bu çalışmada ağır metal gruplarının (Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Zn(II), ve Cd(II)) sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması araştırılmıştır. Tartarik asitle modifiye edilmiş (TMT) ve modifiye edilmemiş (NET) talaşlara ait adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç metal derişimi, sıcaklık, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri rapor edilmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri çalışılarak mevcut sistem için 25°C'de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermlerinin uygulanabilirliği test edilmiştir. Her iki adsorban sulu çözeltilerden ağır metal uzaklaştırılmasında etkili bulunmuştur. Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(III) pH 7-8 aralığında, Cr(VI) pH 4-5 aralığında Cu(II) ve Cr(III) 25 °C'de, Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) 65°C'de TMT tarafından maksimum giderime ulaşmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneyisel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri

4.1.1. Şeker pancarı

Botanikte “beta vulgaris saccharifera” adıyla bilinen şeker pancarı iki yıllık bir bitkidir: Birinci yıl, tohumdan kök ve yapraklar oluşur ve kökte besin olarak sakkaroz toplanır. İkinci yıl bitki tohum verir. Şeker pancarının yoğunluğu 0,65- 0,82 g/cm³ ve donma noktası 2-4 °C’dir.

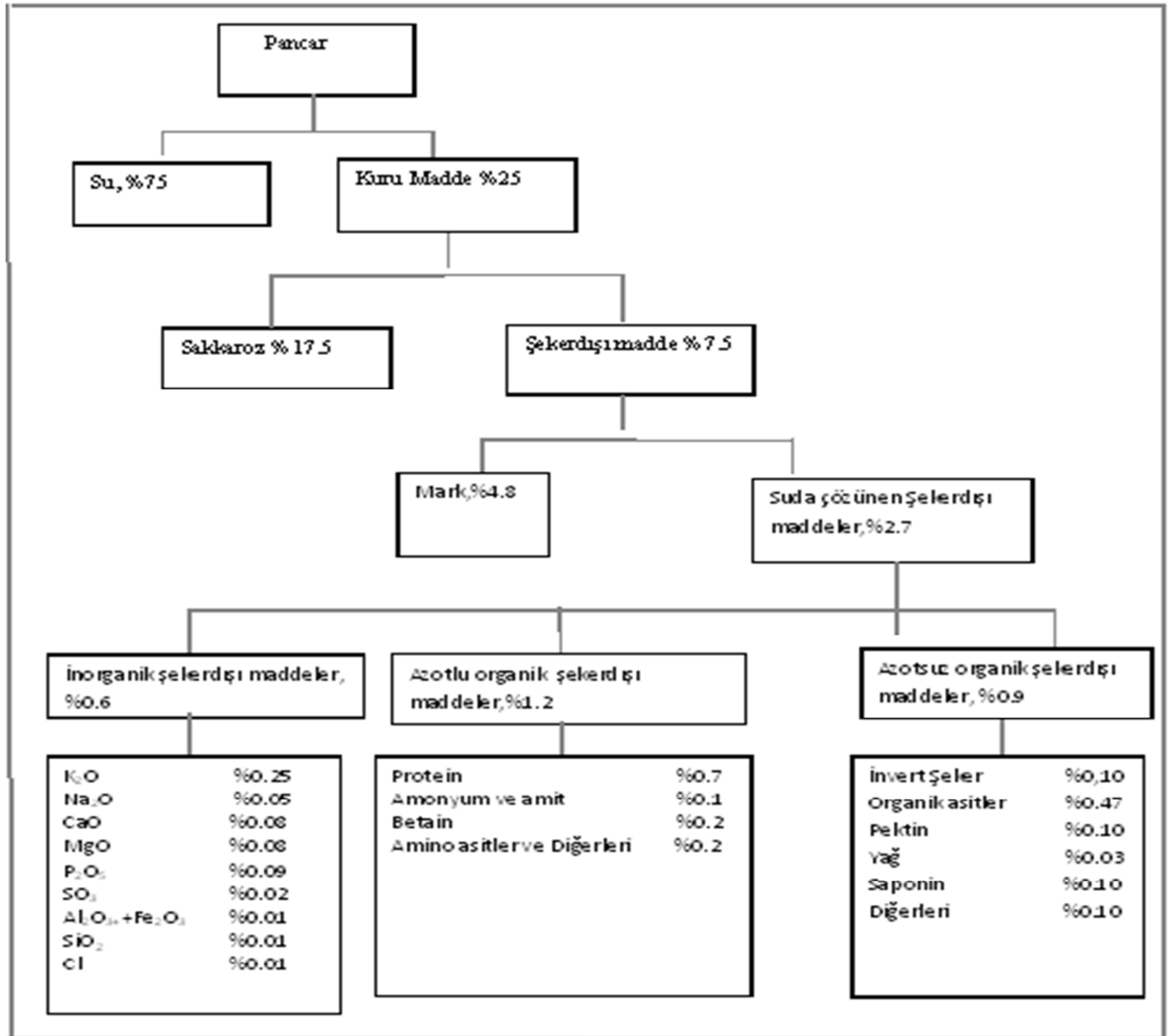
Şeker pancarının bileşimi kullanılan tohum cinsi, toprak, gübreleme, iklim koşulları, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi arasındaki süre ve koşullar ile benzeri faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir.

Şeker pancarının yaklaşık %75’i su, %25’i kuru maddeden oluşmaktadır. Kuru maddenin en önemli bileşeni, pancarın yaklaşık %17,5’ini oluşturan sakkarozdur. Pancarın kapsadığı maddelerin cins ve miktarları Şekil 4.1’de verildiği şekilde genel olarak özetlenebilir. Sakkaroz dışındaki kuru madde, suda çözünen ve çözünmeyen olarak ikiye ayrılabilir. Suda çözünen şeker dışı maddeler pancarın ortalama olarak %2,7’sini oluştururken suda çözünmeyen şeker dışı maddeler %4,8’ini oluşturmaktadır. Suda çözünmeyen maddelere mark adı verilir. Mark, şerbet üretimi sırasında küspe adı verilen, şeker ve suda çözünen bileşenleri ekstrakte edilerek alınmış pancar atığında toplanır.

4.1.2. Şeker pancarı pülpü

Şeker fabrikalarında şeker pancarı fabrikasyona basınçlı su ile sevk edilir. Su ile yüzdürme esnasında pancardan kopan parçalar, pancarın fabrikaya sevki sırasında kopan parçalar ve pancarla fabrika sahasına gelen ot vb. maddeler yüzdürme suyunda

kalır. Pancar yüzdürme suyu; pülp tutan adı verilen üzerinde suyun geçişini ve bu pancar artıklarının tutulmasını sağlayan süzgeçler bulunan cihazdan geçirilir. Bu cihazın ön kısmında kalan pancar kırıntıları ot v.b “Pülp” olarak adlandırılır. Pülp genellikle hayvan yemi olarak çiftçiye verilir. Pülp pancarın işlem görmemiş artığı olduğu için şeker pancarında bulunan bütün bileşenler aynı zamanda pülpün yapısında da bulunmaktadır.



Şekil 4.1: Şeker pancarının bileşimi

4.1.3.Şeker pancarı küspesi

Şeker fabrikasyonunda şeker pancarından sakkaroz (şeker) su ile ekstraksiyon yöntemiyle kazanılır. Bu işlem haşlama teknesi ve difüzyon kulesi yardımıyla gerçekleştirilir. Pancar bıçaklarında kıyım haline getirilen şeker pancarı; içerisinde 70-75°C sıcaklıkta su bulunan haşlama teknesine üstten giriş yaparak, haşlama içerisindeki kollar yardımıyla diğer uca hareket ettirilir. Bu esnada pancardaki sakkaroz ve suda çözünen şeker dışı maddeler suya geçmeye başlar. Haşlama teknesinin diğer ucuna ulaşan kıyımlar 2 adet kıyım pompası vasıtasıyla difüzyon kulesinin alt kısmından kuleye basılır. Difüzyon kulesi içerisindeki sabit ve hareketli kollar vasıtasıyla kıyımlar yukarı doğru hareket ederken, üst taraftan gelen difüzyon besleme suyu ile yıkanarak şekeri alınır. Kıyımlar difüzyonun üst kısmındaki çıkış helezonlarından difüzyon kulesi dışına atılır. Difüzyonun çıkış helezonlarından dışarı atılan kıyımlar küspe olarak adlandırılır. Elde edilen bu küspe bir dizi helezon sisteminden geçerek küspe preseleri adı verilen içerisinde karşılıklı helezonlar bulunan aparatta sıkılarak (küspede kalan şekerin alınması için) küspe bantlarına aktarılır. Bu bantlar vasıtasıyla fabrika dışındaki küspe sahasına taşınır ve hayvan yemi olarak çiftçiye satılır. Küспенin bileşiminde Mark adı verilen ve suda çözünmeyen; selüloz, lignin, hemiselüloz, araban, galaktoz ve çözünmeyen pektik maddeler ve az miktarda sakkaroz bulunmaktadır.

4.2.Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon yöntemiyle model çözeltilerden, şeker pancarı pülpü ve küspesi adsorban olarak kullanılarak krom gideriminin yapıldığı bu çalışmada; adsorban boyutu, adsorban dozu, başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan Cr(VI) içeren çözeltiler $K_2Cr_2O_7$ tuzunun 1000 mg/L'lik stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlandı. Cr(VI) derişimleri UV Spektrofotometre (Shimadzu marka UV-120-01) cihazıyla tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan küspe ve pülöp numuneleri Eskişehir Şeker Fabrikasından temin edilmiştir.

Adsorban olarak kullanılan şeker pancarı küspesi ve pülöpü 100°C'lik etüvde yaklaşık 24 saat kurutulmuş ve lif boyutu tungsten halkası ile öğütölerek toz boyutuna düşürölümüştür. Elde edilen malzeme 6-elek sistemi (90-112-150-224-425-600 µ) ile elenmiştir. Sonra adsorbanlar 65°C'lik etüvde 1 saat bekletilmiş, distile su ile yıkanmış ve 100°C'de 1 gün kurutulmuştur. Deneylerde sırasıyla adsorban boyutunun, adsorban dozunun, çözelti başlangıç derişiminin ve pH'sının, adsorpsiyon sıcaklığının ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneylerde sıcaklığı sabit tutmak için çalkalayıcı su banyosu (Mammert) kullanılmıştır. Belirli parametrelerde hazırlanan numuneler süzgeç kağıdından süzölerek, denge derişimlerinin tespit edilmesi için UV Spektrofotometre cihazıyla analizleri yapılmıştır. Başlangıç derişimleri bilinen çözeltilerin denge derişimleri de bulunarak, Cr(VI) giderim yüzdesi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Cr(VI) Giderimi (\%)} = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

C_d = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki Cr(VI) derişimi (mg/L)

C_0 = Başlangıçtaki Cr(VI) derişimi (mg/L)

4.3.Krom(VI) Miktarı Tayini

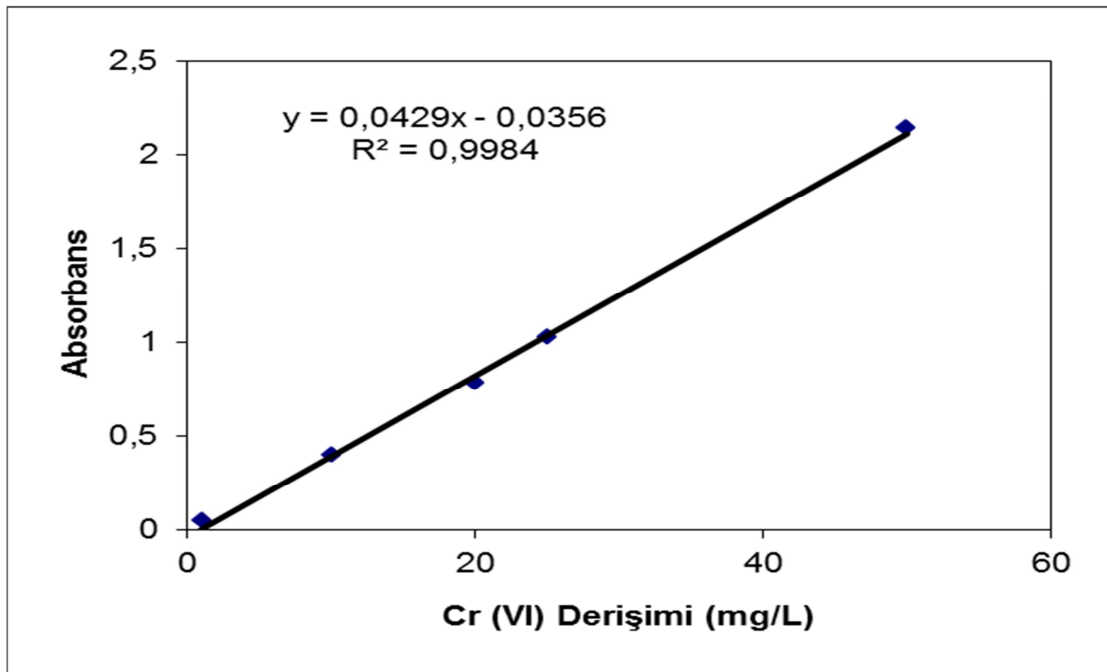
Cr(VI) tayinini gerçekleştirebilmek için aşağıdaki uygulamalar yapılmıştır:

Standart eğrinin hazırlanması amacı ile 1,414 g $K_2Cr_2O_7$ deiyonize suda çözülmüş ve 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilinin 1 mL'si 500 µg Cr(VI) içermektedir. Stok Cr(VI) çözeltisi kullanılarak ve

deiyonize su ile uygun seyreltmeler yapılarak, farklı derişimleri sağlayacak şekilde (1, 10, 20, 25, 50 mg/L) standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Cr (VI) tayininde kullanılacak difenil karbazit çözeltisi, 250 mg 1,5-difenil karbazitin 50 mL saf asetonda çözümlenmesi ile hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin ve örneklerin pH'sını $1,0 \pm 0,3$ 'e ayarlamak için 0,2 N H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır.

Stok çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak pH değeri 0,2 N H_2SO_4 ile $1,0 \pm 0,3$ 'e ayarlanmış ve 100 mL'lik balon jodelere aktarılmış, distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine 2 mL difenil karbazit çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve mor renkli kompleks oluşumu için 10 dakika beklenmiştir. Tepkime süresinin ardından standartların UV Spektrofotometresinde 540 nm'de absorbansları tespit edilmiş ve absorbansa karşı derişim grafiğı çizilmiştir (Standart Methods, 1985).



Şekil 4.2: Cr(VI) derişimine karşı absorbans doğrusu

Adsorpsiyon çalışmalarında ise belirlenen temas süresinin sonunda süzgeç kağıdından süzme ile adsorbann çözelti birbirinden ayrılmış, sıvı kısımda standartlara uygulanan şekilde Standart Metotlarda belirtilen, spektrofotometrik yöntemle Cr(VI) tayini yapılmıştır (Selvi vd., 2001; Ucu vd., 2002; Bai and Abraham, 2003).

4.4.Adsorban Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi

Doğal şeker pancarı küspe ve pülpünün 90-112 μ , 112-150 μ , 150-224 μ , 224-425 μ ve 425-600 μ boyutundaki numunelerinden 0,5'er gram alınarak 25 mg/L derişime sahip Cr(VI) çözeltisinden 25 mL eklenmiş ve 45°C'deki çalkalayıcı su banyosunda (140 rpm) 1 gün süreyle kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Daha sonra numunelerin analizleri UV spektrofotometre cihazı ile yapılarak adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Adsorban boyutuna karşı % giderim grafiklenerek diğer parametrelerle yapılacak çalışmalarda kullanılacak uygun adsorban boyutu belirlenmiştir. Buna göre (150 – 224 μ) adsorban boyutunun uygun olduğu görülmüştür.

4.5.Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

Adsorban dozunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak (150-224 μ) boyutundaki küspe ve pülp numunelerinden sırasıyla 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,0 g; 1,5 g ve 2,0 g alınarak; 25 mg/L derişime sahip Cr(VI) çözeltisinden 25 mL eklenerek 45°C'deki çalkalayıcı su banyosunda 1 gün süreyle kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon dozunun etkisi, ticari bir aktif karbon ile deneyler yapılarak karşılaştırılmıştır.

4.6.Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi

1000 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisinden 10, 20; 25; 50 mg/L başlangıç derişimlerinde 100'er mL'lik çözeltiler hazırlandı. Adsorban dozunun etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, bu deneyde kullanılacak adsorban dozu belirlendi. Buna göre 0,5 g pülp ve 0,5 g küspe olmak üzere her bir adsorban için 5'er tartım yapıldı.

Hazırlanan çözeltilerden 25'er mL alınarak tartılan adsorbanlar üzerine eklendi. Elde edilen çözeltiler, 1 gün süreyle çalkalayıcı su banyosuna (140 rpm hızında) koyuldu ve daha sonra süzülerek berrak kısmı ayrıldı. UV Spektrofotometre cihazı ile analizleri yapıldı. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı ve her adsorban için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu belirlendi.

4.7.pH'nın Etkisinin Belirlenmesi

Bu çalışma farklı pH değerlerinin Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere yapıldı. Başlangıç derişimi 100 mg/L olan Cr(VI) çözeltilerinin pH'sını ayarlamak için seyreltik NaOH veya H₂SO₄ çözeltileri kullanıldı. 25°C sıcaklığında, derişimi 25 mg/L olan çözeltilerden 25'er mL alınarak pH'ları 1; 3; 5; 7; 9 ve 11 değerlerinde olmak üzere pH-metre yardımıyla pH ayarlamaları yapıldı. Deneyde kullanılmak üzere 0,5'er gram pülp ve küspe tartılarak hazırlanan çözeltiler üzerine ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 1 gün boyunca 45°C'deki 140 rpm hızındaki çalkalayıcı su banyosuna koyuldu ve alınan çözeltiler süzülerek berrak kısımları ayrıldı. UV Spektrofotometre cihazı ile analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı.

4.8.Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

Uygun madde boyutundaki 0,5 g pülp ve 0,5 g küspe numuneleri tartılarak 25 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltilerinden 25'er mL eklendi. Hazırlanan bu numuneler bir gün boyunca 35°C'deki çalkalayıcı su banyosunda bekletildi. Aynı işlemler 45°C ve 55°C sıcaklığındaki su banyosu içinde gerçekleştirildi. Su banyosundan alınan numuneler süzgeç kağıdından süzülerek berrak kısımları ayrıldı ve UV Spektrofotometre cihazı ile analizleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon verimleri Eşitlik 4.1 ve K denge sabitleri Eşitlik 3.32 yardımıyla hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için 1/T'ye karşı ln K grafiğe geçirildi, eğim ve kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0 , Eşitlik 3.33 yardımıyla da ΔG^0 hesaplandı.

4.9. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde temas süresinin etkilerinin saptanması amacıyla 250 mL'lik erlen içerisinde 5 gram 150-224 μ boyutunda pülp hassas terazide tartılarak konulmuş ve üzerine derişimi 25 mg/L olan 250 mL Cr(VI) çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra 45°C sıcaklıktaki ve 700rpm hızındaki manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat bekletilmiştir. Başlangıçta 10 dakikada bir numune alınmış bir saat sonra saatlik numuneler alınarak absorbans değerleri UV Spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Aynı işlemler küspe numunesi için de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltide kalan Cr(VI) derişimleri ve adsorpsiyon verimleri belirlendi. Bu derişim değerlerinin belirli bir süre sonunda sabit bir değer aldığı gözlemlendi. Bu süre kullanılan adsorban madde için denge süresi olarak belirlendi. Her bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q) ilk derişimden son derişim çıkarılıp her iki adsorban için 20'ye bölünerek (250 mL çözelti ve 5 g adsorban ile çalışıldığından) elde edildi. Denge süresine karşılık gelen q değeri q_d olarak alındı.

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için ise Yalancı Birinci Derece Kinetik model ve Yalancı İkinci Derece Kinetik modelleri kinetik verilere uygulandı.

4.10. Adsorbanların Modifikasyonu

Şeker pancarı küspesi ve pülpünün adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacı ile kuvvetli asitle, zayıf asitle ve ısıl işleme modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.10.1. Kuvvetli asit ile modifikasyon

Kuvvetli asitle aktivasyon amacıyla yıkanmış ve kurutulmuş 150-224 μ boyutundaki şeker pancarı küspesi ve pülpünden 0,5'er gram alınarak 0,1 M Hidroklorik asit (35 mL) ile 24saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra katı malzeme filtrelenmiş, üzerindeki asit kalıntısı distile su ile yıkanmış ve etüvde 100°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen küspe HMK (hidroklorik asit modifiyeli küspe) ve pülp HMP (hidroklorik asit modifiyeli pülp) olarak adlandırılmıştır.

4.10.2. Zayıf asit ile modifikasyon

Zayıf asit ile modifikasyon amacıyla yıkanmış ve kurutulmuş 150-224 μ aralığındaki şeker pancarı küspesi ve pülpünden 0,5'er gram alınarak 0,1 M Asetik asit (35 mL) ile 24 saat boyunca çalkalayıcı su banyosunda işleme tabi tutulmuştur. Ardından katı malzeme filtrelenmiş, distile su ile üzerindeki baz kalıntısı yıkanmış ve etüvde 100°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen küspe AMK (asetik asit modifiyeli küspe) ve pülp AMP (asetik asit modifiyeli pülp) olarak adlandırılmıştır.

4.10.3. Isıl işlem ile modifikasyon

Isıl işlem ile modifikasyon amacı ile adsorbanlar (0,5 gram 150-240 μ aralığındaki şeker pancarı küspesi ve pülpü), 100 °C'ye getirilmiş deiyonize suda 60 dakika süre ile kaynatılmış ve ardından süzülerek 105 °C'de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbanlar, ısıl işlem ile aktivasyonun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen küspe IMK (ısı modifiyeli küspe) ve pülp IMP (ısı modifiyeli pülp) olarak adlandırılmıştır.

BÖLÜM 5

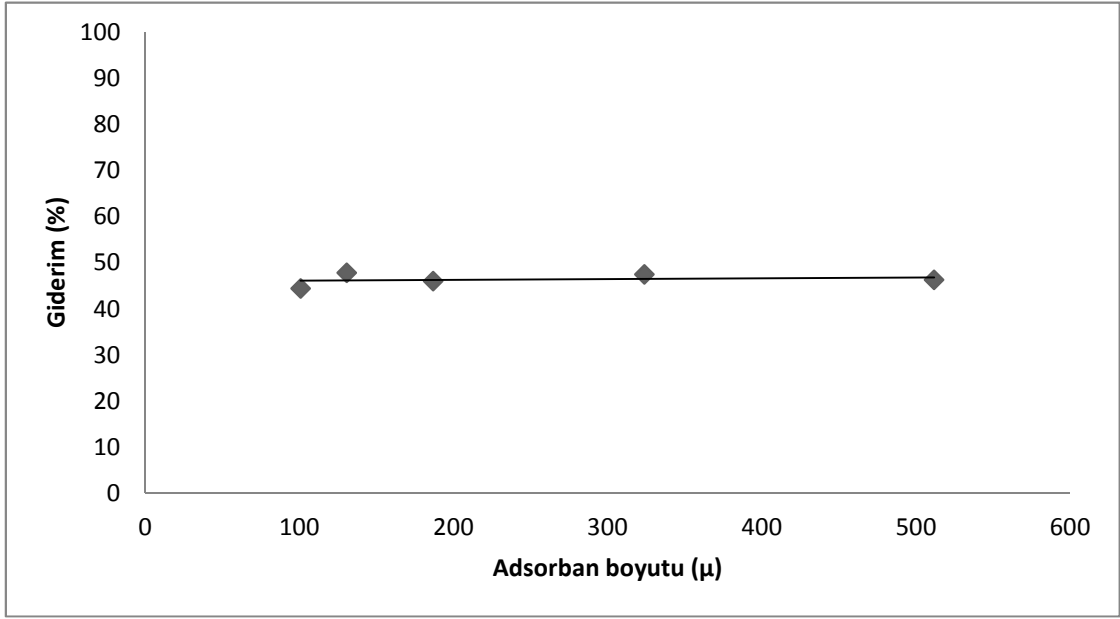
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

5.1.Adsorban Boyutu ile İlgili Bulgular

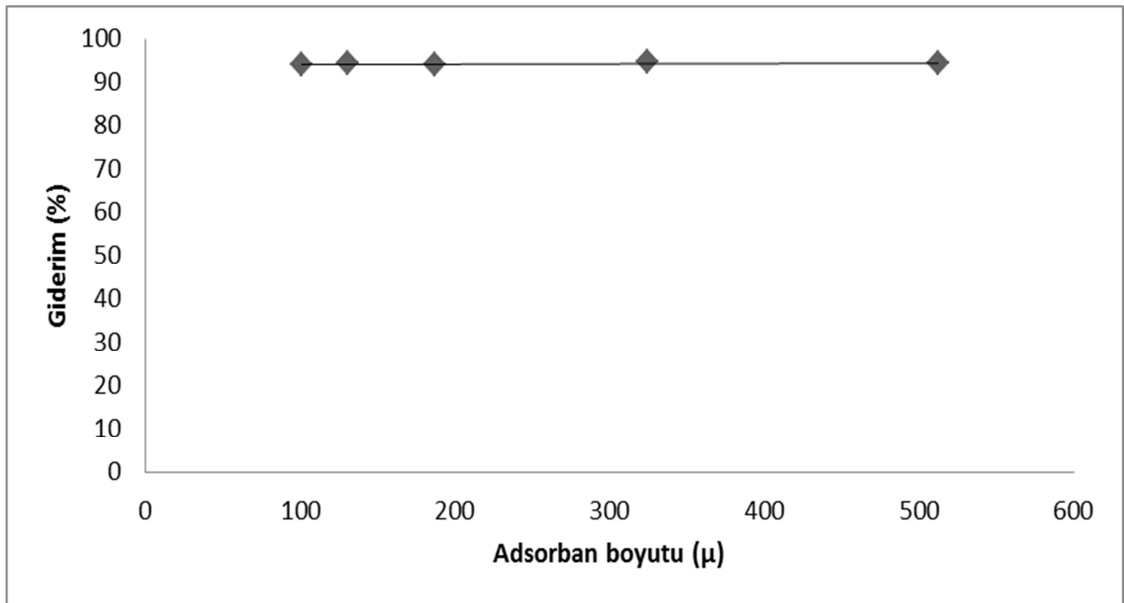
Küspe ve pülp için Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de adsorban boyutunun Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi verilmiştir.

Çizelge 5.1: Adsorban boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi (C_0 : 25 mg/L; Doz: 0,5 g/25 mL; T: 45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

Madde boyutu (μ)	Giderim (%)	
	Küspe	Pülp
90-112	44,34	94,22
112-150	47,79	94,41
150-224	45,92	94,03
224-425	47,41	94,59
425-600	46,20	94,50



Şekil 5.1: Şeker pancarı küspesi için madde boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.2: Şeker pancarı pülpü için madde boyutunun Cr(VI) giderimine etkisi

Adsorban boyutunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda her iki adsorban için adsorpsiyon veriminin adsorban boyutuyla çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Bundan sonraki deneylerde adsorban boyutu olarak 150 – 224 μ seçilmiştir.

Örnek vd. (2007), kesikli adsorpsiyon yöntemiyle sülfürik asit ve formaldehit modifiyeli meşe palamudu üzerine Pb(II) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada değişik meşe palamudu tanecik boyutunun etkileri incelenmiş ve Pb²⁺ adsorpsiyonunun azalan tanecik boyutuyla (500-710 μ 'dan 90-212 μ 'a) arttığı (yaklaşık % 6-13 artış) saptanmıştır. Adsorban boyutu 90-212 μ için formaldehit modifiyeli meşe palamudu ve sülfürik asit modifiyeli meşe palamudu için doyma kapasitesi değerleri sırasıyla 93,1 ve 96,8 mg/g Pb²⁺ bulunmuştur. Tanecik boyutundaki azalmanın, yüzey alanının artmasını sağlayarak, dış yüzey üzerinde adsorpsiyonun artmasına neden olacağını saptamışlardır. Adsorbanın dış yüzeyindeki adsorpsiyonun yanında, dış yüzeyden materyalin gözeneklerine doğru tanecik içi difüzyonun da olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca büyük tanecikler için kütle aktarımına difüzyon direncinin yüksek olacağını ifade etmişlerdir. Difüzyon yol uzunluğu ya da kütle aktarım direnci, temas süresi gibi çeşitli sebeplerle büyük taneciklerin adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olacağını saptamışlardır.

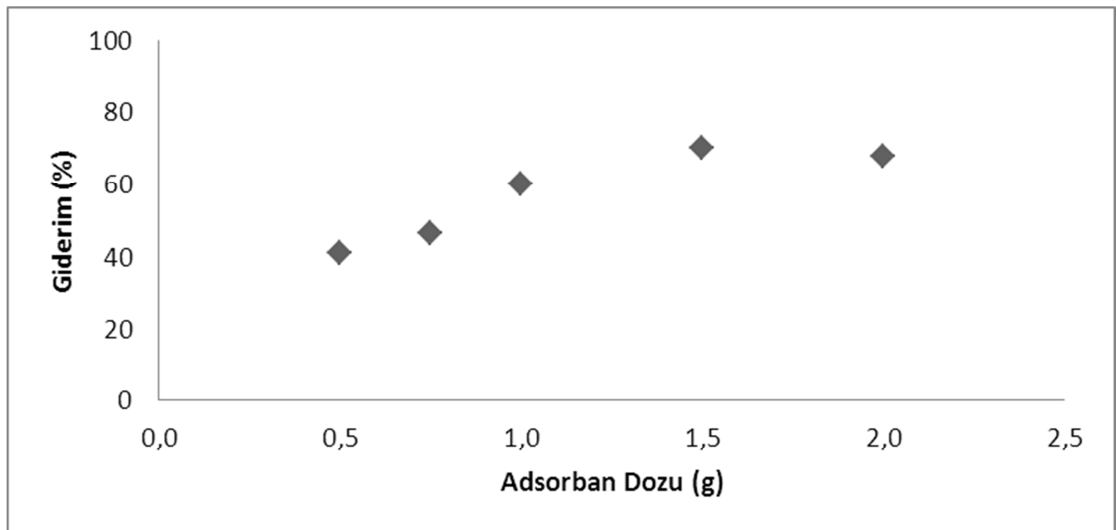
Bulut ve Baysal (2006), sulu çözeltilerinden Pb(II) iyonlarının giderimi için buğday kepeğini adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmada başlangıç metal derişiminin, temas süresinin, pH'ın, sıcaklığın, adsorban tanecik boyutunun ve çalkalama hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyosorpsiyonun etkinliği temas süresi, sıcaklık ve çalkalama hızının artırılması ile ve adsorbanın tanecik boyutunun küçültülmesi ile artırılmıştır.

5.2 Adsorban Dozu Etkisi ile İlgili Bulgular

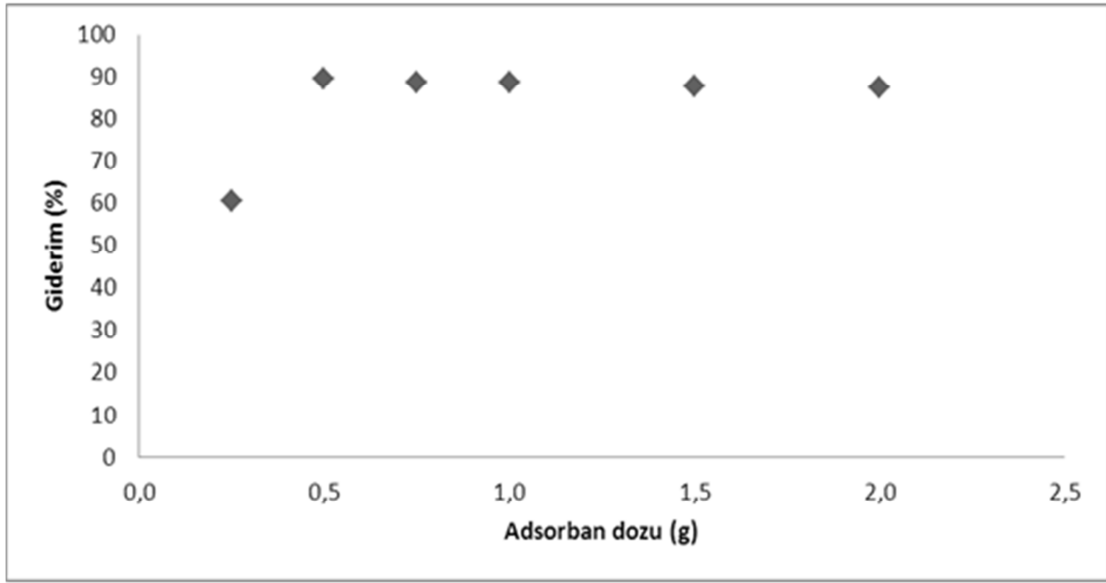
Çeşitli adsorban dozlarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 5.2 ve Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir

Çizelge 5.2: Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi ($C_0 = 25$ mg/L, Doz: 0,25-0,50-0,75-1,0-1,50-2,0 / 25 mL; T:45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

Adsorban Dozu (g)	Giderim (%)	
	Küspe	Pülöp
0,25	-	60,50
0,50	41,20	89,69
0,75	46,42	88,66
1,00	59,85	88,57
1,50	70,01	87,73
2,00	67,87	87,45



Şekil 5.3: Şeker pancarı küsperi dozunun Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.4: Şeker pancarı pülpü dozunun Cr(VI) giderimine etkisi

Adsorban dozunun Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda her iki adsorban için de adsorban dozunun artmasıyla Cr(VI) adsorpsiyon yüzdesi artmış ve belli değere kadar bu artış devam etmiş (25mg/l Cr(VI) çözeltisi ve 45°C sıcaklıkta pülp için 0,5 g ve küspe için 1,5 g) daha sonra sabitlenmiştir.

Şeker pancarı Pülp ve Küspesinin Cr(VI) uzaklaştırma etkinliğini ticari aktif karbon ile karşılaştırmak için aynı madde boyutundaki 0,5, 1,0 ve 2,0 gram ticari aktif karbon numuneleri aynı koşullarda Cr(VI) çözeltisiyle adsorpsiyona tabi tutulmuş ve Çizelge 5.3 ve Şekil 5.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

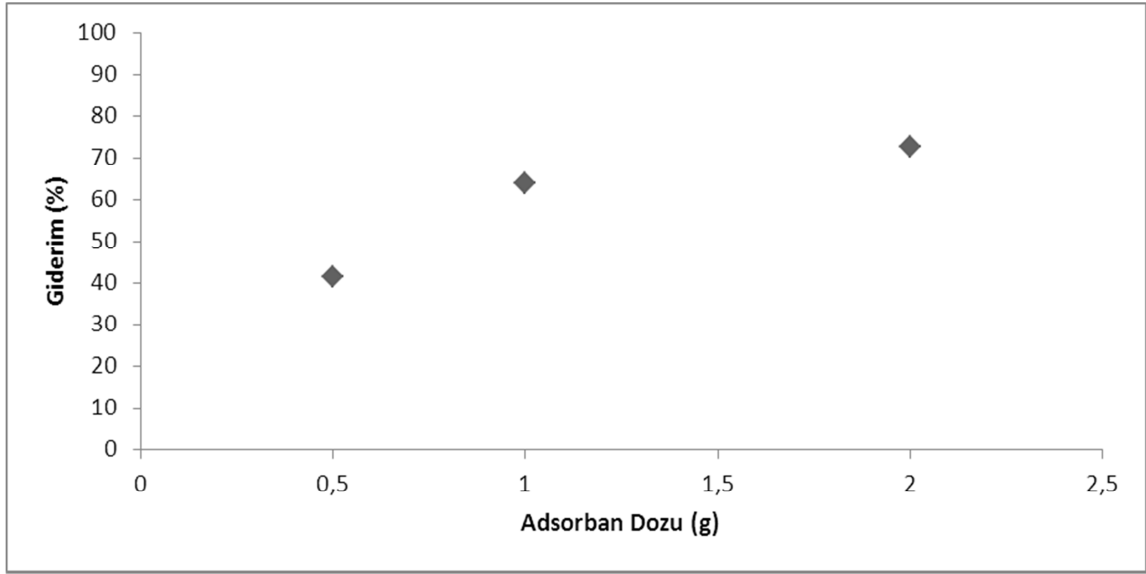
Örnek vd. 2007, kesikli adsorpsiyon yöntemiyle sülfürik asit ve formaldehit modifiyeli meşe palamudu üzerinde Pb(II) adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmada; adsorban dozunun artmasıyla absorblanan Pb^{2+} miktarının arttığını fakat adsorpsiyon yoğunluğunun, birim adsorban başına adsorblanan miktarın, azaldığını saptamışlardır. Bu durumun adsorban dozunun artmasıyla mevcut adsorpsiyon bölgelerinin sayısının ve bunun sonucu olarak absorblanan Pb^{2+} miktarının artmasından kaynaklandığını

belirtmişlerdir. Adsorban dozundaki artmayla adsorpsiyon yoğunluğunun azalmasının sebebini ise başlıca adsorpsiyon prosesi süresince yeterli miktarda adsorplanan olmadığından adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşamamasına bağlamışlardır.

Argun vd. (2007), modifiye meşe talaşı üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada; adsorban miktarını Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) için sırasıyla 40, 30 ve 60 gL⁻¹'e kadar artırdıklarında adsorpsiyonun düzenli bir şekilde arttığını saptamışlardır. Bu maksimum denge değerlerinden sonra adsorban miktarının artması giderim verimini artırmamıştır. Adsorban dozu ve giderim verimi arasındaki bu ilişkinin adsorpsiyon bölgelerinin sayısının artmasından kaynaklandığını ve dengeye ulaşıldıktan sonra bu sayının artmasının hiçbir etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

Çizelge 5.3: Ticari aktif karbon için adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi (C₀: 25 mg / L; Doz: 0,5-1,0-2,0 / 25 mL; T: 45⁰C; ,karıştırma hızı: 140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

Adsorban Dozu (g)	Cr(VI) Giderim (%)
0,5	41,39
1,0	63,86
2,0	72,53



Şekil 5.5: Ticari aktif karbon için adsorban dozunun Cr(VI) giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 5.3; 5.4 ve 5.5 karşılaştırıldığında şeker pancarı küspesinin Cr(VI) absorplama özelliğinin ticari aktif karbona yakinken şeker pancarı pülpünün Cr(VI) adsorblama yeteneğinin ise ticari aktif karbondan daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

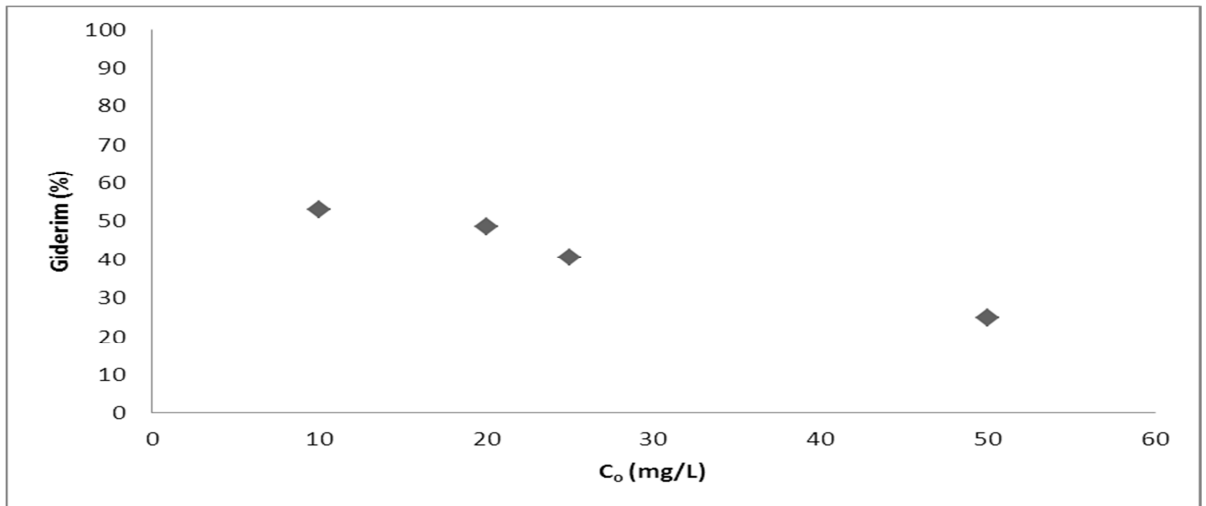
5.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.6 ve 5.7’de başlangıç derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir.

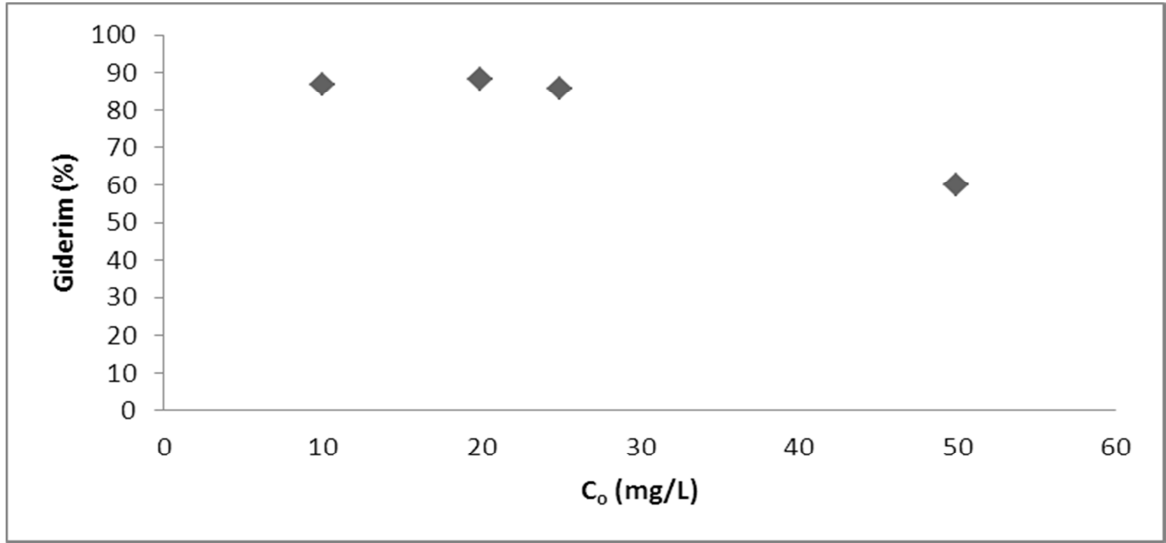
Çizelge 5.4 ve Şekil 5.6 ve 5.7 incelendiğinde, küspe ve pülp için başlangıç Cr(VI) derişimi arttıkça, birim adsorban başına adsorbe edilen Cr(VI) miktarı artmasına rağmen, Cr(VI)’nın giderim verimi azalmıştır. Bunun sebebi başlangıç Cr(VI) iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.

Çizelge 5.4:Küspe ve pülp için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(VI) derişiminin etkisi (C_0 : 10, 20, 25, 50 mg/L; Doz: 0,5 g / 25 mL; T: 45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

Başlangıç Cr(VI) derişimi C_0 (mg/L)	Küspe		Pülp	
	Giderim (%)	q_d (mg/g)	Giderim (%)	q_d (mg/g)
10	53,01	0,27	86,81	0,17
20	48,53	0,49	88,28	0,71
25	40,36	0,50	85,68	1,07
50	24,96	0,62	60,02	3,00



Şekil 5.6: Şeker pancarı küspesi için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi.



Şekil 5.7: Şeker pancarı pülpü için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi

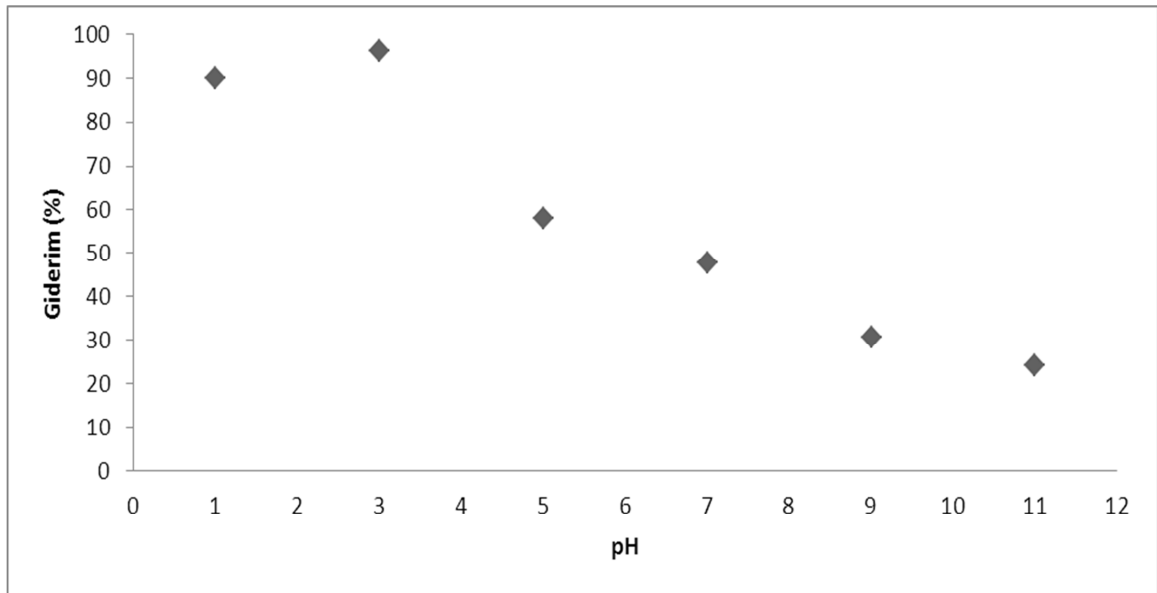
Samdani et al. (2008), *Hydrilla Verticillata* biyosorbenti kullanarak atık sudan Cr(VI) giderimini inceledikleri çalışmalarında; absorplanan derişimi artırıldığında adsorpsiyon yüzdesinin azaldığını buna karşın Cr(VI) tutulmasının arttığını saptamışlardır. Adsorplanan derişimi 50 mg/L'den 250 mg/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesi 80,1'den 47,1'e düşmüştür. Bunun yanında adsorbanın Cr(VI) tutma kapasitesi 25 mg/g'dan 58,9 mg/g'a yükselmiştir. Bunun sebebinin sabit adsorban dozunda, adsorplananın bağlanacağı aktif adsorpsiyon bölgelerinin sabit kalacağından, yüksek adsorplanan derişimlerinde tutulan adsorplanan miktarının artacağına, yani yüksek adsorplanan başlangıç derişimlerinde yüklemenin daha hızlı olacağına bağlamışlardır.

5.4. pH'nın Etkisi ile İlgili Bulgular

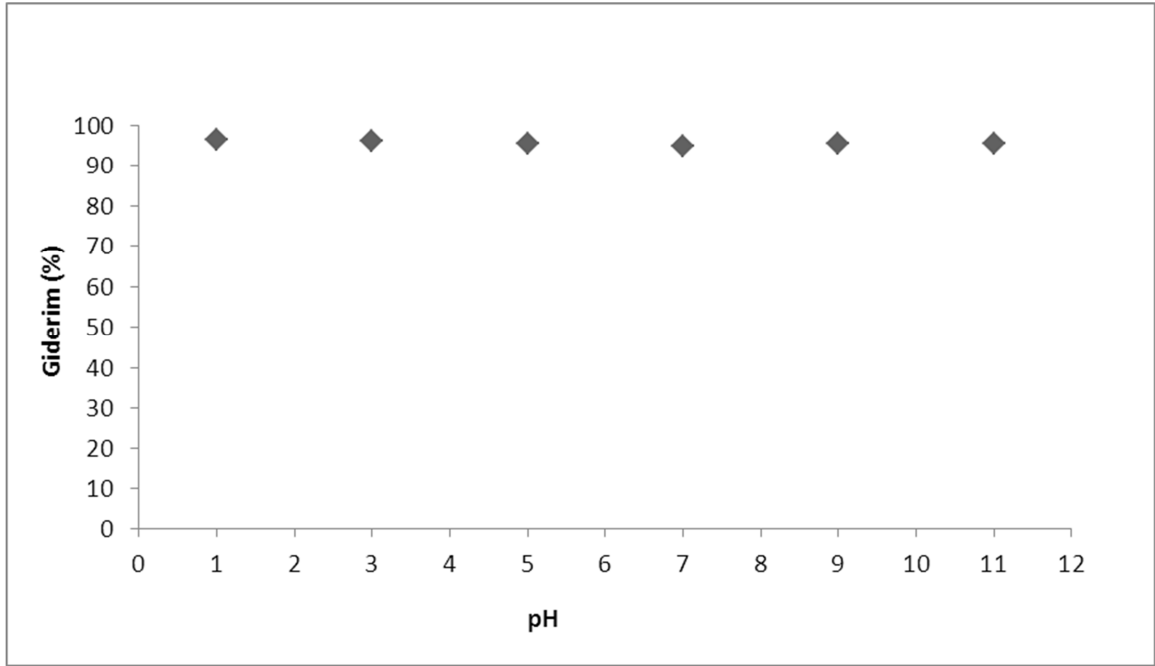
Küspe ve pülp için Çizelge 5.5 ve Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da çeşitli pH değerlerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 5.5: Şeker pancarı pülpi ve küspesi için giderim verimi üzerine pH'ın etkisi (C₀: 25 mg/L; Doz: 0,5 g / 25 mL; T:45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm; t:1, pH: 1-3-5-7-9-11)

pH	Giderim (%)	
	Küspe	Pülpi
1	90,06	96,59
3	96,40	96,21
5	57,71	95,56
7	47,54	94,91
9	30,48	95,66
11	23,95	95,66



Şekil 5.8: Şeker pancarı küspesi için pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.9: Şeker pancarı pülpü için pH'nın Cr(VI) giderimine etkisi

pH'ın adsorpsiyon üzerinde etkisini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda, adsorpsiyonun küspe için pH 3'te (%96,40) pülp için pH 1'de (%96,59) maksimum olduğu gözlenmiştir. Şeker pancarı küspesinin Cr(VI) adsorplama yüzdesinin düşük pH değerlerinde daha yüksek olduğu ve artan pH değerleriyle adsorpsiyon yüzdesinin azalma gösterdiği saptanmıştır (Şekil 5.8). Benzer şekilde şeker pancarı pülpü için de en yüksek adsorpsiyon yüzdesi düşük pH değerlerinde elde edilmiş, pH değerlerinin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinde çok fazla değişim olmadığı gözlenlenmiştir (Şekil 5.9).

Küspe ile elde edilen sonuçlara benzer olarak Kantar vd. (2006), Cr(VI) giderimi üzerine yaptıkları çalışmada; Cr(VI) iyonunun sulu ortamlarda daha çok negatif değerlikte (örnek: CrO_4^{2-}) iyonlara dönüştüğünü toprak yüzeyinin ise artan pH ile birlikte pozitif yüzey yükünden negatif yüzey yüküne dönüştüğünü saptamışlardır. Bu durumun artan pH ile birlikte Cr (VI) adsorpsiyonunda azalmalara neden olduğunu belirtmişlerdir.

Acar ve Malkoç (2004), *Fagus orientalis* ile Cr(VI) gideriminde maksimum adsorpsiyonu pH:1,0'de saptamışlardır. Araştırmacılar pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmişler ve bu durumun adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin çok açık bir şekilde pH'a bağlı olduğunu gösterdiğini vurgulamışlardır.

Baran vd. (2006), adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birinin ortamın pH değeri olduğunu bildirmişler ve çeşitli adsorbanlar ile gerçekleştirdikleri sulu çözeltilerinden Cr(VI) giderim çalışmalarında, düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinin hidrojen iyonları ile kaplanmasının, Cr(VI)'nın adsorbanın bağlanma bölgelerine ilgisini artırdığını, pH artırıldığında ise adsorbanın toplam yüzey yükü negatife döndüğünden Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığını saptamışlardır.

Dursun (2006), sodyum hidroksit ile aktive edilmiş *Aspergillus niger* biyokütlesini adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerinden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimini çalışmıştır. Araştırmacının 25°C'de gerçekleştirdiği çalışmasında optimum pH değerleri Cu(II) iyonları için 5,0 ve Pb(II) iyonları için 4,0 olarak saptanmıştır.

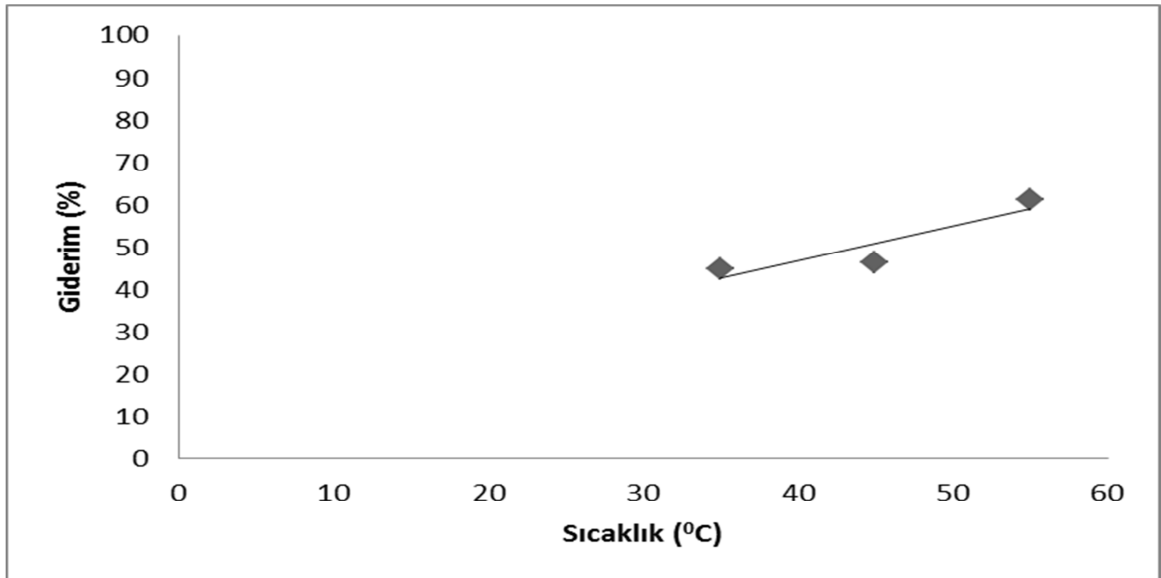
Demirbaş vd, (2002), toksik bir metal olan Ni(II)'i uzaklaştırmak için fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonu kullanmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında; başlangıç metal derişimi, çalkalama hızı, sıcaklık ve tanecik boyutu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek adsorpsiyon değerlerine pH 3'te, 40°C'de ve 200 rpm'de ulaşıldığı belirtilmiştir.

5.5.Sıcaklığın Etkisi ile ilgili bulgular

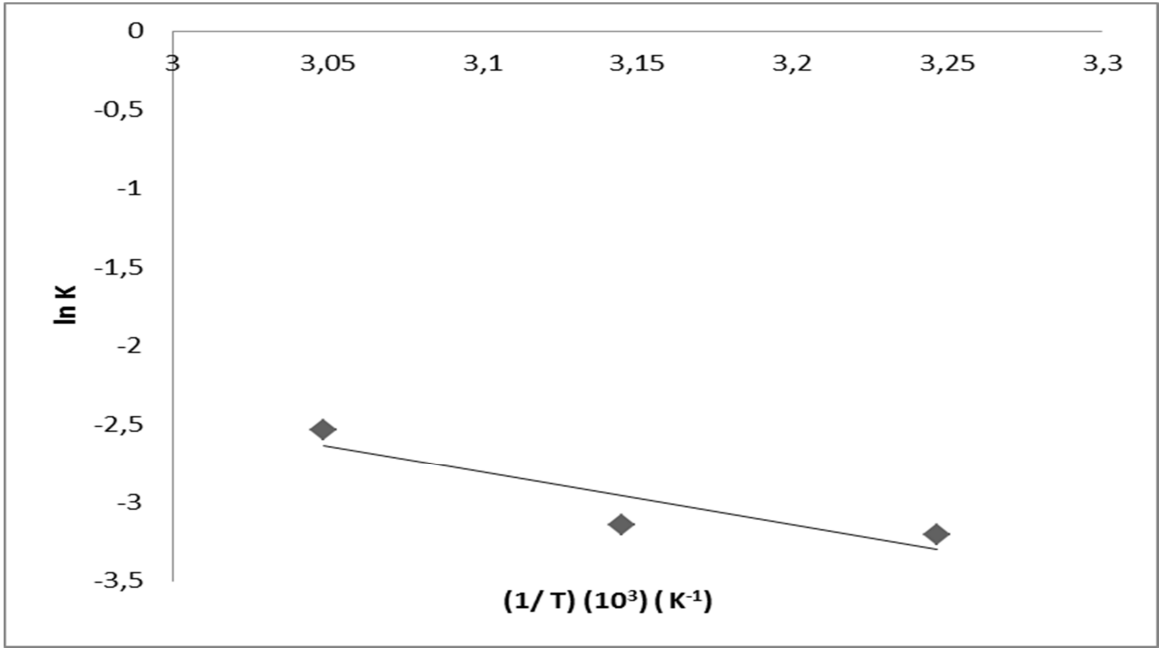
Krom(VI) adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6 ve Şekil 5.10 ve 5.12'de verilmiştir. 1/T'ye karşı ln K grafikleri Şekil 5.11 ve 5.13'de, ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.6: Köspe ve pölp için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (C_0 : 25 mg/L; Doz: 0,5 g / 25 mL; T: 35-45-55⁰C; karıştırma hızı:140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

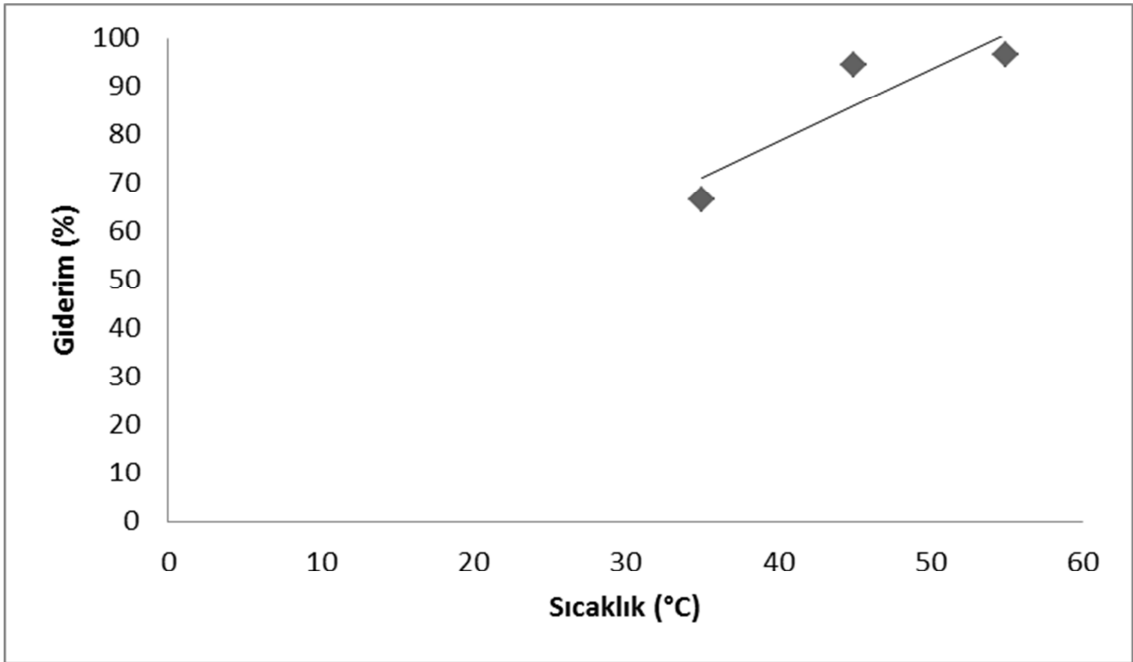
T (°C)	K (L/g)		Giderim (%)	
	Köspe	Pölp	Köspe	Pölp
35	0,0406	0,1003	44,84	66,75
45	0,0433	0,8651	46,42	94,54
55	0,0787	1,4151	61,16	96,59



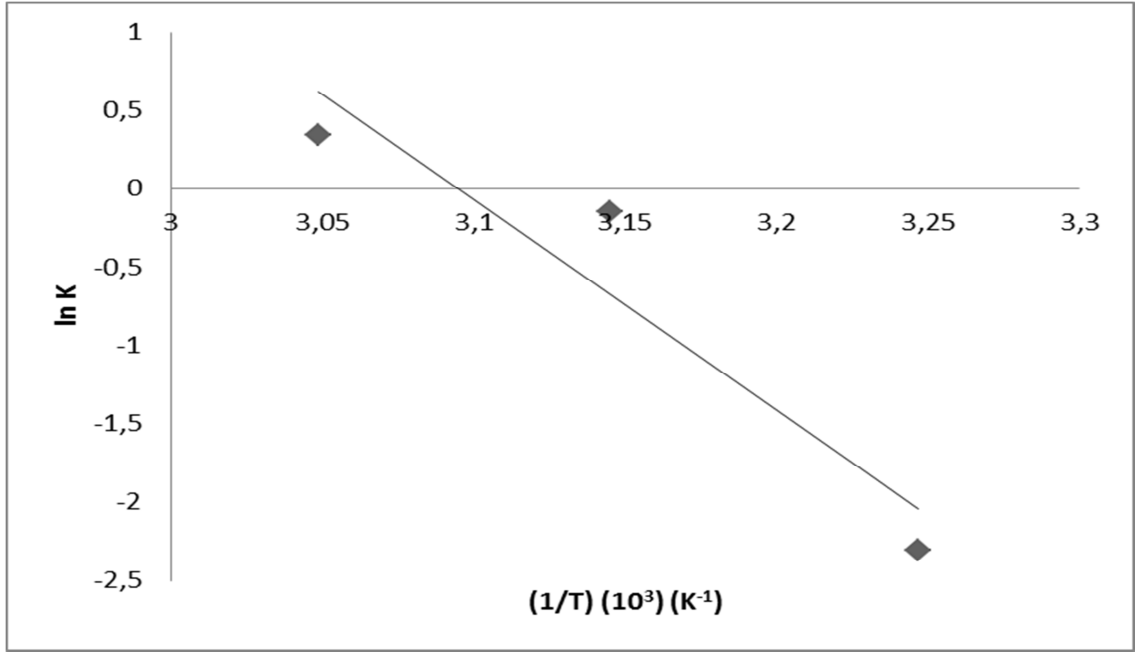
Şekil 5.10: Köspe için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.11: K₂S₂O₈ için 1/T'ye karşı ln K grafiği



Şekil 5.12: Pülp için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.13: Pülp için 1/T'ye karşı ln K grafiği

Çizelge 5.7: Köspe ve pülp için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

Adsorban	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
	308K	318K	328K		
Pülp	6,89	0,383	-0,95	111,812	0,346
Köspe	8,20	8,29	6,93	27,52	0,004

Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmak üzere yapılan deney sonuçları incelendiğinde, her iki adsorban için adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.6).

Arıca vd., 2005, mikro-algleri adsorban olarak kullandıkları çalışmalarında sıcaklık arttıkça Cr(VI) iyonlarının gideriminin artışı, sıcaklıkla yüzeydeki bağlanma bölgelerinin artması ya da bu bölgelerin Cr(VI) iyonları için ilgilerinin artması ile açıklamışlardır.

Çizelge 5.7'deki termodinamik parametreler incelendiğinde ise her iki adsorban için de bulunan ΔH^0 'ın pozitif değeri tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, küspe ve pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir (Unuabonah et al., 2008). Her iki adsorban için farklı sıcaklıklarda elde edilen pozitif ΔG^0 değerleri ise, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini adsorpsiyonda bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir. Pülp için 55 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Kısaca bu durum bu adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonunda daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstereceğini açıklamakta ve adsorpsiyon prosesinde enerji engellerinin olduğuna işaret etmektedir (Unuabonah et al., 2008). ΔS^0 'ın pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir. Bu da adsorpsiyon prosesi sırasında adsorbanda yapısal bozulmalar olabileceğini göstermektedir (Altundoğan vd., 2007).

Oliveira et al. (2005), Cr(VI) ve Cr(III) gideriminde ham pirinç kepeğinin adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Kinetik veriler yalancı ikinci mertebe modele uymuştur. Hesaplanan ΔG^0 değerleri Cr(III) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini bunun yanında Cr(VI) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşmeye elverişli olmadığını göstermiştir.

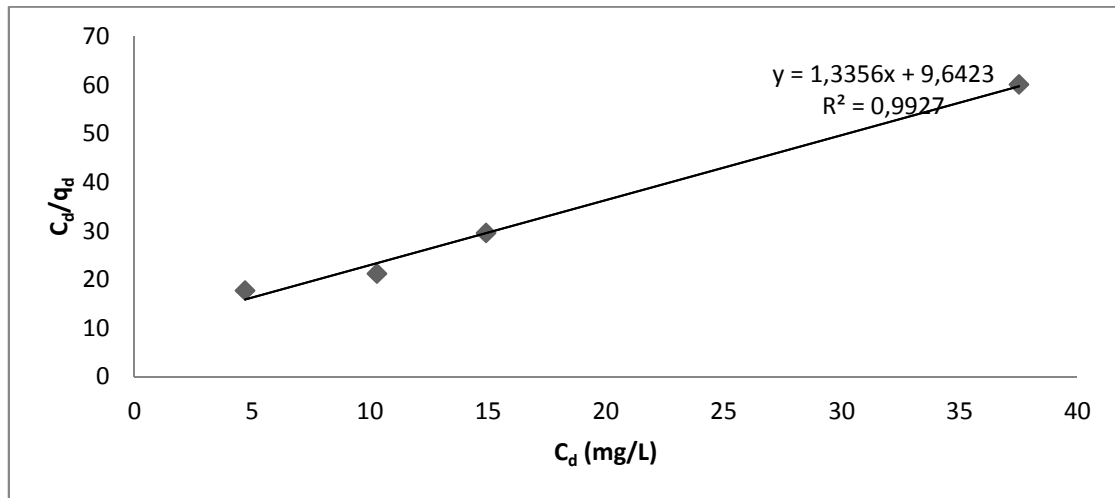
Rawajfish and Nsour (2008), Cr(VI) gideriminde Phragmites australis kamışını biyosorbent olarak kullanmışlardır. Deneysel veriler Langmuir izotermine uygun

bulunmuştur. Elde edilen negatif ΔG^0 değeri Cr(VI) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ve pozitif ΔH^0 değeri (822 kJ kg^{-1}) reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca ΔS^0 'ın pozitif değeri ($2205 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

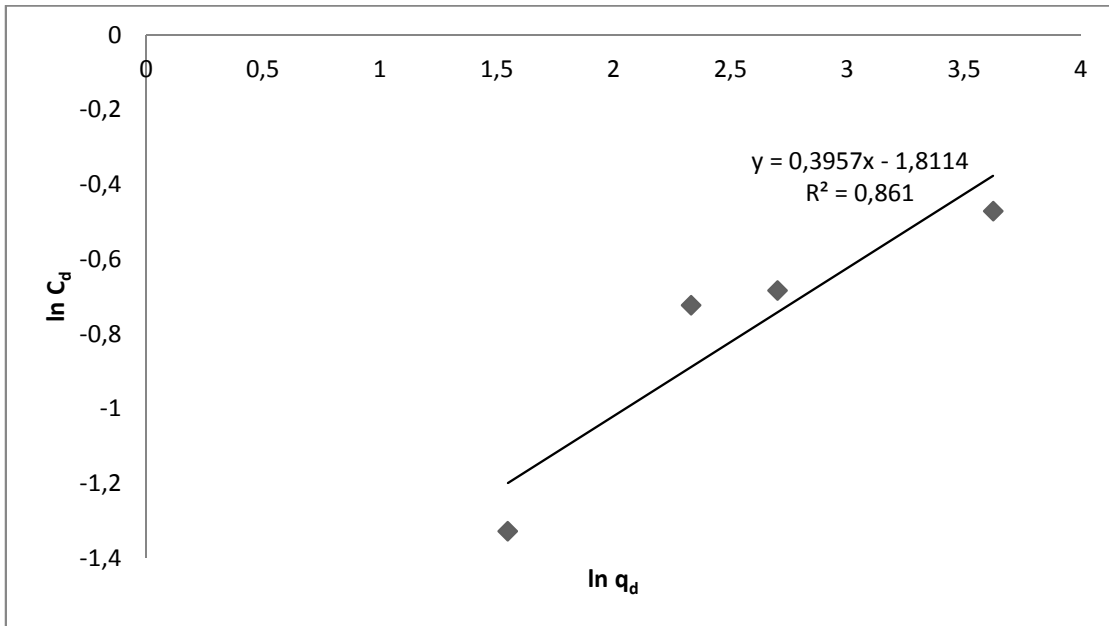
Venugopal and Mohanty (2007), *Parthenium hysterophorus* bitkisi kullanarak Cr(VI) giderimini inceledikleri çalışmalarında; ΔH^0 'ı $7,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulmuşlardır. Bulunan bu değer fiziksel adsorpsiyon prosesini gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ΔS^0 'ın negatif değerlerinin biyosorpsiyon prosesi esnasında katı/çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığına işaret ettiğini ifade etmişlerdir.

5.6. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları

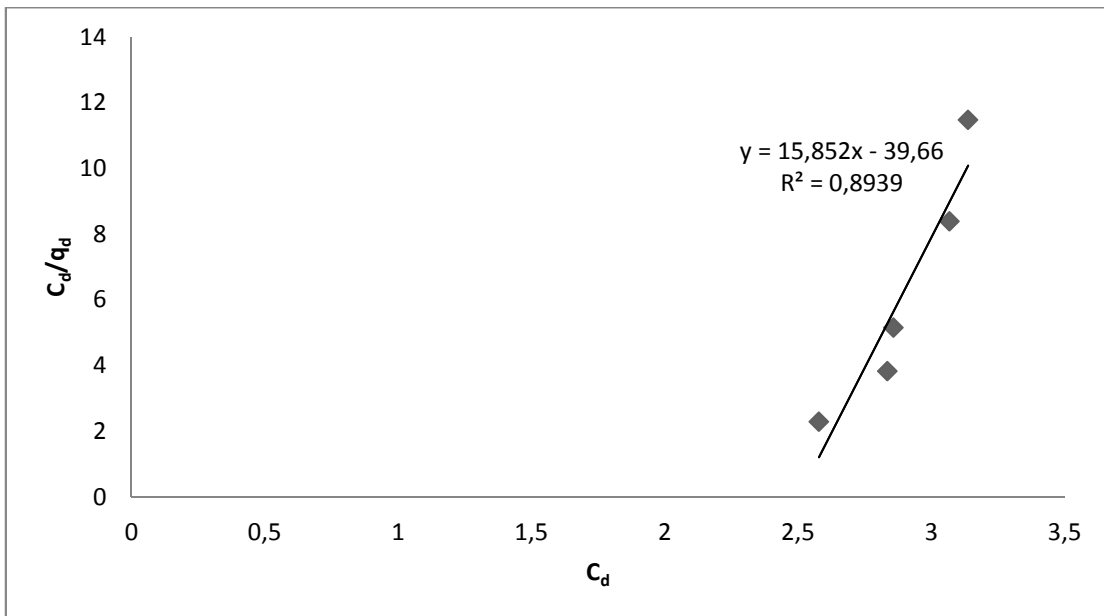
Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 5.8'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri bulunmuştur. Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 5.9'da her bir modelin karakteristik parametreleri bulunmuştur.



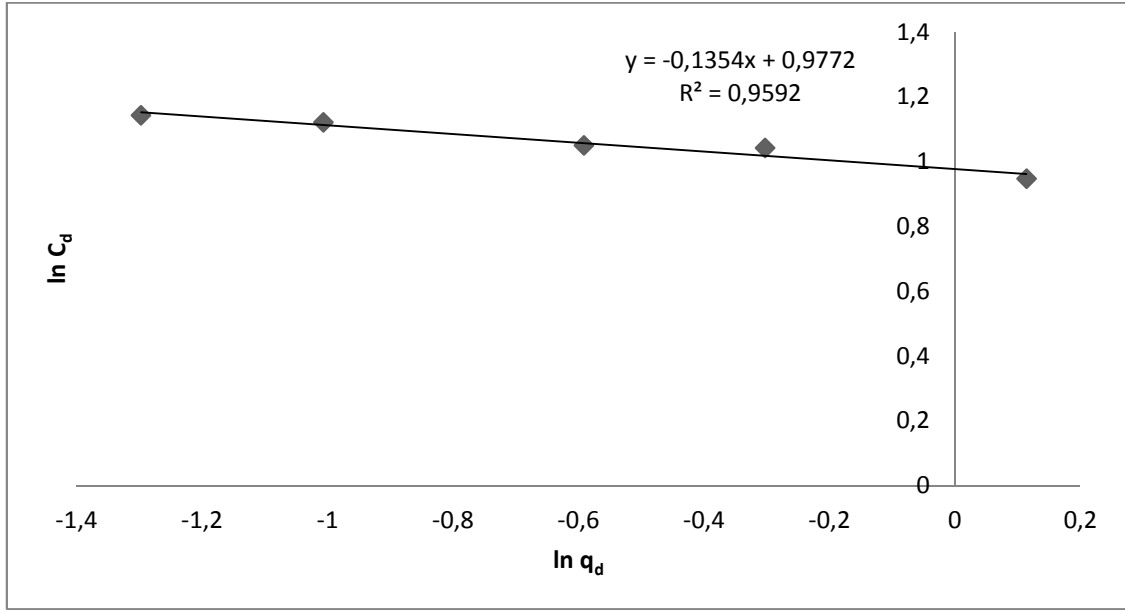
Şekil 5.14: Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli



Şekil 5.15: Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli



Şekil 5.16: Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli



Şekil 5.17: Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 5.8: Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Langmuir Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	b (L.g⁻¹)	R^2
	0,749	0,138	0,992
Freundlich Modeli	K_F (mgⁿ.g⁻¹.Lⁿ)	n	R^2
	0,164	2,53	0,861

Çizelge 5.9: Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Langmuir Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	b (L.g⁻¹)	R^2
	0,0631	-0,399	0,8939
Freundlich Modeli	K_F (mgⁿ.g⁻¹.Lⁿ)	n	R^2
	2,65	-7,41	0,9592

İzoterm için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında, küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu; pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

Freundlich sabiti n değerinin birden büyük olması istenen bir adsorpsiyona işaret eder ve n 'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Langmuir sabiti q_m , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki adsorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti b ise, Cr(VI) iyonlarıyla adsorban arasındaki bağın gücünü gösterir.

Demirbaş vd. (2002), toksik bir metal olan Ni(II)'i uzaklaştırmak için fındık kabuklarından elde edilen aktif karbonu kullanmışlardır. Kesikli olarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında; başlangıç metal derişimi, çalkalama hızı, sıcaklık ve tanecik boyutu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar aktif karbon üzerindeki nikel için en uygun korelasyonun Langmuir izoterminden sağlandığını bildirmişlerdir.

Özsoy ve Kumbur (2006), pamuk kozasının adsorban olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında temas süresinin, başlangıç metal derişiminin, adsorban derişiminin, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada denge değerlerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu saptanmış ve pamuk kozası için q_{max} değeri 11,40 mg/g olarak belirlenmiştir.

Shirvani et al. (2006), paligorskit, sepiyolit ve kalsit üzerine kadmiyum adsorpsiyonunu organik ligandlar varlığında inceledikleri bir çalışma yapmışlardır. Langmuir ve Freundlich modellerini sonuçlara uyarlamak amacıyla adsorpsiyon izoterm deneyleri yapmışlardır. Yapılan modelleme sonucu kadmiyumun paligorskite adsorpsiyonu Langmuir ($r^2=0,988$), sepiyolite adsorpsiyonu Freundlich ($r^2=0,978$), kalsite adsorpsiyonu ise Langmuir ($r^2=0,995$) izotermiyle açıklanmıştır.

Aksu ve Dönmez (2006), kurutulmuş yeşil alg (*Chlorella vulgaris*) biyokütleri ile Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Araştırmada iyonların hem ayrı ayrı hem de bir arada bulunduğu ortamlar için izoterm parametreleri belirlenmiştir. Cd(II) ve Ni(II) iyonların hem ayrı ayrı hem de bir arada bulunduğu durumlarda çalışma sonuçlarının Langmuir İzoterm modeline uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir modeline göre kurutulmuş algin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Cd(II) iyonları için 86,6 mg/g ve Ni(II) iyonları için 58,4 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.7. Temas Süresinin Etkisi ile İlgili Bulgular

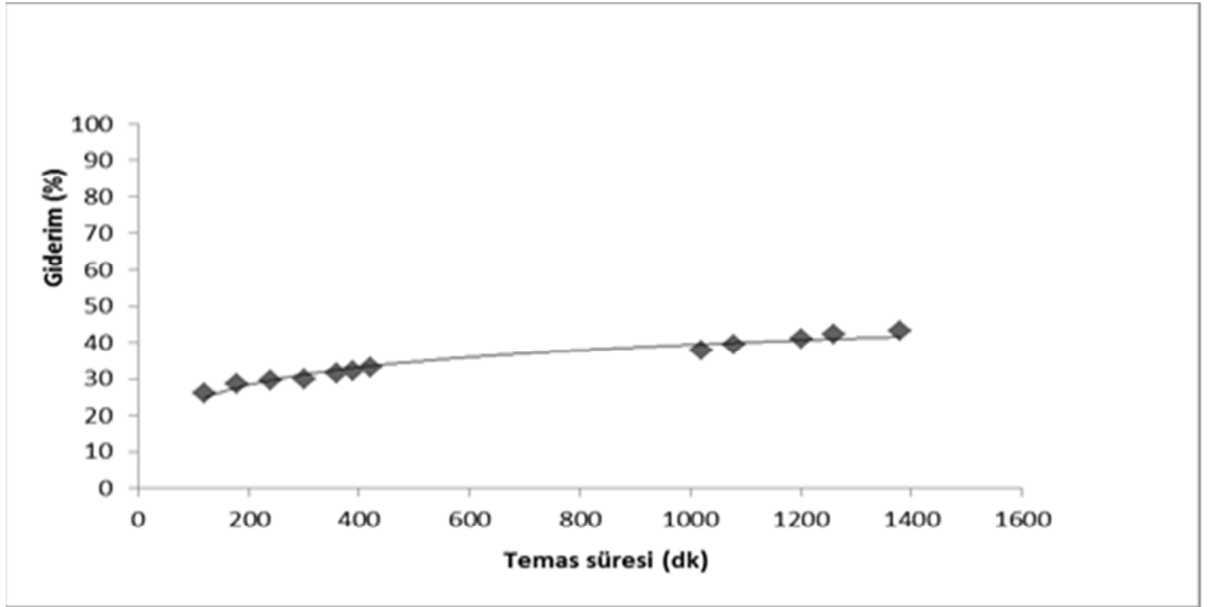
Çizelge 5.10 ve 5.11 ve Şekil 5.18 ve 5.20'de kullanılan adsorbanlar için temas süresinin krom(VI) adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir. Şekil 5.19 ve 5.21'de ise q_d değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir.

Çizelge 5.10: Şeker pancarı kütlesi için Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi (C_0 : 25 mg/L; Doz: 5 g/250 mL; T: 45°C; karıştırma hızı: 700 rpm; t: 24 saat; pH: 5,5)

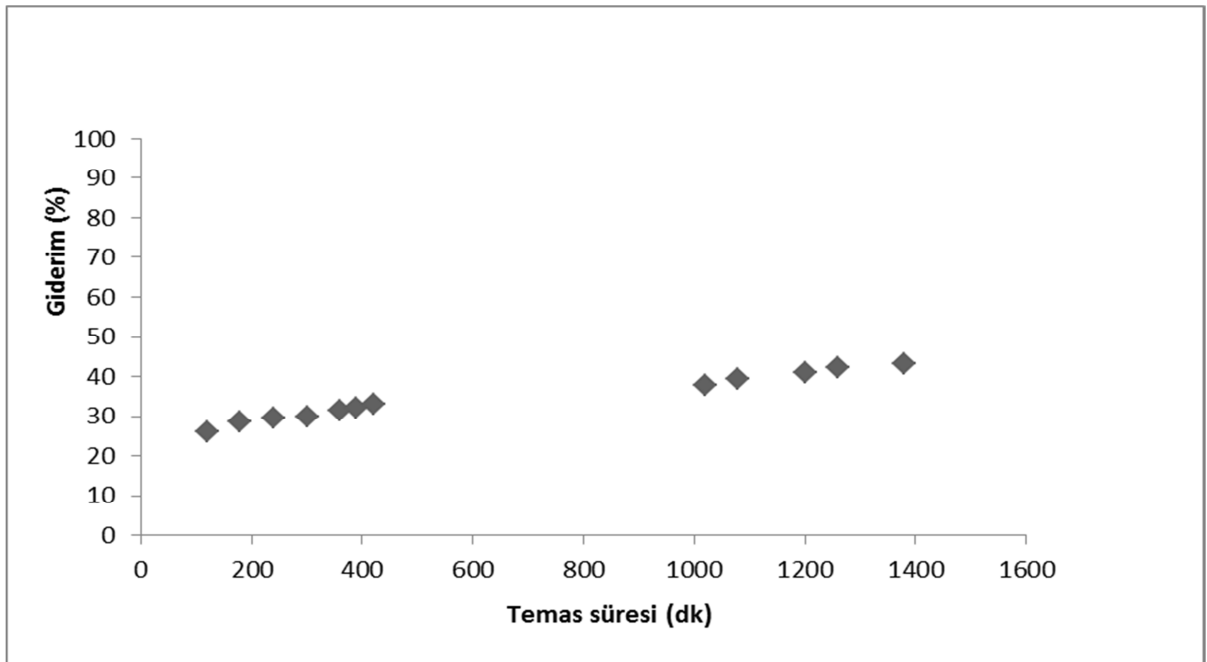
Süre (Dakika)	Küspe için Cr(VI) giderimi (%)	Küspe için q_d (mg/g)
120	25,91	0,32
180	28,61	0,36
240	29,55	0,37
300	29,92	0,37
360	31,41	0,39
390	31,97	0,40
420	32,99	0,41
1020	37,94	0,47
1080	39,24	0,49
1200	40,83	0,51
1260	42,13	0,53
1380	43,25	0,54

Çizelge 5.11: Şeker pancarı pülpü için Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi (C_0 : 25 mg/L; Doz 5 g/250 mL; T: 45⁰C; karıştırma hızı: 700 rpm; t: 24 saat; pH: 5,5)

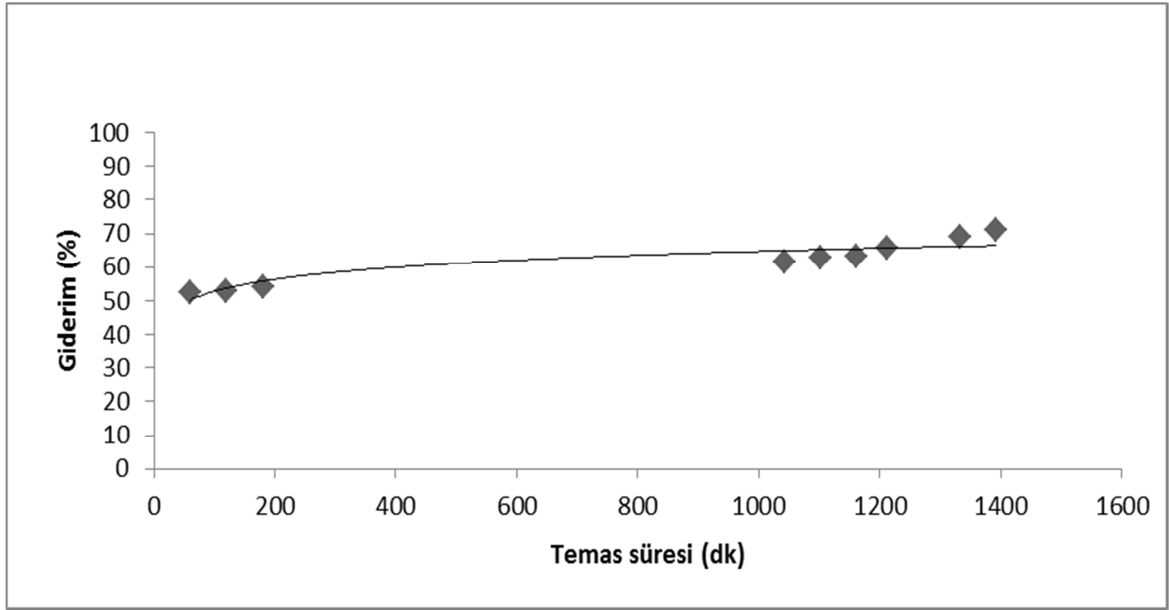
Süre(dakika)	Pülp için Cr(VI) giderimi (%)	Pülp için q_d (mg/g)
60	52,39	0,65
120	52,86	0,66
180	54,26	0,68
1042	61,53	0,77
1102	62,83	0,78
1162	63,39	0,79
1212	65,82	0,82
1332	69,08	0,86
1392	71,22	0,89



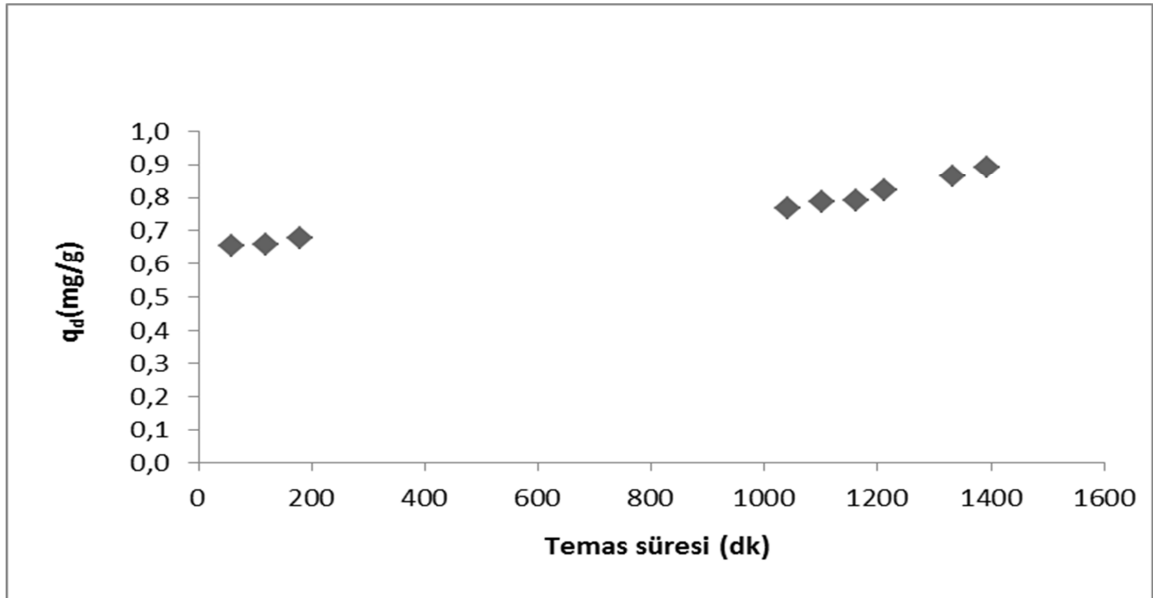
Şekil 5.18: Şeker pancarı küspesi için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.19: Şeker pancarı küspesi için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresiyle değişimi



Şekil 5.20: Şeker pancarı pülpi için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 5.21: Şeker pancarı pülpi için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresi ile değişimi

Şekil 5.18 ve 5.20 incelendiğinde temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri 45°C sıcaklıkta pülp için 1320 dakika ve küspe için 1260 dakika olarak belirlenmiştir.

Acar ve Malkoç (2007), tarafından yapılan çalışmada *Fagus orientalis* ile Cr(VI) gideriminde optimum temas süresinin 80 dakika olduğunu ve temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığını ve belirli bir süre sonunda adsorbanın aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini belirtmişlerdir.

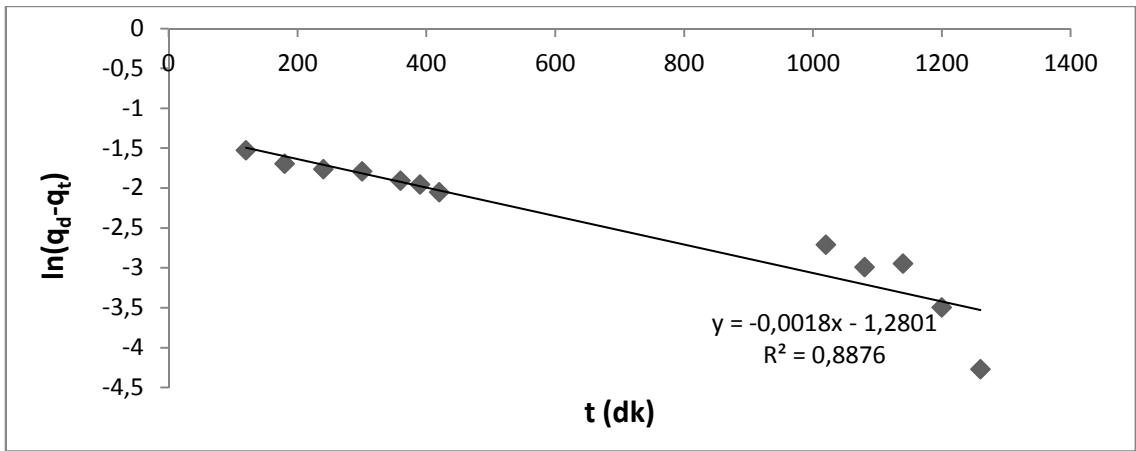
Cimino et al. (2000), benzer şekilde fındık kabukları ile Cr(VI) gideriminde temas süresi arttıkça giderim veriminin arttığını ve belirli bir süre sonunda adsorbanın aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeni ile daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleşmediğini belirtmişlerdir.

Kara vd., (2003), kobalt(II) iyonlarının sepiolit ile giderimini çalışmışlardır. Araştırmacılar; aktivasyon şartları, katı/sıvı oranı, pH ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada optimum temas süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

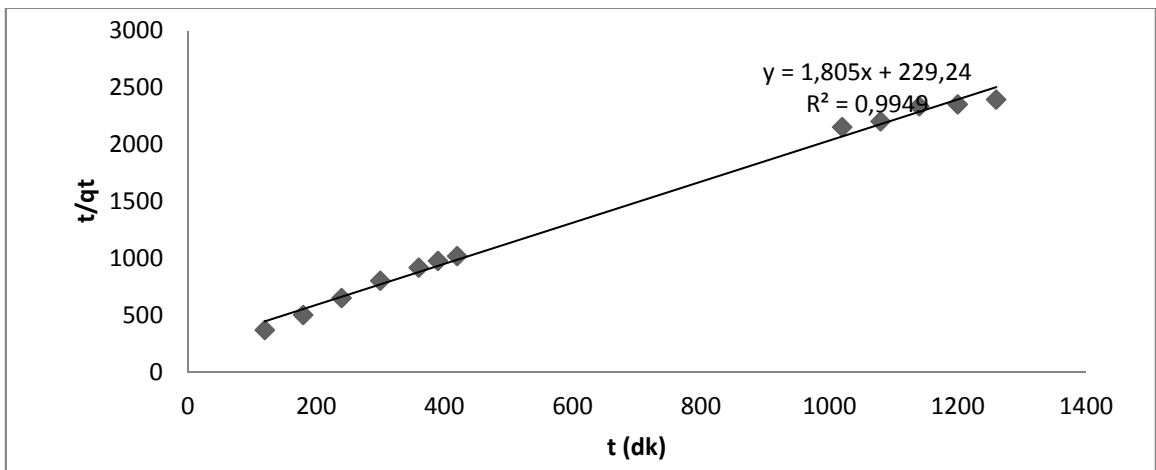
5.8. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci mertebeye adsorpsiyon modeli ve yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Şekil 5.22 ve 5.23'te küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modellerine uyumu gösterilmiştir. Şekil 5.24 ve 5.25'te pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modellerine uyumu gösterilmiştir. Çizelge 5.12'de pülp ve küspe için kinetik katsayılar verilmiştir.,

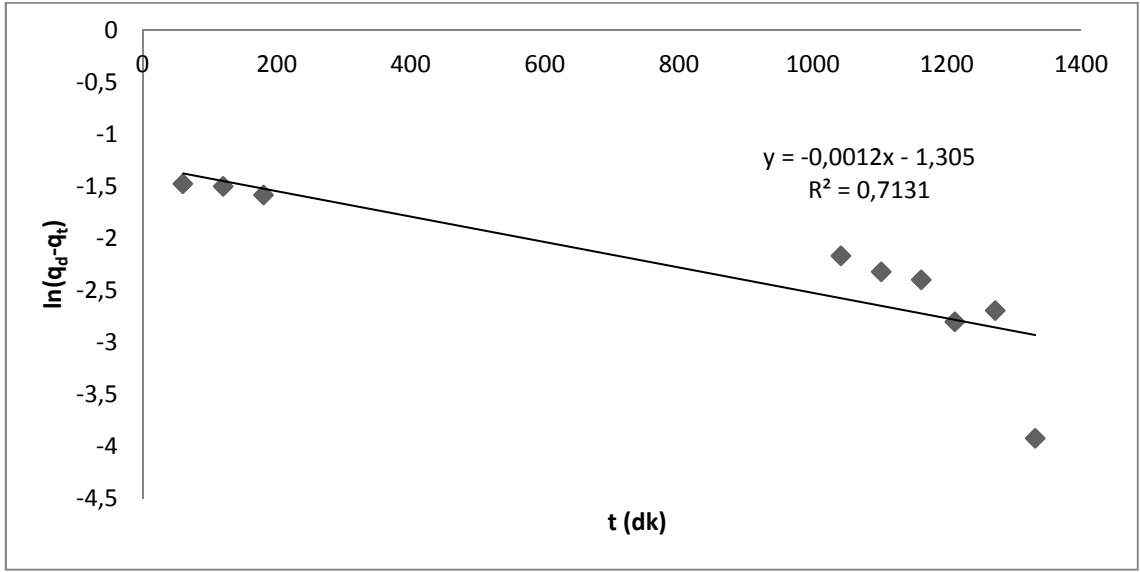
Kinetik çalışma sonucunda elde edilen regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her iki adsorban için adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe kinetiğine uygundur. Deneysel ve hesaplanan q_d değerlerinin birbirine yakın olması da bunu desteklemektedir. Her iki adsorbanın hız sabiti karşılaştırıldığında ise en yüksek hız sabiti (k) pülp için bulunmuştur (Çizelge 5.12).



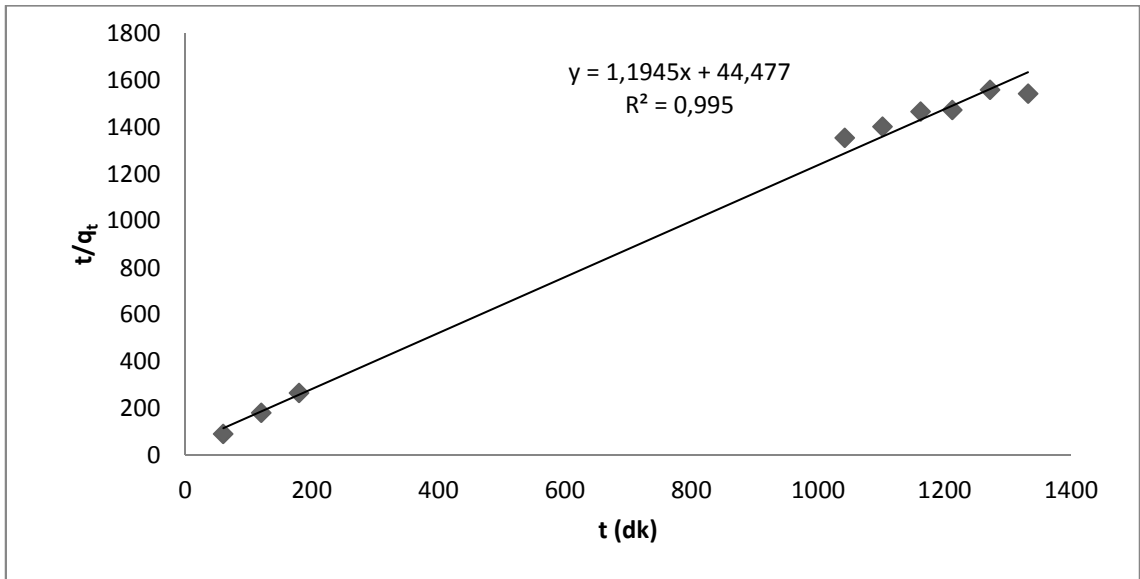
Şekil 5.22: Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması



Şekil 5.23: Küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygulanması



Şekil 5.24: Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması



Şekil 5.25: Pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygulanması

Çizelge 5.12: Pülp ve Köspe için kinetik katsayılar

Yalancı birinci derece kinetiği	k_1 (dk)	q_d (mg.g⁻¹)	$Q_{deneyse}$ (mg g⁻¹)	R^2
Köspe	0,00414	0,052	0,54	0,888
Pülp	0,00276	0,050	0,89	0,713
Yalancı ikinci derece kinetiği	k_2 (g.mg⁻¹.dk⁻¹)	q_d (mg.g⁻¹)	$Q_{deneyse}$ (mg.g⁻¹)	R^2
Köspe	0,0142	0,554	0,54	0,995
Pülp	0,0321	0,837	0,89	0,996

Hossain et al. (2007), sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarının giderimi için değerlendirilmeden arda kalan siyah çay yapraklarını kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci merteye kinetik modele uygunluk gösterdiğini ve Cr(VI) iyon derişiminin artırılması ile hız sabitinin düştüğünü saptamışlardır.

5.9.Modifiye Şekerpancarı Köspe ve Pülpü

Şeker pancarı köspe ve pülpü asedik asit, hidroklorik asit ve ısıyla modifiye edilerek, AMK, AMP, HMK, HMP, IMP ve IMK numuneleri elde edilmiştir. Bu numuneler 25 mg/L derişime sahip Cr(VI) çözeltilisiyle 24 saat işleme tabi tutularak aşğıdaki veriler bulunmuştur.

24 saatlik adsorpsiyon sonucu elde edilen veriler aynı koşullarda doğal pülp ve küspe için yapılan adsorpsiyon verileriyle karşılaştırıldığında; küspe için hidroklorik asit ve ısıl işlem ile yapılan modifikasyonların Cr(VI) giderimini belirgin bir şekilde artırdığı, pülp için ise hidroklorik asit aktivasyonunun Cr(VI) giderimini artırdığı saptanmıştır. Bunun üzerine HMK, HMP ve IMK numunelerinden 0,5'er gram alınarak; 25 mg/L; 50 mg/L ve 75 mg/L derişimlerine sahip Cr(VI) çözeltilerindeki adsorpsiyon kapasiteleri çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda Çizelge 5.14'teki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 5.13: Asetik asit, hidroklorik asit ve ısıyla modifiye edilmiş adsorbanlar için Cr(VI) giderimi (C_0 : 25 – 50 mg/L; Doz 0,5 g/25 mL; T: 45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm; t: 1 gün; pH: 5,5)

Adsorbanlar	Giderim (%)	
	($C_0= 25$ mg/L)	($C_0= 50$ mg/L)
AMK	43,16	37,78
AMP	68,34	51,95
HMK	72,25	65,19
HMP	96,12	80,76
IMP	81,10	68,46
IMK	67,96	51,34
Doğal küspe	40,36	24,96
Doğal pülp	85,68	60,02

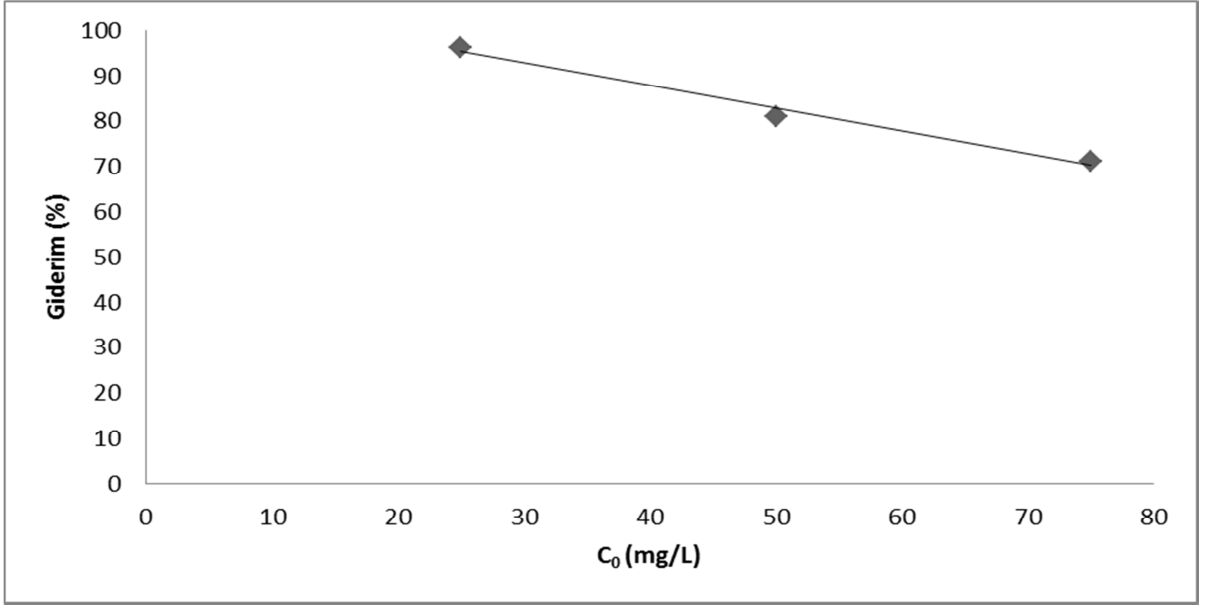
5.9.1.Modifiye adsorbanlar için başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular

Çizelge 5.14 ve Şekil 5.26, 5.27 ve 5.28’de modifiye adsorbanlar için Cr(VI) başlangıç derişiminin adsorpsiyon verimi üzerinde etkisi gösterilmiştir.

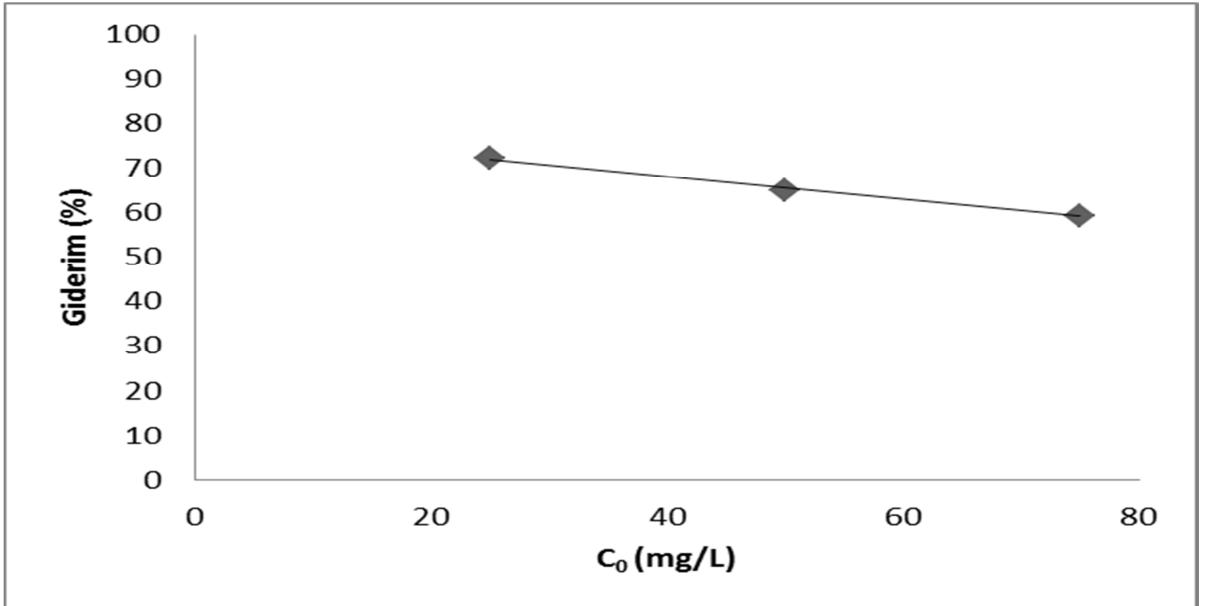
Şekil 5.29 ve 5.30’da farklı Cr(VI) başlangıç derişimleri için doğal adsorbanların ve modifiye adsorbanların adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 5.14: Modifiye adsorbanlar için Cr(VI) gideriminin başlangıç Cr(VI) derişimi ile değişimi (C_0 : 25-50-75 g/mL; Doz: 0,5g / 25 mL; T:45⁰C; karıştırma hızı: 140 rpm, t: 1 gün; pH: Orijinal)

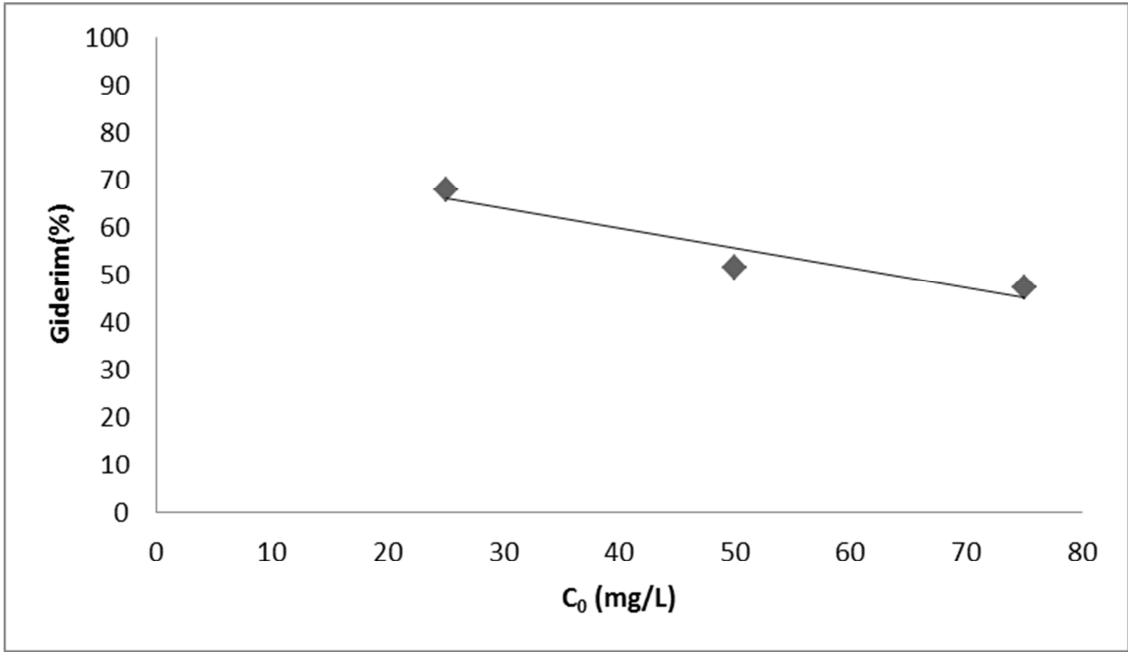
Başlangıç Cr(VI) derişimi (mg/L)	Giderim (%)		
	HMK	HMP	IMK
25	72,25	96,12	67,96
50	65,19	80,76	51,34
75	59,45	71,20	47,27



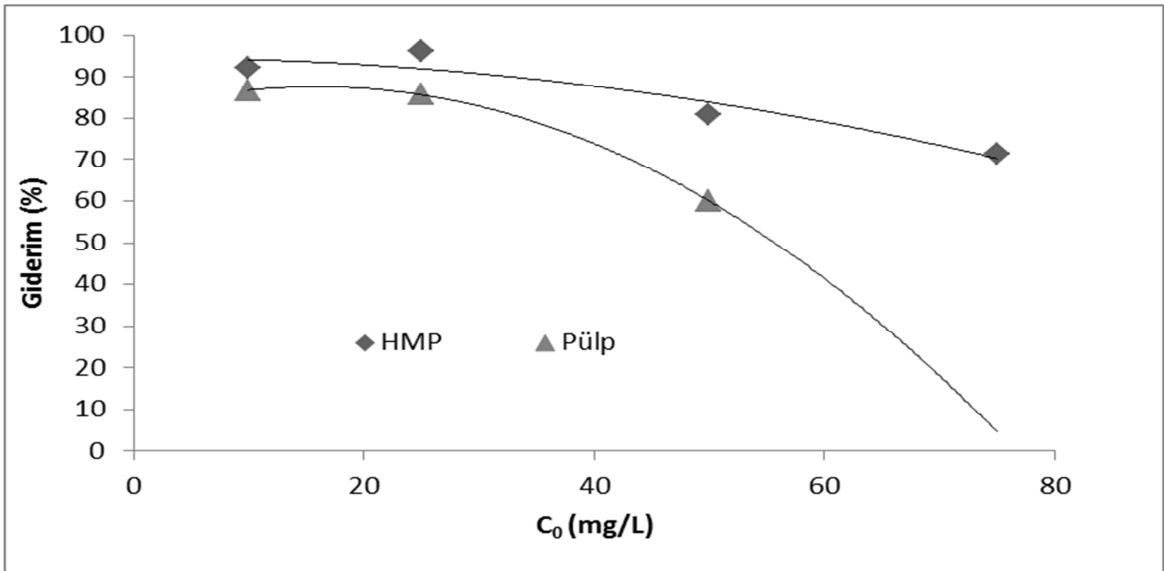
Şekil 5.26: Hidroklorik asit modifiyeli pülp (HMP) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi



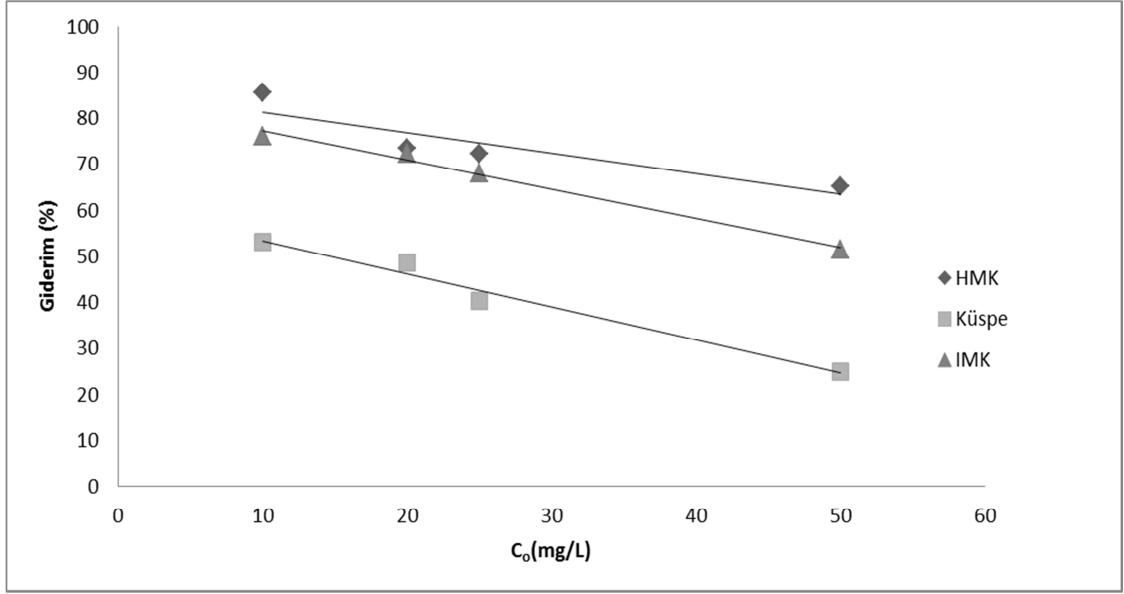
Şekil 5.27: Hidroklorik asit modifiyeli küşpe (HMK) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi



Şekil 5.28: Isıl işlem ile modifiye edilmiş Kuspe (IMK) için Cr(VI) gideriminin çözelti derişimi ile değişimi



Şekil 5.29: HMP ve doğal pülp için Cr(VI) giderim yüzdelerinin karşılaştırılması



Şekil 5.30: HMK, IMK ve k s pe için Cr(VI) giderim y zdelерinin karşılaştırılması

Farklı Cr(VI) başlangıç derişimleri için elde edilen adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, Cr(VI) adsorpsiyonunda HMP'nin doğal p lpten daha verimli olduğu görülmektedir (Şekil 5.29). Aynı karşılaştırma k s pe için yapıldığında adsorpsiyon kapasiteleri için; HMK > IMK > k s pe olduğu görülmektedir (Şekil 5.30).

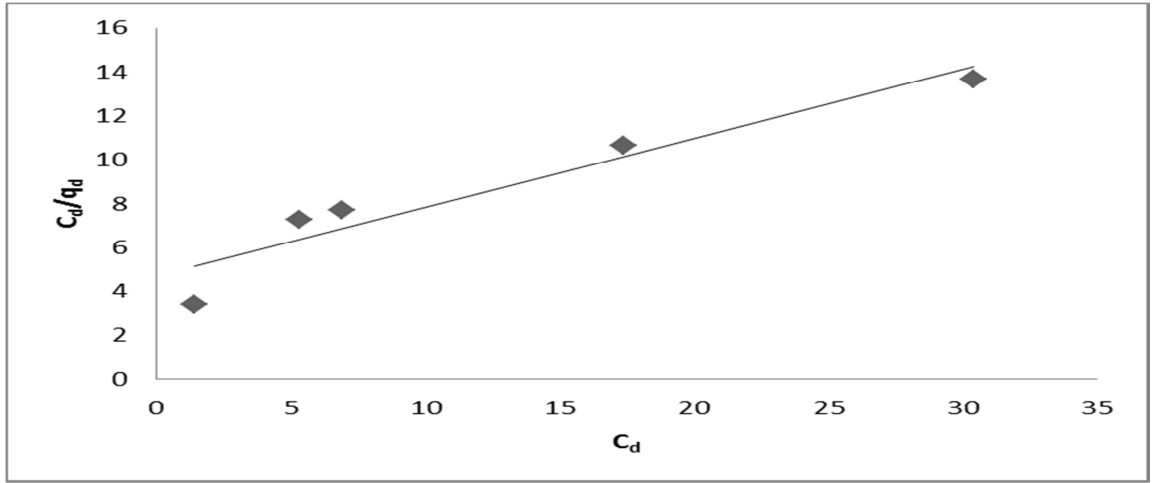
Sarin and Pant (2006), endüstriyel atıktan Cr(VI) giderimi için okalıptus kabuğu kullanmışlardır. Okalıptus kabuğunun formaldehit ile ön işleme tabi tutulması, okalıptus kabuğunda mevcut bileşiklerin çapraz bağlanmaları sonucu fenol-formaldehit kopolimeri oluşmasını ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesini sağlamıştır. Cr(VI) derişimi, başlangıç pH'ı ve temas süresinin Cr(VI) giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu ve kinetik verilerin birinci mertebe kinetik modele uygun olduğu saptanmıştır.

5.9.2 Modifiye adsorbanlar için izoterm modelleri:

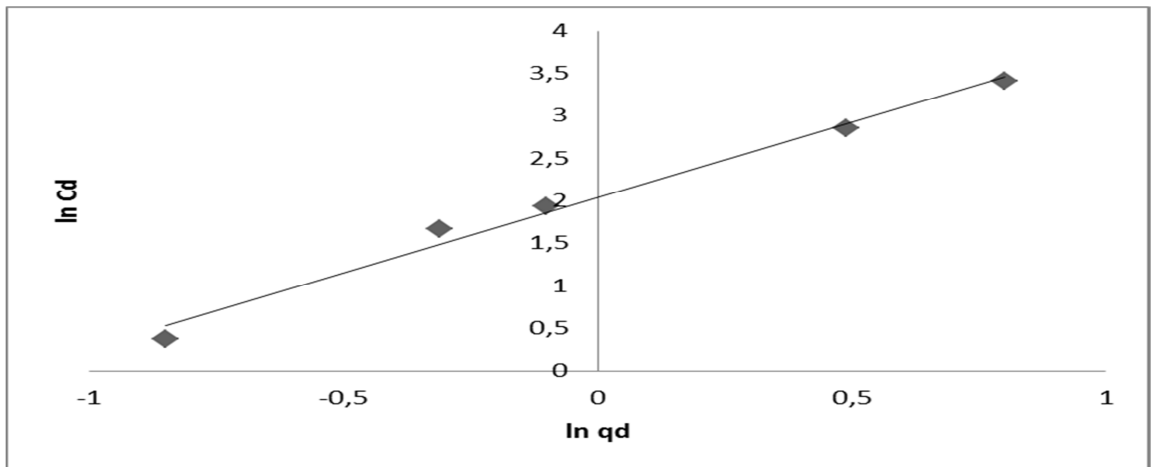
Şekil 5.31, 5.32' de HMK adsorbanının Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu araştırılmış ve her iki modelin karakteristik parametreleri bulunmuştur ( izelge 5.15).

Şekil 5.33 ve 5.34'te IMK adsorbanının Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu araştırılmış ve her iki model için karakteristik parametreler belirlenmiştir (Çizelde 5.16).

Şekil 5.35 ve 5.36'da HMP adsorbanının Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu araştırılmış ve her iki model için karakteristik parametreler belirlenmiştir (Çizelde 5.17).



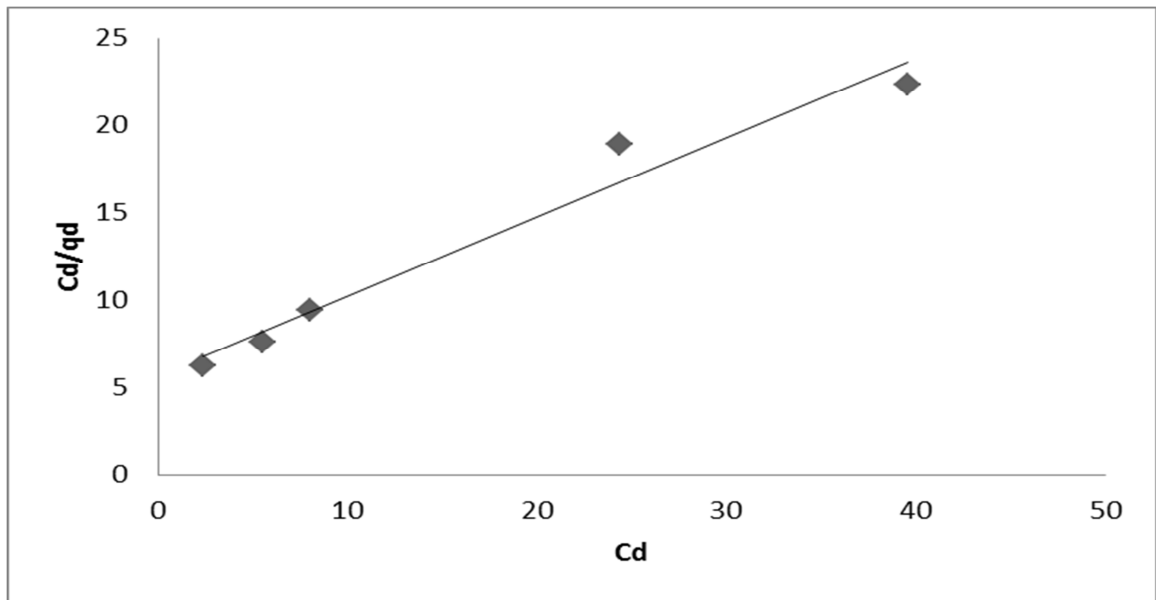
Şekil 5.31: HMK için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli



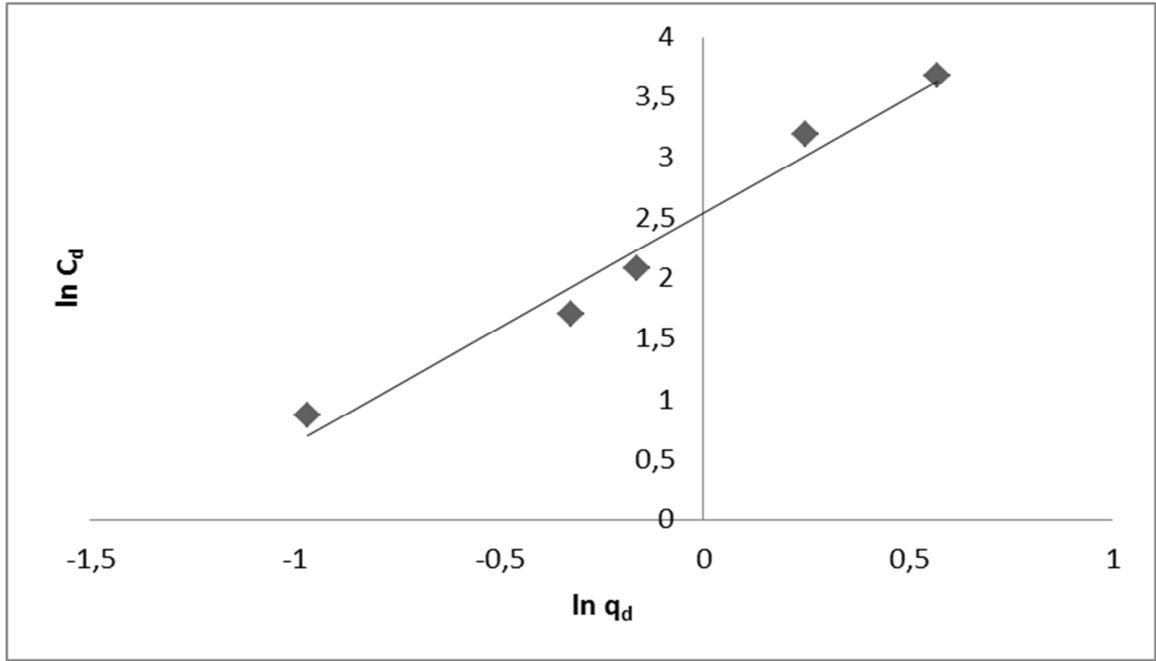
Şekil 5.32: HMK için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 5.15: HMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir Modeli	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	3,19	0,67	0,913
Freundlich Modeli	K_F ($\text{mg}^n\text{g}^{-1}\text{L}^n$)	n	R^2
	7,7	0,563	0,987



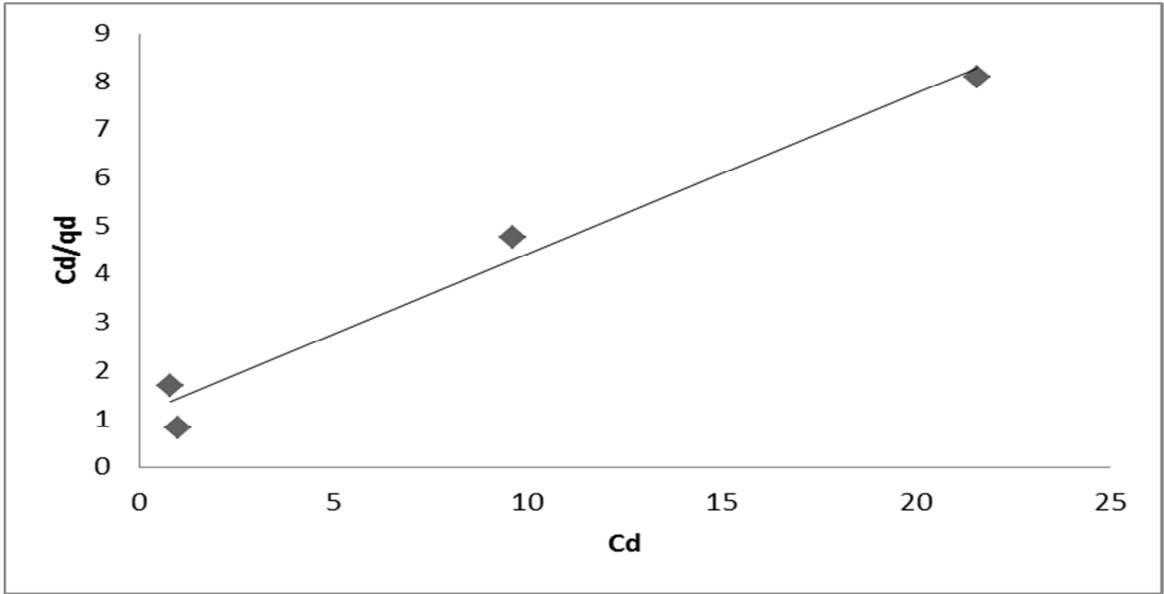
Şekil 5.33: IMK için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli



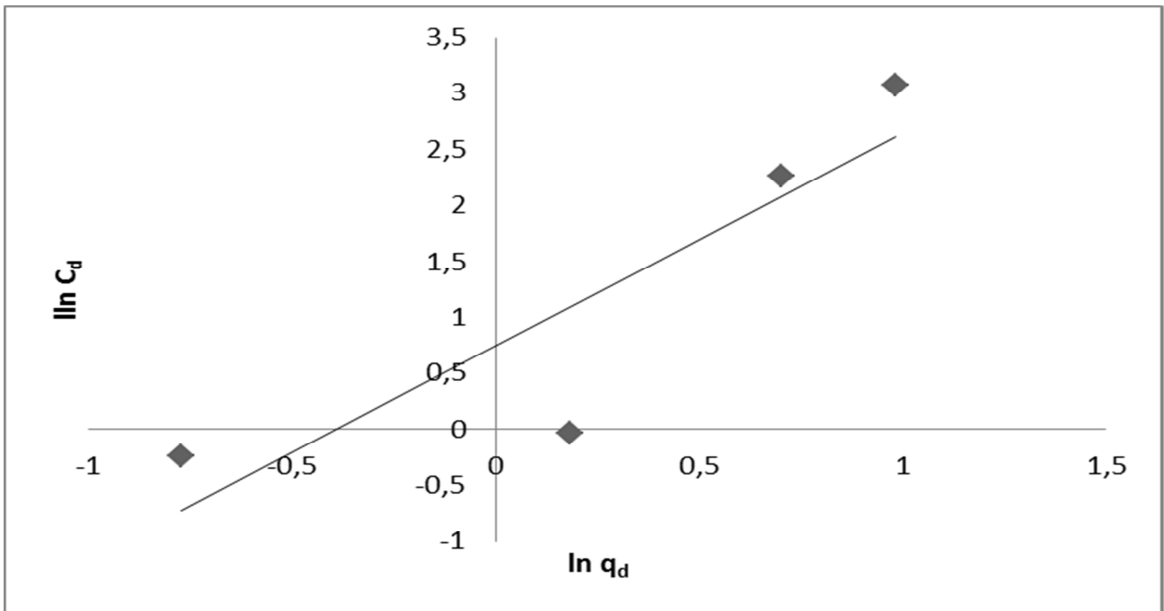
Şekil 5.34: IMK için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 5.16: IMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir Modeli	q_m (mg.g ⁻¹)	b (L.g ⁻¹)	R^2
	2,21	0,079	0,965
Freundlich Modeli	K_F (mg ⁿ .g ⁻¹ .L ⁿ)	n	R^2
	12,77	0,525	0,974



Şekil 5.35: HMP için Langmuir adsorpsiyon izotermi modeli



Şekil 5.36: HMP için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 5.17: HMP üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	b (L.g⁻¹)	R^2
	3,01	0,302	0,977
Freundlich Modeli	K_F (mgⁿ.g⁻¹.Lⁿ)	n	R^2
	2,10	0,526	0,787

İzotermeler için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; HMK ve IMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun her iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu görülmüştür. HMP üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich izotermine uymadığı halde Langmuir izotermine uymaktadır.

Karnitz Jr et al. (2007), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi için kimyasal olarak modifiye edilmiş şeker kamışı kabuğunu kullanmışlardır. Adsorbantın karboksilik asit ve amin gruplarını artırmak amacı ile suksinik asit ve poliaminlerle modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum pH değerlerini Cu(II) iyonları için 5,5-6,0; Cd(II) iyonları için 6,5-7,5 ve Pb(II) iyonları için 5,0-6,0 olarak belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiş kullanılan modifikasyonlar arasında en yüksek q_{max} değerleri Cu(II) iyonları için 139 mg/g; Cd(II) iyonları için 312 mg/g ve Pb(II) iyonları için 313 mg/g olarak saptanmıştır.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu araştırma şeker endüstrisi atıkları olan küspe ve pülpün sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmasındaki etkinliğini araştırmak için yapılmıştır. Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemi özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yönteminin dezavantajı ise, pahalı adsorbanların kullanılmasıyla maliyetlerin artmasından kaynaklanır. Bu nedenle arıtım işlemlerinde, adsorpsiyon veriminin artırılması ve sistemin maliyetinin düşürülmesi amaçlanmalıdır. Ayrıca pahalı yapay adsorbanlar yerine doğada kolaylıkla bulunabilen ve geri kazanımı mümkün olan adsorbanların kullanılması proses ekonomisinde önemli katkı sağlayacaktır. Bu çalışmada, çevreye ve insan sağlığına son derece zararlı olan Cr(VI)'nın şeker endüstrisi atıkları olan pülp ve küspe üzerinde adsorpsiyonu araştırılmış ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etki eden parametreler belirlenmiştir.

Değişik adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda adsorban dozunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç adsorban dozunun artmasıyla adsorban yüzey alanının yani maddenin tutunacağı yüzey alanının artmasına bağlı olabilir. Aynı adsorban dozları göze alındığında, 25 mg/L Cr(VI) başlangıç derişimi için; adsorpsiyon sıralaması HMP>doğal pülp>HMK>IMK>doğal küspe şeklinde gerçekleşmiştir.

Başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin araştırıldığı deneyler sonucunda ilgili çizelge ve şekiller incelendiğinde doğal ve modifiye adsorbanlar için başlangıç Cr(VI) derişimi arttıkça, birim adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı artmasına rağmen, Cr(VI)'nın adsorpsiyon verimliliği azalmıştır. Bunun sebebi başlangıç Cr(VI) iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doyuma ulaşmasıdır.

Nuhođlu ve Malkoç (2007), tarafından yapılan çalıřmada, Cr(VI) gideriminde palamut meřesi atıđı kullanılmıř ve bařlangıç deriřiminin artmasıyla, arıtma verimi dūřerken birim adsorban bařına adsorplanan Cr(VI) deriřiminin arttıđı gōrūlmūřtur.

Çeřitli pH deđerlerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi için, izelge 5.5 ve Őekil 5.8 ve 5.9 incelendiđinde pūlp için yapılan deneylerde adsorpsiyonun pH 1’de (% 96.59) ve kūspe için yapılan deneylerde adsorpsiyonun pH 3’te (% 96.40) maksimum olduđu saptanmıřtır. Őeker pancarı kūspesinin Cr(VI) adsorplama yūzdesinin dūřuk pH deđerlerinde daha yūksek olduđu ve artan pH deđerleriyle adsorpsiyon yūzdesinin azalma gōsterdiđi saptanmıřtır (Őekil 5.8). Benzer Őekilde Őeker pancarı pūlpū içinde en yūksek adsorpsiyon yūzdesi dūřuk pH deđerlerinde elde edilmiř, pH deđerlerinin artmasıyla adsorpsiyon yūzdesinde çok fazla deđerim olmadıđı gōzlenmemiřtir (Őekil 5.9).

Nuhođlu ve Malkoç (2007), tarafından yapılan çalışmada, krom gideriminde palamut meşesi atığı kullanılmış ve en yūksek giderimin pH 2’ de olduğu gōzlenmiřtir (Berkan, 2010).

Akyūz ve Veli (2005) tarafından yapılan çalışmada, ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan dūřuk maliyetli adsorbanlar incelenmiş ve bu çalışmalarda sıcaklık ve pH’nın etkisi araştırılmış ve optimum verimin pH 2’de elde edildiği belirlenmiştir. (Berkan, 2010)

Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmak ũzere yapılan deney sonuçları incelendiğinde, tūm adsorbanlar için adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıa arttığı gōzlenmiřtir (izelge 5.6). Çizelge 5.7’deki termodinamik parametreler incelendiğinde ise her iki adsorban için de bulunan ΔH^0 ’ın pozitif değer tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu gōstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, kūspe ve pūlp ũzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunu desteklediğini gōsterir (Unuabonah et al.,2008). Her iki adsorban için farklı sıcaklıklarda elde edilen pozitif ΔG^0 değerleri ise, tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini adsorpsiyonda bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gōsterir. Kısaca bu durum bu adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonunda daha yūksek sıcaklıklarda daha iyi performans gōstereceđini açıklamakta ve adsorpsiyon prosesinde

enerji engellerinin olduğuna işaret etmektedir (Unuabonah et al., 2008). ΔS^0 'ın pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

Berkan (2010), tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Cr(III) giderimi incelenmiş ve pozitif ΔG^0 değerlerinin bulunması tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini, pozitif ΔH^0 değerlerinin bulunması ise tepkimenin endotermik olduğunu göstermiştir. Pozitif ΔS^0 değerleri düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

Kaya (2011), tarafından yapılan çalışmada ise sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni(II) giderimi incelenmiş ve ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, İzoterm için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında, küspe üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu; pülp üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Freundlich sabiti n değerinin birden büyük olması istenen bir adsorpsiyona işaret eder ve n'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Langmuir sabiti q_m , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki adsorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti b ise, Cr(VI) iyonlarıyla adsorban arasındaki bağın gücünü gösterir.

Arffaoui et al. (2007), tarafından aktifleştirilmiş kil ve krom iyonu adsorpsiyonunun modellenmesi incelenmiş ve Freundlich izoterminin deneysel verilere Langmuir izoterminden daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Berkan, 2010).

Kinetik çalışma sonucunda regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her iki adsorban da yalancı ikinci derece kinetiğine daha uygundur. Her iki adsorbanın hız sabiti karşılaştırıldığında en yüksek k hız sabiti pülp için bulunmuştur (Çizelge 5.12).

Modifikasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler aynı koşullarda doğal pülp ve küspe için yapılan adsorpsiyon verileriyle karşılaştırıldığında; küspe için

hidroklorik asit ve ısı ile yapılan modifikasyonların Cr(VI) giderimini belirgin bir şekilde artırdığı, pülp için ise hidroklorik asit aktivasyonunun Cr(VI) giderimini artırdığı saptanmıştır.

İzoterm için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; HMK ve IMK üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun her iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu görülmüştür. HMP üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich izotermine uymadığı halde Langmuir izotermine uymaktadır.

Sonuç olarak Eskişehir Şeker Fabrikasından temin edilen pülp ve küspe Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliği göstermekte, hidroklorik asit ve ısıyla aktive edilmesini takiben bu özelliği daha da artırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abder-Nasser, A., El-Hendawy, A., Samra, S.E., Girgis, B.S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces*,180:209-221,
- Acar, F.N., Malkoc, E., 2004, The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis*. *Bioresource Technology*, 94:13-15.
- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2001, Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose, *Journal of Colloid and Interface Science* 43:81-83.
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S., 2005, Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus Indica* seeds, *Bioresource Technology*, 97:949-956.
- Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Örnek, A., Özacar, M., Şengil İ.A., 2007, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium ana kinetic studies, *Biochemical Engineering Journal* 37:192-200
- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., 2002, Biosorption of chromium(VI) ions by motiwal B30H resign immobilized activated sludge in a packed bed: comparasion with granular activated carbon, *Process Brachem.*, 38:175-186.
- Aksu, Z., İşoğlu, İ.A., 2005, Removal of Copper(II) ions from aqueous solution biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*,40:3031-3044.
- Aksu, Z., Dönmez, G., 2006, Binary Biosorption of Cadmium(II) and Nickel(II) onto Dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion Effect on Mono-component Isotherm Parameters, *Process Biochemistry*, 41:860-868.
- Alloway, B.J., 1995, Heavy metals in soils, Second Edition, Blackie Academic & Professional, Chapman and Hall, UK, 366 s.
- Ali, A.A., Bisthawi, R., 1997 Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69:27-34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Altundoğan, H.S., Bahar, N., Müjde, B., Tümen, F., 2007, The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, *Journal of Hazardous Materials* 144 :255-264.
- Andriá-Cerezo, D., M., Llobat-Estellés, M., Maurî-Aucejo, A., R., 199 Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 51, 531-536.
- Aoyama, M., Tsuda, M., Cho, N. S., Dio, S., 2000, Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by Conifer Leaves, *Wood Science and Technology*, 34:55-63.
- Arica, M.Y., Tüzün, I., Yalçın, E., Ince, Ö., Bayramoğlu, G., 2005, Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparation for biosorption of Cr(VI) ions, *Process Biochemistry*, 40:2351-2358
- Argun, M.E., Dursun, S., Özdemir, C., Karatas, M., 2006, Heavy metal adsorption modified oak sawdust, *Thermodynamics and Kinetics. Journal of Hazardous Materials* 141: 77-85.
- Bai, S.R., Abraham, T.E., 2001, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*”, *Bioresource Technology*, 79:73-81.
- Bai, S.R., Abraham, T.E., 2003, Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass, *Bioresource Technology*, 87:17-26.
- Baird, C., 1995, *Environmental Chemistry*. W.H. Freeman and Company, New York.
- Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş., Önal, S., 2006, Comparative studies on the adsorptions of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technol.*, 98:661-665.
- Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes The case of chromium(VI) and cadmium(II), *Journal of Hazardous Materials*, B95:275-290.
- Berkan, P., 2010, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Cr(III)'ün giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 90s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2005, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder, Dye and Pigments, 65:51-59.
- Bradl, H.B., 2005 "Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation, Elsevier Academic Press, USA, 269s.
- Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S., Graham, E., 2000, Evaluation of the Capacity of Peanut Hull Pellets for Heavy Metals in Solution, Advances in Environmental Research, 4:19-29.
- Bulut, Y., Baysal, Z., 2006, Removal of Pb(II) from Wastewater using Wheat Bran, Journal of Environmental Management, 78:107-113.
- Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., 2000, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, Water Research, 34(11):2955-2962.
- Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2004, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, Journal of Colloid and Interface Science, 271:284-295.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlinska, E., Pszonicki, L., 2005, Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta, 66:1345-1349.
- Dakiky, M., Khamis, M.A., Mer'eb, M.M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in Environmental Research. 6:533-540.
- Daniels, F., Alberty, R.A., 1972, Physical Chemistry, 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, USA, 513 s.
- Demirbaş, E., Kobyay, M., Öncel, S., Şencan, S., 2002, Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, Bioresource Technology, 84:291-293.
- Deng, S., Bai, R., 2004, Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. Water Research, 38, (9):2424-2432.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., 2007, Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, J. Hazard. Mater. 143:220–225.
- Di Natale, F., Lancia, A., Molina, A., Musmarra, D., 2006, Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, Journal of Hazardous Materials, 127:120-128.
- Dinçtürk, A.E., 2007, Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Dubey, S., P., Gopal, K., 2006, Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study, Journal of Hazardous Materials, 145(3):465–470.
- Dursun, A.Y., 2006, A Comparative Study on Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biosorption of Cooper(II) and Lead(II) Ions onto Pretreated *Aspergillus niger*, Biochemical Engineering Journal, 28:187-195.
- Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., 2004, Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.
- Gül, R., 2001, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 75:53- 58.
- Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q., 2001, Adsorption kinetic for the removal of chromium (VI) from used tyres and sawdust. Chemical Engineering Journal. 84:95-105.
- Hammeed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008a, batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, Journal of Hazardous Materials, 15481-(3):237-244.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998a, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Process Safety and Environmental Protection, 76(2):115-124.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998b, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical engineering Journal, 70(2):115-124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ho, Y.S., Huang, C.T., Huang, H.W., 2002, Equilibrium Sorption Isotherms for Metal Ions on Tree Fern, *Process Biochemistry*, 37:1421-1430.
- Ho, Y.S., 2003, Removal of Copper Ions from Aqueous Solution by Tree Fern, *Water Research*, 37:2323-2330.
- Ho, Y.S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):103-111.
- Hossain, M.A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., 2005, Optimization of Parameters for Cr(VI) Adsorption on Used Black Tea Leaves, *Adsorption*, 11:561-568.
- Hsu, L.C., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Lin, C.F., Chen, J.H., 2006, The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH), *Journal of Hazardous Materials*, 142:242-249
- Jianguo, C., Aimin, L., Hongyan, S., Zhenghao, F., Chao, L., Quanxing, Z., 2005, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups, *Chemosphere*, 61:502-509.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2005, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere*, 60:1009-1017.
- Kantar, C., Honeyman, B.D., 2006, Citric Acid Enhanced Remediation of Soils Contaminated with Uranium by Soil Flushing and Soil Washing, *Journal of Environmental Engineering*, 132 (2): 247-255.
- Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S., 2003, Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite, *Water Research*, 37:224-232.
- Karnitz Jr.O., Gurgel, L.V.A., de Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., Gil, R.P.F., Gil L.F., 2007, Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Chemically Modified Sugarcane Bagasse, *Bioresource Technology*, 98:1291-1297
- Karthiyekan, T., Rajgepal, S., Miranda, L., R., 2005, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, B124, 192-199.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kaya, R.H., 2011, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni(II)'nin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 67s.
- Keller, J., Staudt, R., 2005, Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms, Springer Science & Business Media, 422 s.
- Kelter, P.B., Grundman, J., Hage, D.D., Carr, J.D., Castro-Acuna, C.M., 1997, A discussion of water pollution in the United States and Mexico; with High School Laboratory Activities for the analysis of lead, atrazine, and nitrate. Journal of Chemical Education, 74:1413-1421.
- Keskinler B., İpekoğlu B., Danış Ü., Acar F., Özbay O., 1994, Hava Kirliliğinin Erzurumda Tarihi Yapılara Etkisi, Doğa-Tr. J. Of Eng. And Env. Sci., 18:168-174.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochemistry, 39(2):179-183.
- Korngold, E., Belayev, N., Aranov, L., 2003. Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. Separation and Purification Technology, 33:179-187.
- Kumar, P.A., Ray, M., Chakraborty, S., 2007, Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, Journal of Hazardous Materials 143:24-32.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., 2005, Türkiye'de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması, Yeksem 2005, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, 19-21 Ekim 2005, 32-38, Mersin.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Uslu, A.S., 2006, Mersin ÇİMSA Çimento Sanayi Elektrofiltre Çıkış Tozları Kullanılarak Cu(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu V, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, 11-12 Mayıs 2006.
- Lakatos, J., Brown, S.D., Snape, C.E., 2002, Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. Fuel, 81:691-698.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24(4):1-139.
- Liang, P., Shi, T., Lu., H., Jiang, Z., Hu, B., 2003, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1709-1714.
- Low, K.S., Lee, C.K., Ng, A.Y., 1998, Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls. *Biosource Technology*, 68:205-208.
- Mall, I.D., Sirivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005, Removal of Congo red from aqueous solution by baggase fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61:492-501.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y., 2006, Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*.
- Melo, J.S., D'Souza, S.F. 2004, Removal of chromium by mucilaginous seeds of *ocimum basilicum*. *Bioresource Technology*. 92:151-155.
- Mohan, D., Pittman, Jr.C.U., Steele, P.H., 2006, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin-a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297:489-504.
- Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N., 2003, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chlorid. *Chemical Engineering Science*, 60:3049-3059.
- Moral, E., 2006, Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı- Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Motomizu, S., Jitmance, K., Oshima, M., 2003, On-line collection/concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase(STSP) column resin reactors. Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI). *Analytica Chimica Acta*, 499:149-155.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2005, Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl₂ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste, *Chemosphere*, 60:1616-1623.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Dogan, M., 2000, Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. *Talanta*, 52:1041-1046.
- Narin, İ., Sürme, Y., Soylak, M., Dogan, M., 2006, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin. *Journal of Hazardous Materials*. 136 (3): 579-584.
- Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W.S., 1992, *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers INC., Michigan, USA, 348 s.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der Meeren P., Vestraete W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
- Oliveira E.A., Montanher S.F., Andrade, A.D., Nobrega, J.A., Rollemberg, M.C., 2005, Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochem.* 40:3485–3490.
- Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006, Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, B129:244-252.
- Özdemir, G., Öztürk, T., Ceylan, N., İşler, R., Coşar, T., 2003, Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge, *Bioresource Technology* 90:71-74.
- Özdemir, G., Ceyhan, N., Öztürk, T., Akırmak, F., Coşar, T., 2004, Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea sp.* TEM18, *Chemical Engineering Journal*, 102:249-253.
- Özer, A., Ozer, D., Ekiz, H.İ., 2004, The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on *Cladophore crispata*, *Adsorption*, 10:317-326.
- Özer, A., Ozer, D., Ozer, A., 2004, “The Adsorption of Copper(II) Ions on to Dehydrated Wheat Bran(DWB): Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters”, *Process Biochemistry*, 39:2183-2191.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özkan T., 2003, Düşük maliyetli adsorbanlarla atıksulardan Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Özmert S., 2005, Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Özsoy, H.D., Kumbur, H., 2006, Adsorption of Cu(II) Ions on Cotton Boll, Journal of Hazardous Materials, B136:911-916.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., 1995, Genel Kimya, Uyar, T. (çeviri editörü), 6.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s.842-843.
- Rawajfih Z., Nsour N., 2008, Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass, J. Chem. Thermodyn. 40:846-851.
- Rajeshwarisivaraj, S.S., Senthilkumr, P., Subburam, V., 2001, Carbon from CassavaPeel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions, Bioresource Technology, 80:233-235.
- Raji, C., Anirudhan, T., S., 1998, Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust Kinetics and Thermodynamics, Water Research, 32:3772-3780.
- Ricordel S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G., 2001, Heavy Metals Removal by Adsorption onto Peanut Husks Carbon: Characterization, Kinetic Study and Modeling, Separation and Purification Technology, 24:389-401.
- Rojas, G., Silva, J., Flores, J., A., Rodriguez, A., Ly, M., Maldonado, H., 2004, Adsorption of chromium onto-cros-linked chitosan, Separation and Purification Technology, 44:31- 36.
- Ruotolo, L.A.M., Gubulin, J.C., 2004, Chromium(VI) reduction using conducting polymer films. Reactive & Functional Polymers, 62:141-145.
- Samdani, S., Attar, S. J., Kadam, C., Baral, S.S., 2008, Treatment of Cr(VI) contaminated wastewater using biosorbent, Hydrilla Verticillata, International J. of Engg. Research & Indu. Appls. (IJERIA), ISSN 0974-1518, Vol.1, No. IV (2~8): 271-282.
- Sarin, V., Pant, K.K., 2006, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, Bioresource Technology 97:15–20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z., Klasnja, M., 2007, Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater by Wood Sawdust, *Bioresource Technology*, 98:402-109.
- Selvaraj, K., Manonmani, S., Pattabhi, S., 2004, Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresource Technology*. 89: 207-211.
- Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution By Adsorption onto Activated Carbon, *Bioresource Technology*, 80:87-89.
- Şencan S., 2001, Düşük maliyetli adsorbanlar ile Nikel iyonu Giderimi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.
- Sengül, F., Küçükgül, E.Y., 1997, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4.Baskı, D.E.Ü. Müh. Fak. Yayınları, No:153, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., Najafi, B., 2006, Sorption of Cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics, *Colloid and surfaces*, 287: 182-190.
- Standart methods for the examination of water and waste water, 1985, 16th Edition, APHA, AWWA, WPCF.
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T.D., 2003, Chromium species behaviour in the activated sludge process. *Chemosphere*, 52:1059-1067.
- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley & Sons Inc. 428 s.
- Tan, W.T., Ooi, S.T., Lee, C.K., 1993, Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres, *Environ. Technol.* 14:277-282.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3):337-346

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tamago, F.G., Turiel, E., Martin-Esteban, A., 2006. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends. *Journal of Chromatography A*.
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K., 2005, Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*, 23:185-192.
- Treybal, R.E., 1980, *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784 s.
- Tünay O., Kabdaşlı I., 1996, *Fiziksel Kimya*, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., 2002, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresource Technology*, 85:155-158.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., Ofomaja, A. E., 2007, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay, *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng. Aspects*, 292:202-211.
- Valix, M., Cheung, W.H., Zhang, K., 2005, Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, B135:395-405.
- Venugopal, V., Mohanty, K., 2011, Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies *Chemical Engineering Journal* 174:151– 158.
- Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J.K., 2005, Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*.
- Wase, J., Forster, C., 1997, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor & Francis Ltd., UK, 238s.
- Yan, G.T., Viraraghavan, T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *mucor rouxii*, *Water Research*, 37(18):4486-4496.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37:948-952.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Xieng, S., 2002. Speciation of chromium(III) and chromium(VI) by in situ separation sequential determination with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *analytica Chimica Acta*, 471, 121-126.